

PACS numbers: 07.79.Fc, 68.37.Hk, 68.37.Uv, 81.07.Bc, 81.16.Rf, 81.16.Ta, 82.50.Hr

## Ефективне осадження наноструктур на поверхні волоконної наноголки

Л. С. Волковинська, В. І. Григоруk, В. М. Огенко\*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна*

*\*Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. Вернадського НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 42,  
03142 Київ, Україна*

Досліджено процеси взаємодії ближнього оптичного поля, створеного на вістрі волоконної наноголки, з речовинами  $\text{SnCl}_4$  та  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ; проаналізовано нанорозмірні структури та тонкі плівки на поверхні голки. Досліджено характеристики ближнього оптичного поля на поверхні волоконної наноголки. Розроблено експериментальну установку, яка дозволяє керувати широким набором параметрів. Одержані результати в майбутньому дозволять вирощувати наноструктурні матеріали із заданими параметрами.

The interaction of optical near field, which exists on the fibre nanoneedle point, with  $\text{SnCl}_4$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  is investigated. The analysis of obtained nanostructures and thin films on the fibre needle surface is performed. The parameters of optical near field on the needle surface are investigated. Experimental installation is designed to control a wide range of parameters. In the future, obtained results can be used for synthesis of nanostructures with predetermined parameters.

Исследованы процессы взаимодействия ближнего оптического поля, существующего на острие волоконной наноиглы, с веществами  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ; проведен анализ наноразмерных структур и тонких пленок на поверхности иглы. Исследованы характеристики ближнего оптического поля на поверхности волоконной наноиглы. Разработана экспериментальная установка, которая дает возможность контролировать широкий набор параметров. Полученные результаты в будущем могут быть использованы для синтеза наноструктурных материалов с заданными параметрами.

**Ключові слова:** волоконна наноголка, ближнє оптичне поле, фотодисоціація, наноструктури.

(Отримано 22 листопада 2007 р.)

## 1. ВСТУП

Методи та інструменти нанооптики є актуальними і широкоживаними в розвитку сучасних нанотехнологій. Вони широко використовуються при вирощуванні нанорозмірних структур, модифікації поверхні, при дослідженні характеристик наносистем в оптичному ближньопольовому мікроскопі, в нанохемії та медицині, надцільовому записі інформації, оптичних комунікаційних системах та фотонних схемах [1, 2, 3].

Одним з основних елементів нанооптичних технологій є оптичне волокно, а саме, загострені до нанорозмірів волоконні наноголки. Наноголка найчастіше виступає як джерело ближнього оптичного поля, однією з основних переваг якого є можливість спостерігати і вирощувати структури нанорозмірів [4], що до недавнього часу було неможливим за рахунок дифракційного обмеження [5]. Інша особливість ближнього оптичного поля проявляється при його дії на хемічні речовини. Було показано, що процес фотодисоціації молекул хемічних речовин при хемічному осадженні з газової фази може відбуватись при нерезонансних умовах, а саме: енергія кванта випромінювання лазера може бути менша за енергію дисоціації молекули і смуга вбирання речовини не обов'язково повинна співпадати з робочою довжиною хвилі випромінювання лазера [6]. В результаті на підкладці були вирощені металічні квантові точки [6]. Ця метода синтезу наноструктур є перспективною, так як дозволяє працювати з оптично неактивними матеріалами і в широкому діапазоні хвиль [7].

Метою даної роботи є використання вищенаведених властивостей ближнього оптичного поля, створеного на вістрі волоконної наноголки, для контрольованої синтезу наноструктур на поверхні самої голки і дослідження характеристик поширення оптичного випромінювання в звуженому оптичному волокні.

## 2. ПОСТАНОВКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальні дослідження проводяться в таких напрямках:

- технологія виготовлення волоконних наноголок — джерел ближнього оптичного поля;
- розроблення і модифікація експериментальної устави в залежності від типу хемічної речовини і зовнішніх умов;
- дослідження взаємодії ближнього оптичного поля з парами ріжних хемічних речовин;
- синтезу нанорозмірних структур;
- дослідження поширення лазерного випромінювання в загост-

рених до нанорозмірів оптичних волокнах;

— дослідження розміру, хемічного складу одержаних наноструктур і їхнього розподілу осадження вздовж волоконної голки за допомогою сканівного електронного мікроскопа та енергодисперсійного Рентгенового спектрофотометра.

