

УДК 535.375.5-022.532

М.В. Чурсанова

**ВИГОТОВЛЕННЯ ЧУТЛИВИХ СУБСТРАТІВ  
ДЛЯ ПОВЕРХНЕВО ПІДСИЛЕНОГО КОМБІ-  
НАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ НА ОСНОВІ  
ОСТРІВЦЕВИХ ПЛІВОК Ag/Si****Вступ**

Спектроскопія поверхнево підсиленого або гігантського комбінаційного розсіювання світла (ГКР) показала себе як один із найпотужніших аналітичних інструментів. ГКР проявляє себе у великому підсиленні сигналу комбінаційного розсіювання від молекули аналіту, що близько розміщена до наноструктурованої металевої поверхні.

Є два основних механізми ГКР: довгодіапазонний електромагнітний ефект та короткодіапазонний хімічний ефект. Внесок електромагнітного механізму до результуючої інтенсивності є домінуючим (підсилення в  $10^4$ – $10^7$  разів), в той час як хімічний механізм підсилює інтенсивність лише в  $10$ – $10^2$  [1]. Хімічний механізм підсилення діє тільки для першого шару аналіту, який перебуває в безпосередньому контакті з металевою поверхнею, коли може відбутися перехід заряду між поверхнею та молекулою адсорбату. Електромагнітний механізм спричинюється підсиленням електричного поля збудженням поверхневого плазмонного резонансу поблизу нанометрових нерівностей [2].

Область фізичних та хімічних явищ, пов'язаних із взаємодією молекул з плазмонами, що локалізовані або поширюються в спеціально сформованих наноструктурах благородних металів, становить все більший інтерес в останні роки [1–8]. Досягнуто великого прогресу як у технології виготовлення металевих наноструктур з необхідними параметрами, так і в теоретичному моделюванні багатьох задач. Це призвело до широкого застосування явищ, пов'язаних з плазмонною взаємодією, в оптоелектроніці, медичній діагностиці та лікуванні, виготовленні сенсорів та ін. [5, 7, 8].

Однією з основних вимог до широкого застосування спектроскопії ГКР є доступність недорогих наноструктурованих металевих субстратів з морфологією, оптимальною для максимального підсилення. Головними з підходів для виготовлення таких субстратів є синтез ко-

лоїдів, використання шаблонів, травлення та самоорганізоване утворення острівцевих металевих поверхонь [8]. Серед них високу однорідність наноструктур та пов'язаних з цим плазмонних характеристик дають змогу отримати методи нанолітографічного травлення та застосування шаблонів, однак ці технології є досить дорогими. Самоорганізований ріст острівцевих металевих плівок на напівпровідниковому субстраті є найбільш перспективним для отримання ГКР-активних поверхонь з кращим співвідношенням ціна/якість із забезпеченням при цьому необхідної однорідності розмірів острівців [5, 9–11]. Тому дослідження та розробка методики виготовлення цим методом субстратів для поверхнево підсиленого комбінаційного розсіювання є досить актуальними.

**Постановка задачі**

Метою даного дослідження є:

- 1) виявлення поверхнево підсилювальних властивостей острівцевих плівок Ag/Si;
- 2) встановлення оптимального режиму відпалу, який гарантував би стабільне високе підсилення одержаною підкладкою сигналу комбінаційного розсіювання (КР-сигналу) від аналіту;
- 3) проведення кореляції між підсилювальними властивостями плівки та морфологією її поверхні;
- 4) дослідження стійкості таких ГКР-активних поверхонь з часом та можливості їх багаторазового використання для вимірювання спектрів різних аналітів.

Для досягнення поставленої мети в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України було виготовлено серію зразків острівцевих плівок Ag/Si. Вихідні зразки було одержано термальним напиленням срібла на очищену кремнієву поверхню при кімнатній температурі. Товщина напиленої срібної плівки становила  $10 \pm 2$  нм, що оцінено за відомою швидкістю та тривалістю напилення. Серію експериментальних зразків одержано відпалом вихідних плівок Ag/Si на повітрі при різних температурах. Дійсні розмірності нерівностей поверхні вихідних субстратів та острівців, утворених після термального відпалу, досліджувалися за допомогою атомного силового мікроскопа (AFM).

