

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 543.424.2

### ЛОКАЛИЗОВАННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИМЕРАХ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОПЛАЗМОННОЙ МЕТАПОВЕРХНОСТИ

© Е. А. Черных, С. С. Харинцев

*Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18  
E-mail: elenorchernykh@gmail.com*

Под действием света в условиях плазмонного резонанса металлические наночастицы индуцируют тепло в наномасштабе. Этот эффект формирует основу для термоплазмонного зондирования фазовых изменений, происходящих в наноразмерных системах, исследование которых является ключевой задачей в современном материаловедении. Несмотря на очевидную простоту такого подхода, усиленное поглощение света резонансными наноструктурами не гарантирует желаемого оптического нагрева в случаях, когда теплопроводность среды значительно превышает теплопроводность плазмонной наноструктуры. Предлагается подход к созданию управляемого нагрева плазмонных наноструктур путём наноструктурирования поверхности термостата, что демонстрируется с помощью термоплазмонной метаповерхности, представляющей собой массив вокселей TiN:Si — вертикальную систему наноструктур из нитрида титана (TiN) и кремния (Si) на кремниевой подложке. Плазмонные наноструктуры TiN играют роль наноагрегаторов, а варьирование высоты кремниевых теплопроводов позволяет осуществлять управление температурой нагрева вокселей при фиксированном значении интенсивности накачки за счёт контроля локализации тепла. Продемонстрирована возможность зондирования фазовых переходов в наноразмерных системах на примере тонких полимерных плёнок с использованием термоплазмонной метаповерхности и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

*Ключевые слова:* термоплазмоника, плазмонные наноструктуры, нитрид титана, фазовые переходы, наноразмерные полимеры, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.15372/AUT20230111

**Введение.** Наноразмерные материалы, такие как тонкие плёнки и наноструктуры, открывают уникальные технологические возможности благодаря своим свойствам, которые могут значительно отличаться от их соответствующих объёмных аналогов. Линейный размер материалов составляет менее 100 нм и на таких масштабах физические свойства часто зависят от размера (толщины) материала. Например, температура стеклования тонких полимерных плёнок ведёт себя аномальным образом с уменьшением толщины в наномасштабе [1]. Понимание новых свойств является ключевой задачей в материаловедении для эффективного использования наноразмерных материалов в тех или иных функциональных устройствах. До сих пор исследование наноматериалов сопровождается рядом сложностей, которые диктуются малыми размерами образцов, неоднородностью материала, а также инвазивным характером методов исследований, которые могут внести артефакты в материал из-за прямого физического контакта с образцом, а нередко и к его деструкции. Это диктует необходимость разработки эффективных методов изучения функциональных свойств наноразмерных материалов в реальных условиях эксплуатации.

Плазмонные наноструктуры, размер которых меньше длины волны излучения, представляют собой уникальный инструмент для решения вышеупомянутых проблем. Метал-

лические наночастицы, поддерживающие плазмонный резонанс под действием света, формируют основу для приложений плазмонного зондирования в наномасштабе [2]. Это связано с тем, что в условиях плазмонного резонанса происходит усиление электромагнитного поля вблизи поверхности частицы с малой длиной затухания (меньше длины волны возбуждающего света). По этой причине физические процессы могут быть обнаружены с высокой чувствительностью, если они происходят в области усиления поля, что создаёт пространственно-ограниченный объём восприятия. Преимуществом зондирования материалов с использованием плазмонных наноструктур является возможность проведения дистанционных оптических измерений, что исключает инвазивный характер, а также совместимость со многими геометриями исследуемых материалов (наноструктурами и тонкими/толстыми плёнками). Плазмонные наноструктуры выступают в роли сенсоров, зондируя окружающий в непосредственной близости материал. При этом наноструктуры могут иметь тот же размер/длину, что и исследуемые объекты, и это обеспечивает локальную чувствительность и возможность дистанционного зондирования как отдельных нанообъектов, так и отдельных наноразмерных областей материала. В последние годы благодаря прогрессу, достигнутому в технологии микро- и нанопроизводства [3], плазмонное зондирование продемонстрировало свои преимущества в таких областях, как биосенсоры [4], мониторинг окружающей среды [5], контроль безопасности пищевых продуктов [6], диагностика в медицине [7].