Експеримент: в газову фазу речовини заводиться загострене оптичне волокно, в якому поширюється лазерне випромінювання. Результатом фотохімічної реакції є фотодисоціація молекул речовини та осадження розвалених компонентів на поверхні волоконної голки. Розміри і хемічний склад одержаних структур проводиться за допомогою сканівного електронного мікроскопа (СЕМ) та дисперсійної рентгеноспектроскопічної аналізи.

Експериментальну уставу показано на рис. 1. Вона складається з кварцового реактора, де власне відбуваються фотохімічні процеси фотодисоціації і абсорбції молекул речовини, системи відсмокування реактора до високого вакууму ( $p = 10^{-6}$  мм жс.ст.) на базі ВУП-5М, системи напускання речовини до робочого об'єму та лазера. Така система дозволяє забезпечити необхідну чистоту експерименту, можливість варіювання зовнішніх параметрів, таких як те-

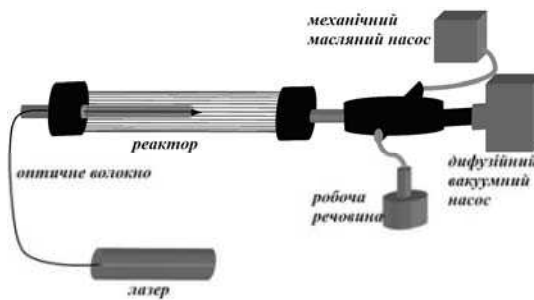


Рис. 1. Блок-схема експериментальної устави.

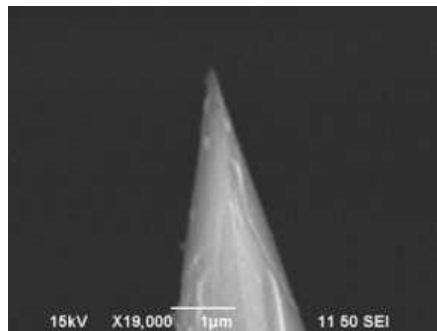


Рис. 2. Волоконна наноголка.

мпература та тиск, а також можливість герметичного і точного введення волоконної наноголки в реактор. В даній роботі досліджувались дві речовини:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  та  $\text{SnCl}_4$ . Джерелом світла виступав напівпровідниковий лазер ( $\lambda = 655$  нм) потужністю 1 мВт. Тиск парів в робочому об'ємі дорівнював тиску насичених парів даної речовини. Експеримент відбувався при кімнатній температурі.

Волоконна наноголка була виготовлена з металізованого багатомодового оптичного волокна методом хемічного вищавлення у водневому розчині (40%) плавикової кислоти [8]. Формування конусу відбувалось без зняття мідного покриття, ніби у трубці, що забезпечувало конвекційні потоки кислоти у трубці і дозволяло одержувати наноголки з гладкою поверхнею та достатньо великими конусними кутами. Більші конусні кути забезпечують кращу пропускну здатність, а використання методи хемічного вищавлення дозволяє довести серцевину волокна до самого вістря голки. В результаті були одержані волоконні голки.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 3.1. Осадженьня кремнійових наноструктур із газової фази $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$

Вихідні параметри: робоча речовина —  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , час осадження  $t = 10$  хв., енергія  $E(\text{Si}-\text{O}) = 4,7$  еВ,  $E_{hv} = 1,89$  еВ. На поверхні волоконної голки були одержані структури розміром 100–300 нм (рис. 3). Так як спектр реєструється лише з площі  $1 \text{ мкм}^2$  неможливо чітко визначити елементний склад одержаних структур, але по кількісним даним можна стверджувати, що осаджені структури є чистим кремнієм. Для можливості дослідження кварцових голок в сканівному електронному мікроскопі вони покриваються тонким шаром вуглецю (порядку декількох нанометрів), внаслідок цього в елемен-