Плазмонные наноструктуры могут выступать также в роли наноагрегаторов [8], индуцируя тепло за счёт усиленного поглощения света в условиях плазмонного резонанса. Оптический нагрев металлических наноструктур приводит к нагреву их локального окружения в наномасштабе. Этот эффект может быть использован для создания тепловых сенсоров, позволяющих регистрировать в наноразмерных системах фазовые переходы. Это особенно актуально в случае тонких полимерных плёнок и полимерных наноструктур, которые находят широкое применение в органической фотонике [9] и микрофлюидике на чипе [10]. Аномальное поведение температуры фазовых переходов становится проблемой при разработке устройств, если, например, эти параметры достигают рабочих температур. В связи с этим при разработке тех или иных устройств требуется тщательный контроль температуры фазовых переходов наноразмерных полимеров, что является ключевой задачей в индустрии нанопроизводства. На сегодняшний день существует датчик зондирования температуры стеклования ( $T_g$ ), основанный на концепции плазмонной метаповерхности — массива спроектированных конусов [11]. При нагреве исследуемого образца с помощью продувки аргоном его локальный показатель преломления уменьшается из-за теплового расширения. При стекловании свободный объём полимера резко увеличивается и наблюдается характерный излом в поведении показателя преломления, который позволяет количественно определить  $T_g$ . Однако данный подход требует макроскопического нагрева исследуемого образца, что может привести к потере его уникальной геометрии. Кроме того, данный метод не позволяет исследовать фазовые переходы в полимерных наноструктурах. Другой подход основан на настраиваемом оптическом нагреве упорядоченного массива вокселей TiN:Si, которые представляют вертикальную систему наноструктур из нитрида титана (TiN) и кремния (Si). Первые играют роль наноагрегаторов из-за усиленного оптического поглощения в условиях плазмонного резонанса и локализации тепла внутри кремниевой наноструктуры [12]. Управление температурой оптического нагрева вокселя осуществляется вариацией высоты кремниевой наноструктуры при фиксированном значении интенсивности накачки. При этом комбинационное рассеяние света (КРС) позволяет дистанционно контролировать температуру нагрева и регистрировать температуру стеклования.

Цель данного исследования — разработка оптического метода детектирования температуры фазовых переходов (стеклования/плавления) в наноразмерных полимерных систе-

мах с использованием управляемого субволнового нагрева, создаваемого термоплазменной метаповерхностью.

**Методы и материалы.** Термоплазменная метаповерхность изготавливалась следующим образом. Тонкая плёнка нитрида титана толщиной  $50 \pm 5$  нм синтезировалась на кремниевой подложке c-Si методом реактивного магнетронного распыления в среде  $\text{Ar}/\text{N}_2$  с объёмным соотношением 30 : 70. Воксели  $\text{TiN}:\text{Si}$  в форме параллелепипедов были выгравированы методом фрезерования сфокусированным ионным пучком. Выбор такого тугоплавкого плазмонного материала, как нитрид титана, был обусловлен его устойчивостью к высоким температурам в отличие от благородных металлов [13].

Для зондирования температуры фазовых переходов был выбран полимер полиметилметакрилат (ПММА), функционализированный азохромофорами — Poly-[(methyl methacrylate)-co-(Disperse Red 1 methacrylate)] (ПММА-ДР1). Исходные гранулы полимеров с концентрацией 1 мас. % растворяли в 5 мл хлороформа (аналитически чистый растворитель). Тонкие полимерные плёнки создавались методом центрифугирования при нанесении 0,2 мкл полимера на термоплазмонную метаповерхность. Толщина плёнок определялась методом механической литографии с помощью многорежимного сканирующего зондового микроскопа ПРИМА (компания НТ-МДТ) [14].

Для определения температуры нагрева вокселей использовалась термометрия комбинационного рассеяния света, а именно регистрация смещения линии кремния  $521 \text{ см}^{-1}$ . Спектры КРС в дальнем поле регистрировались на многоцелевом аналитическом приборе НТЕГРА СПЕКТРА (компания НТ-МДТ) в вертикальной конфигурации. При проведении измерений использовался объектив 100-кратного увеличения с числовой апертурой 0,9 и выходной щелью 100 мкм. Метаповерхность с полимером освещалась сфокусированным линейно поляризованным непрерывным лазерным излучением на длине волны 633 нм и максимальной интенсивностью  $5 \text{ МВт}/\text{см}^2$ , что соответствует мощности на образце 16 мВт. Для обеспечения высокой точности определения температуры нагрева использовалась решётка Эшелле, которая даёт спектральное разрешение  $0,1 \text{ см}^{-1}$ , а точность определения температуры оценивается примерно в 5 К.

**Управляемый оптический нагрев плазмонных наноструктур.** На рис. 1, а схематично представлена идея управления оптическим нагревом плазмонных наноструктур. Наноструктура из нитрида титана в форме параллелепипеда размером 200 нм и высотой

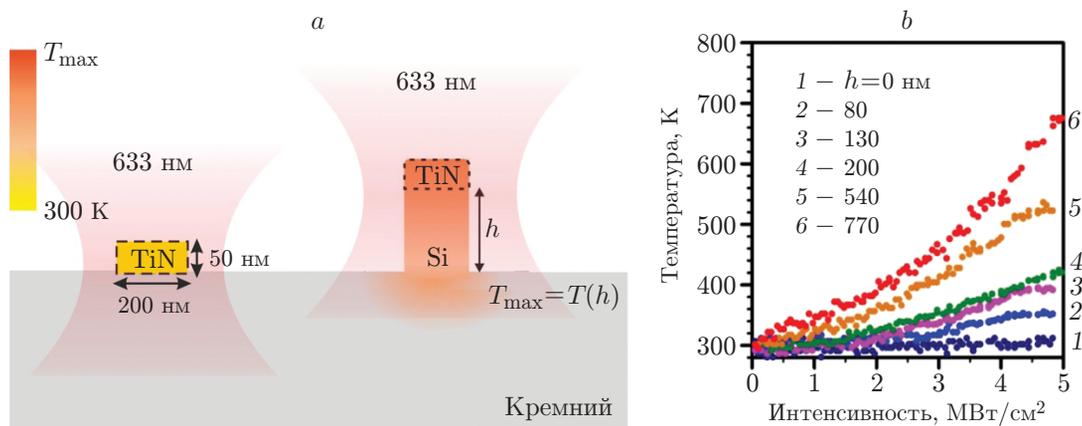


Рис. 1. Управляемый нагрев вокселей  $\text{TiN}:\text{Si}$ : а — схематичное изображение управляемого нагрева плазмонной наноструктуры за счёт наноструктурирования термостата; б — зависимость температуры нагрева вокселя  $\text{TiN}:\text{Si}$  для различных высот кремниевой наноструктуры

50 нм лежит на кремниевой подложке и освещается непрерывным лазерным излучением. В результате резонансного поглощения света плазмонная структура становится наноисточником тепла. В стационарном режиме распределение температуры в пространстве определяется уравнением теплопроводности