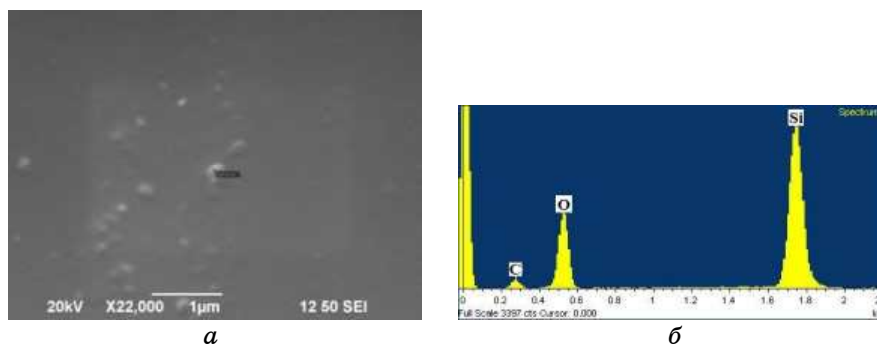
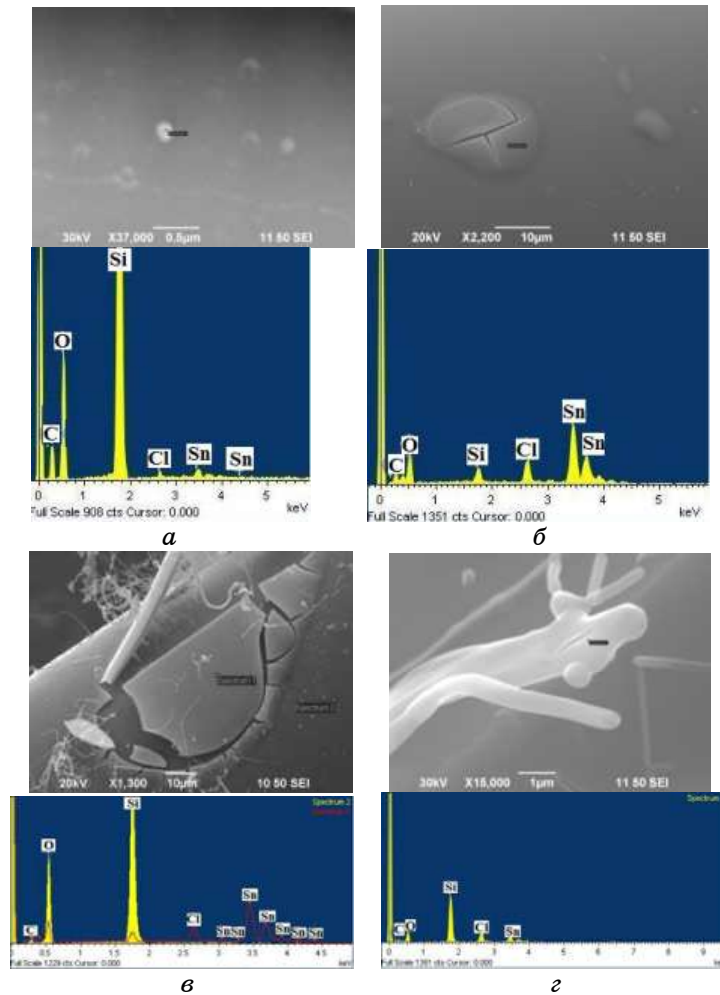


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні волоконної голки з осадженими кремнійовими структурами (а) та хемічна аналіза одержаних структур (б).

тній аналізі поверхні голки присутній вуглець (рис. 3, б).

### 3.2. Осадження наноструктур Sn із газової фази SnCl<sub>4</sub>

Вихідні параметри: робоча речовина — SnCl<sub>4</sub>, час осадження  $t = 3$  хв., енергія  $E(\text{Sn-Cl}) = 3,35$  еВ,  $E_{h\nu} = 1,89$  еВ. Хоча енергія фотона



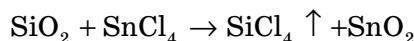
**Рис. 4.** *a* — СЕМ-зображення поверхні волоконної голки з осадженими структурами Sn і хемічна аналіза одержаних структур; *б* — СЕМ-зображення поверхні волоконної голки з плівками Sn і хемічна аналіза одержаних плівок; *в* — СЕМ-зображення поверхні волоконної голки з розтріскуваними плівками Sn і хемічна аналіза поверхні; *г* — СЕМ-зображення волокна і його хемічна аналіза.