$$\nabla [k(\mathbf{r}, T) \nabla T(\mathbf{r})] = -q(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $q(\mathbf{r})$  — плотность тепловой мощности;  $k(\mathbf{r}, T)$  — зависящая от положения и температуры теплопроводность среды; источник тепла рассчитывается как  $Q = \int_V q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \sigma_{\text{abs}} I_0$  ( $\sigma_{\text{abs}}$  — сечение поглощения наноструктуры,  $I_0$  — интенсивность лазерного излучения). С одной стороны, нагревом наноструктуры можно управлять с помощью интенсивности накачки  $I_0$ , а с другой — с помощью изменения объёма самой наноструктуры [15]. Однако с увеличением объёма эффективность преобразования света в тепло значительно падает из-за эффектов замедления в металлических структурах. Кроме того, если теплопроводность среды значительно превышает теплопроводность плазмонного материала (например,  $k_{\text{Si}} \gg k_{\text{TiN}}$ , где  $k_{\text{Si}} = 148 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  и  $k_{\text{TiN}} = 29 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ), всё тепло будет рассеиваться в термостат и нагрев будет незначительным. Альтернативой управления температурой нагрева является контроль теплообмена с окружающей средой. Данный подход может быть осуществим за счёт локализации тепла в пространственно-ограниченных тепловодах с настраиваемой эффективной теплопроводностью  $k_{\text{эфф}}$ . Тепло, генерируемое плазмонной наноструктурой под действием света, будет рассеиваться через кремниевый волновод, соединяющий наноструктуру TiN и кремниевую подложку (термостат). Под действием света наноструктура нитрида титана нагревается за счёт усиленного поглощения света, а кремниевая наноструктура замедляет отток тепла в подложку, аккумулируя тепло, что позволяет усилить нагрев TiN наноструктуры (см. рис. 1, а). Высота кремниевых тепловодов задаёт рабочий диапазон температур, в пределах которого управлять температурой можно путём изменения интенсивности накачки. Для подтверждения данного подхода были проведены измерения температуры нагрева вокселей от интенсивности накачки  $0\text{--}5 \text{ МВт}/\text{см}^2$  для различных высот кремниевых наноструктур (рис. 1, б). Измерения температуры проводились с помощью термометрии КРС, где кремниевая наноструктура использовалась в качестве датчика температуры на основе комбинационного сдвига линии кремния  $521 \text{ см}^{-1}$  [16]. Наблюдается повышение температуры вокселя с ростом высоты кремниевых наноструктур. При этом для коротких столбцов кремния прослеживается линейный восходящий тренд, а для длинных — степенной рост. Такое поведение можно объяснить ключевой ролью избыточного нагрева, обусловленного снижением эффективной теплопроводности за счёт наноструктурирования поверхности термостата. Чем длиннее кремниевый волновод, тем сильнее происходит локализация тепла и реализуется избыточный нагрев.

Для зондирования температуры стеклования ( $T_g$ ) или плавления ( $T_m$ ) полимерный материал необходимо нагреть выше температуры фазового перехода. Это требует определения оптимальной высоты кремниевых тепловодов, позволяющего индуцировать нагрев, инициирующий фазовый переход в полимере. Для этого использовались методы численного моделирования (FDTD/FEM), подробное описание результатов которого представлено в [17]. На рис. 2, а представлена схема эксперимента. Тепловой воксель TiN:Si, расположенный на кремниевой подложке и покрытый полимерным слоем, освещается непрерывным сфокусированным лазерным излучением на длине волны 633 нм. По результатам численного моделирования для инициирования стеклования полимера ПММА-ДР1 толщиной 100 нм высота наноструктуры Si должна быть не менее 100 нм. Следует подчеркнуть, что данный подход позволяет исследовать также полимерные наноструктуры, которые могут быть созданы методом двухфотонной полимеризации [18].