лазерного випромінювання помітно менша за енергію розриву зв'язку Sn–Cl, але дисоціація молекули відбувається за рахунок сильної неоднорідності ближнього оптичного поля. В результаті на поверхні голки були одержані точки чистої металічної цини, розміром 100–250 нм (рис. 4, а).

При більш тривалій дії ближнього поля на пари SnCl<sub>4</sub> на поверхні голки були одержані плівки Sn острівкового характеру (рис. 4, б), які були зруйновані кремнієвими волокнами (рис. 4 в, з).

#### 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Дія ближнього поля може відбуватись не лише на молекулах SnCl<sub>4</sub> в газовій фазі, але й на тих, які встигли адсорбуватися на поверхні голки. Тому можуть проходити багатоступінчаті процеси дисоціації. Якщо в газовій фазі відбувається реакція SnCl<sub>4</sub> → SnCl<sub>2</sub> + 2Cl і далі SnCl<sub>2</sub> → Sn + 2Cl, то в той же час на поверхні відбувається взаємодія SiO<sub>2</sub> з SnCl<sub>4</sub>, що в кінцевому результаті дає:



Тому є можливим процес утворення складної плівки: SnO<sub>2</sub> і Sn.

ТАБЛИЦЯ 1. Кількісна поелементна аналіза плівки (рис. 4, в).

Елемент	ваг. %	ат. %
	Spectrum1/Spectrum2	Spectrum1/Spectrum2
C K	9,54/8,55	19,72/12,83
O K	40,40/58,83	62,68/66,25
Si K	2,65/32,62	2,35/20,93
Cl K	4,82/	3,37/
Sn L	40,69/	8,51/
N K	1,90/	3,36/
разом	100,00	

ТАБЛИЦЯ 2. Кількісна поелементна аналіза волокон (рис. 4, з).

Елемент	ваг. %	ат. %
C K	19,57	32,43
O K	35,27	43,88
Si K	24,47	17,35
Cl K	7,30	4,10
Sn L	13,39	2,25
разом	100,00	

Беручи до уваги кількісні характеристики наявності хемічних елементів на досліджуваній області (табл. 1) можна побачити досить великі значення кисню, але реєструючи карту розподілу хемічних елементів на цій області можна переконатись, що наявність кисню в спектрах самих плівок є дуже малою. Тому можна припустити, що під дією оптичного поля відбуваються реакції відновлення чистої цини. Великі значення кисню пояснюються обробленням зразків у приладі ВУП, а саме напорошенням провідного матеріялу (в даному випадку, вуглецю) на поверхню голки.

Разом з тим, впливу поля піддаються вже молекулі  $\text{SiCl}_4$ , результатом чого є одержання кремнієвих волокон, які, проникаючи крізь плівки цини, і порушуючи їх, виростають під дією оптичного поля. В спектрі волокон можна помітити невелику кількість хльору, це пояснюється багатоступінчатою реакцією дисоціації молекул  $\text{SiCl}_4$ . Кількісна аналіза представлена в табл. 2.

Кількісний обрахунок описаних реакцій і оцінка величини поля проводиться методами комп'ютерного моделювання.

Для подальших досліджень є доцільним забезпечити вивід з'єднань хльору з робочого об'єму після відділення чистої цини.

Осадження нанорозмірних структур на поверхні волоконної голки при енергії випромінення, меншій за енергію дисоціації молекул, пояснюється сильною локальною неоднорідністю ближнього оптичного поля на вістрі голки та існуванням цього ж поля в області звуження волокна. Відомо, що напруженість електричного поля джерела залежить від радіусу кривизни його поверхні [9]. У волокні, до деякого критичного перерізу, відбувається процес повного внутрішнього відбивання і на його поверхні існує експоненційно затухаюче ближнє поле. Відповідно, на самій поверхні голки напруженість поля буде максимальною, але при потужності використаного в даній роботі лазера напруженість поля на поверхні хвильоводної частини є недостатньою для дисоціації молекуль.