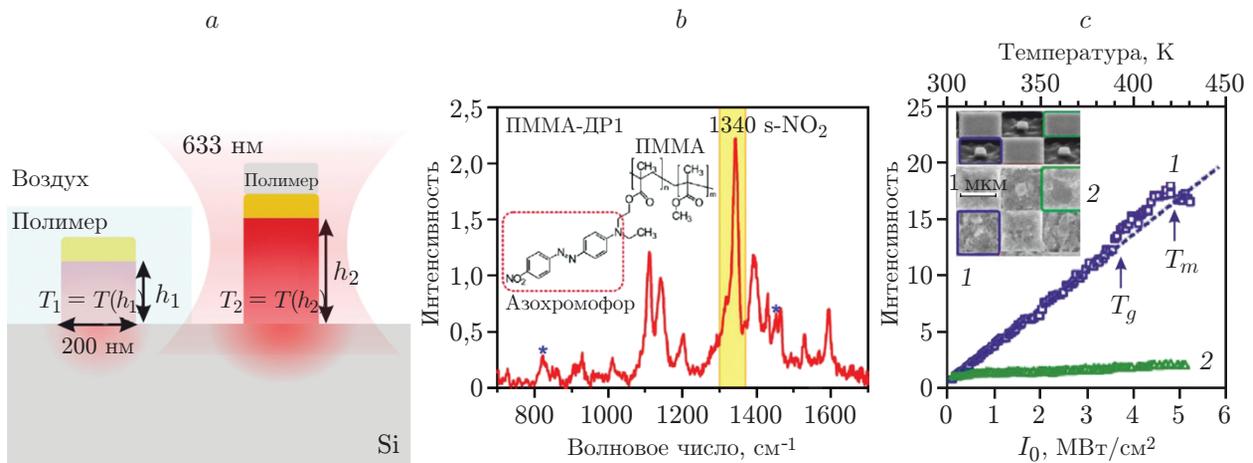


Рис. 2. Детектирование фазовых переходов в наноразмерном полимере ПММА-ДР1: *a* — схема нагрева наноразмерного полимера с помощью вокселя TiN:Si; *b* — спектр КРС полимера ПММА-ДР1; *c* — графики зависимости интенсивности линии 1340  $\text{см}^{-1}$  полимера ПММА-ДР1, нанесённого на воксели TiN:Si высотой 300 нм, а также на плёнку TiN, от интенсивности накачки

**Зондирование фазовых переходов в наноразмерных полимерах.** Основываясь на вышеизложенных результатах, предлагается новый подход к определению температуры фазового перехода наноразмерных полимеров путём оптического нагрева тепловых вокселей как системы наноагрегаторов. Для надёжного зондирования использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света, которая позволяет отображать динамику колебательных мод при различных значениях  $T_g$  и  $T_m$  [19]. На рис. 2, *b* представлен спектр КРС полимера ПММА-ДР1, выбор которого обусловлен сильными пиками КРС, исходящими от азохромфора, что чрезвычайно удобно для регистрации в нём как температуры стеклования, так и температуры плавления. Кроме того, интерес к этому полимеру вызван тем, что он относится к известному классу фоточувствительных полимеров и на его основе возможно создание систем записи и хранения оптической информации, а также амплитудных электрооптических модуляторов [20, 21]. Для определения температуры фазового перехода полимера ПММА-ДР1 была выбрана колебательная мода 1340  $\text{см}^{-1}$  (s-NO<sub>2</sub>), для которой строилась зависимость интенсивности колебательной моды полимера от интенсивности накачки в диапазоне 0–5  $\text{MWt/cm}^2$  (рис. 2, *c*).

Для зондирования температуры стеклования тонкая плёнка (100 нм) наносилась на термоплазмонную метаповерхность, которая представляет собой массив вокселей TiN:Si в виде системы параллелепипедов общей высотой 300 нм. На вставке рис. 2, *c*, представлено реальное изображение метаповерхности, полученное под углом 52° с помощью сканирующей электронной микроскопии. Воксели TiN:Si представляют собой систему параллелепипедов из нитрида титана (200 × 200 × 50 нм) и кремния (200 × 200 × 250 нм). Каждая структура TiN:Si окружена квадратным кратером размером 1  $\mu\text{m}$ , что исключает взаимное тепловое воздействие вокселей друг на друга.

Оптическая накачка одновременно использовалась для нагрева и зондирования образца. Для исключения артефактов зависимость интенсивности колебательной моды была построена как для полимера, лежащего на вокселе (рис. 2, *c*, график 1), так и для полимера, лежащего на сплошной плёнке нитрида титана (рис. 2, *c*, график 2). Сплошная плёнка нитрида титана не нагревается при изменении интенсивности накачки (сдвиг линии кремния остаётся неизменным). По этой причине зависимость интенсивности колебательной моды полимера не свидетельствует о каких-либо фазовых переходах в полимере, что и

наблюдается на рис. 2, с (график 2). Температурная панель на графике была рассчитана с помощью методов FDTD/FEM с использованием априорной информации об измеренной температуре кремния с помощью термометрии КРС. Однако в случае, когда полимер лежит на вокселе, который нагревается с изменением интенсивности накачки, наблюдается замена одного линейного тренда другим (см. рис. 2, с; график 1). В линейном режиме стоковса интенсивность пропорциональна интенсивности накачки и наблюдается рост её интенсивности. При достижении точки  $T_g$  энергия перехода света в тепло расходуется на размораживание сегментарной подвижности основной цепи полимера. Это приводит к росту населённости состояний Стокса и, как следствие, к появлению характерного излома. Температура стеклования была определена с помощью метода кумулятивной корреляции Пирсона [12] и составила  $T_g = 115 \pm 5$  °С, что хорошо согласуется с литературными данными. Таким образом, в данной работе была продемонстрирована возможность определения температуры стеклования наноразмерного полимера с помощью оптического нагрева плазмонных наноструктур и спектроскопии КРС.

При дальнейшем нагреве полимера наблюдается резкое уменьшение интенсивности линии КРС, которое мы связываем с плавлением (см. рис. 2, с; график 1). Этот эффект имеет отличную от стеклования природу. При плавлении полимер на вокселе начинает растекаться, что приводит к его истощению и, значит, к снижению интенсивности комбинационного рассеяния. Температура плавления полимера ПММА-ДР1, измеренная по предлагаемому методу, составила  $T_m = 145 \pm 5$  °С, что также согласуется с литературными данными. Таким образом, оптический метод с использованием спектроскопии КРС может быть применён для надёжного зондирования фазовых переходов в наноразмерных полимерах.

**Заключение.** Таким образом, в представленной работе демонстрируется возможность исследования фазовых переходов в наноразмерных полимерных системах с помощью оптического нагрева в наномасштабе. Нагрев осуществляется с помощью массива вокселей TiN:Si, представляющих собой вертикальную систему наноструктур из нитрида титана и кремния под действием сфокусированного непрерывного лазерного излучения. Варьируя высоту кремниевого волновода, можно создать управляемый нагрев в исследуемом материале при фиксированном значении интенсивности накачки. На основе этого эффекта предлагается оптический метод зондирования фазовых переходов в наноразмерных системах с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, эффективность которого подтверждается измерениями температуры стеклования и температуры плавления в тонких плёнках полимера ПММА-ДР1.

**Финансирование.** Эксперименты по определению температуры фазовых переходов наноразмерных полимеров с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света были выполнены при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030). Численное моделирование (FDTD) было выполнено за счёт субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в сфере научной деятельности (ФЗСМ-2022-0021).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li B., Zhang S., Andre J. S., Chen Z. Relaxation behavior of polymer thin films: Effects of free surface, buried interface, and geometrical confinement // Progr. in Polym. Sci. 2021. **120**. P. 101431.
2. Mayer K. M., Hafner J. H. Localized surface plasmon resonance sensors // Chem. Rev. 2011. **111**, Iss. 6. P. 3828–3857.