З іншого боку, фокусування світла обмежене дифракційним обмеженням [5]. Подальше звуження світлового каналу можливе при швидкому зменшенні його радіусу у волокні — закритичному каналі. Після переходу через цю границю, хвильові процеси зникають. Енергія електромагнетної хвилі перетворюється в експоненційно затухаюче коливання реактивного типу. Це вже область ближнього поля і всередині, і ззовні голки. При подальшому звуженні концентрація електромагнетного поля, тобто напруженість його електричної компоненти, зростає. Але при цьому звуження волокна має бути швидким, тому що при повільному звуженні ця зростаюча концентрація повністю знівелюється експоненційним згасанням коливань електромагнетного поля вздовж голки. Отже, відбуваються два протилежних процеси: зростання густини енергії з одного боку, що дає можливість «розвалити» молекулу, а з іншого

боку — в закритичній області коливання електромагнетного поля експоненційно затухають.

Осаджені структури знаходяться на поверхні наноголки в області звуження, тому доцільно розглядати коливання ближнього поля за поверхнею голки, в області молекул речовини. У ближнього поля є три електричні компоненти: компонента поля фотонів, яка згасає як  $1/r$ , компонента реактивного поля еванесцентної хвилі —  $1/r^2$  і квазістатична компонента, яка згасає  $\sim 1/r^3$  [9]. В полі фотонів компоненти електричного і магнетного полів синфазні, тому це поле має активний характер і переносить енергію в дальню зону. На самій же поверхні голки ця компонента мінімальна. У поля еванесцентної хвилі компоненти електричного і магнетного полів зміщені на  $\pi/2$ , тому це поле має реактивний характер і не переносить енергію в дальню зону. Енергія еванесцентної хвилі пульсує на поверхні голки в області  $\lambda/2\pi$ . Квазістатична компонента не має свого магнетного поля і також пульсує на поверхні голки в області  $\lambda/2\pi$ .

На поверхні голки напруженість електричного поля квазістатичної компоненти на порядок більша за відповідну компоненту еванесцентної хвилі, і на два порядки більша електричної компоненти поля фотонів [9]. Тому в процесах дисоціації молекул бере участь саме квазістатична компонента. Відповідно, при достатньо швидкому звуженні волоконної голки, квазістатична компонента різко зростає, а експоненційне згасання електромагнетного поля в закритичній області ще не є переважаючим.

## 5. ВИСНОВКИ

Таким чином, використовуючи властивості ближнього оптичного поля, створеного на вістрі волоконної голки, на її поверхні були одержані структури Si та Sn розміром 100–300 нм. Також було досліджено, що при тривалішому часі процесу хемічного осадження з газової фази були одержані плівки Sn, пронизані волокнами кремнію. Одержані результати були якісно пояснені з хемічних міркувань і потребують точного теоретичного підрахунку. Було показано, що в процес дисоціації, який відбувається на поверхні голки, найбільший внесок дає квазістатична компонента ближнього оптичного поля. Розроблена експериментальна устава та одержані результати дозволяють розраховувати, що при варіюванні зовнішніх параметрів системи, таких як тиск газу, температура, тип оптичного волокна, довжина хвилі випромінювання лазера, можна буде чітко задавати параметри вирощених наноструктур.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. Ozbay, *Science*, 13, No. 311: 189 (2006).



2. V. V. Polonski, Y. Yakomoto, J. D. White, M. Kourogі, and M. Ohtsu, *J. Microscopy*, **194**: 545 (1999).
3. B. Hecht, B. Sick, and U. P. Wild, *J. Chemical Physics*, **112**, No. 18: 7761 (2000).
4. Г. С. Жданов, М. Н. Либенсон, Г. А. Марциновский, *УФН*, **168**, № 7: 801 (1998).
5. М. Борн, В. Вольф, *Основы оптики* (Москва: Наука: 1970).
6. T. Kawazoe, Y. Yamomoto, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. Lett.*, **79**: 1184 (2001).
7. T. Kawazoe, K. Kobayashi, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B*, **84**: 247 (2006).
8. D. R. Turner, US Patent No. 4, 469, 554.
9. А. Козанне, Ж. Флере, Г. Мэтр, М. Руссо, *Оптика и связь* (Москва: Мир: 1984).