3. **Duan H., Wang T., Su Z. et al.** Recent progress and challenges in plasmonic nanomaterials // *Nanotech. Rev.* 2022. **11**, Iss. 1. P. 846–873.
4. **Kim D. M., Park J. S., Jung S.-W. et al.** Biosensing applications using nanostructure-based localized surface plasmon resonance sensors // *Sensors.* 2021. **21**, Iss. 9. P. 3191.
5. **Gu F., Zeng H., Tong L., Zhuang S.** Metal single-nanowire plasmonic sensors // *Opt. Lett.* 2013. **38**, Iss. 11. P. 1826–1828.
6. **Wan M., Luo P., Jin J. et al.** Fabrication of localized surface plasmon resonance fiber probes using ionic self-assembled gold nanoparticles // *Sensors.* 2010. **10**, Iss. 7. P. 6477–6487.
7. **Kim H.-M., Park J.-H., Lee S.-K.** Fiber optic sensor based on ZnO nanowires decorated by Au nanoparticles for improved plasmonic biosensor // *Sci. Rep.* 2019. **9**. 15605.
8. **Baffou G., Quidant R.** Thermo-plasmonics: Using metallic nanostructures as nano-sources of heat // *Laser Photon. Rev.* 2013. **7**, Iss. 2. P. 171–187.
9. **Paqueta C., Kumacheva E.** Nanostructured polymers for photonics // *Materials Today.* 2008. **11**, Iss. 4. P. 48–56.
10. **Haywood D. G., Saha-Shah A., Baker L. A., Jacobson S. C.** Fundamental studies of nanofluidics: nanopores, nanochannels, and nanopipets // *Analyt. Chem.* 2015. **87**, Iss. 1. P. 172–187.
11. **Nugroho F. A. A., Albinsson D., Antosiewicz T. J., Langhammer C.** Plasmonic metasurface for spatially resolved optical sensing in three dimensions // *ACS Nano.* 2020. **14**, Iss. 2. P. 2345–2353.
12. **Kharintsev S. S., Chernykh E. A., Shelaev A. V., Kazarian S. G.** Nanoscale sensing vitrification of 3D confined glassy polymers through refractory thermoplasmonics // *ACS Photonics.* 2021. **8**, Iss. 5. 1477–1488.
13. **Naik G. V., Shalaev V. M., Boltasseva A.** Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver // *Adv. Mater.* 2013. **2**, Iss. 24. P. 3264–3294.
14. **Chernykh E., Kharintsev S., Fishman A. et al.** Determination of the glass transition temperature of freestanding and supported azo-polymer thin films by thermal assisted atomic force microscopy // *Proc. of the Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference (NANOP 2016).* Paris, France, 2017. Vol. 139. 00007. DOI: 10.1051/epjconf/201713900007.
15. **Jauffred L., Samadi A., Klingberg H. et al.** Plasmonic heating of nanostructures // *Chem. Rev.* 2019. **119**, Iss. 13. P. 8087–8130.
16. **Xuac S., Fanb A., Wang H. et al.** Raman-based nanoscale thermal transport characterization: a critical review // *Int. Journ. Heat Mass Transfer.* 2020. **154**, Iss. 1. P. 119751.
17. **Chernykh E. A., Filippov A. N., Alekseev A. M. et al.** Optical heating controlled with a thermoplasmonic metasurface // *Journ. Phys.: Conf. Ser.* 2021. **2015**. P. 012029.
18. **Kazantseva A. V., Chernykh E. A., Crook C. et al.** Nanoscale investigation of two-photon polymerized microstructures with tip-enhanced Raman spectroscopy // *Journ. Phys. Photonics.* 2021. **3**, N 2. P. 024001.
19. **Liem H., Cabanillas-Gonzalez J., Etchegoin P. et al.** Glass transition temperatures of polymer thin films monitored by Raman scattering // *Journ. Phys. Condens. Matter.* 2004. **16**, Iss. 6. P. 721.
20. **Kharintsev S. S., Fishman A. I., Saikin S. K., Kazarian S. G.** Near-field Raman dichroism of azo-polymers exposed to nanoscale dc electrical and optical poling // *Nanoscale.* 2016. **8**, Iss. 47. P. 19867.
21. **Микерин С. Л., Плеханов А. И., Симанчук А. Э. и др.** Компактный амплитудный электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов // *Автометрия.* 2018. **24**, № 4. С. 78–83. DOI: 10.15372/AUT20180410.

*Поступила в редакцию 31.10.2022*

*После доработки 10.11.2022*

*Принята к публикации 02.12.2022*