Одержані зразки використовувалися як підкладки для вимірювання спектрів КР. Аналітом було вибрано родамін 6G (Rh6G) через

його широке застосування у флуоресцентному маркуванні та як чутливого реагенту [12, 13], так само як і у зв'язку з його звичайним використанням для тестування ГКР-активних поверхонь [14].

Спектри реєструвалися за допомогою Renishaw Ramascope 2000. Збудження проводилося  $\text{Ar}^+$ -лазером з довжиною хвилі 514,5 нм, потужність на зразку становила 5 мВт, випромінювання падало перпендикулярно до поверхні зразка. Всі спектри було записано при однакових умовах (потужностях лазера і часу накопичення).

### Результати та обговорення

**Зв'язок між тривалістю і температурою відпалу, морфологією поверхні і підсилювальними якостями зразків Ag/Si.** При кімнатній температурі епітаксія срібних плівок на кремнії відбувається за механізмом Странскі–Крастанова, тобто утворюється неперервний епітаксіальний шар срібла з тривимірними пірамідальними острівцями на ньому. Однак при високотемпературному відпалі з температурою  $T_{\text{від}} = 300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  енергія взаємодії між атомами срібла стає сильнішою, ніж між атомами срібла та кремнію підкладки, і на поверхні починають утворюватись тривимірні срібні острівці за механізмом Фольмера–Вебера.

AFM-зображення поверхні вихідних невідпалених зразків показано на рис. 1, а. Як видно, нерівність поверхні є досить неоднорідною, з середньою висотою шорсткості близько 1 нм. Після 15 хв термального відпалу плівки при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  у повітрі утворюється досить щільний масив острівців із збільшенням висоти до  $70 \pm 10$  нм (рис. 1, б). Із зростанням часу відпа-

лу  $t_{\text{від}}$  до 30 хв спостерігається обернений процес “танення” острівців: їх кількість на одиницю площі і середня висота зменшуються. Вже при  $t_{\text{від}} = 30$  хв морфологія поверхні стає схожою на вихідну (невідпалену) плівку (рис. 1, в).

Вимірювання КР-спектрів  $10^{-5}$  М родаміну 6G, осадженого на поверхню срібних острівцевих плівок, показало, що коефіцієнт підсилення істотно залежить від морфології поверхні плівки, а отже, і від часу відпалу. А саме, оптимальні параметри досягаються при  $t_{\text{від}} = 15\text{--}20$  хв (рис. 2). Тому, порівнюючи знімки структури поверхні зразків та вимірювань на них КР-спектрів, можна зробити висновок, що для максимального підсилення необхідна щільна структура острівців розмірами в десятки нанометрів.

Відносно висока інтенсивність піків на  $613$  та  $775\text{ см}^{-1}$ , які є маркерами явища переносу заряду при поверхневому підсиленні сигналу від Rh6G (рис. 2, вставка) [15], дає можливість зробити висновок, що хімічний механізм грає істотну роль у даному випадку. Це викликано тим, що він має резонансну природу і відбувається, коли енергія падаючого випромінювання збігається з різницею енергій між електронними рівнями поверхні та адсорбату. Збудження Rh6G випромінюванням з довжиною хвилі 514,5 нм якраз відповідає області його молекулярного резонансу.

Температура  $T_{\text{від}}$ , при якій проводиться відпал, також є визначальним фактором впливу на морфологію поверхні Ag/Si плівок. З її зростанням збільшується середня висота наноострівців (рис. 3), і це покращує підсилювальні якості одержаних поверхонь. Найвища ГКР-активність притаманна субстратам, відпаленим при температурах  $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 4, 5). Причи-

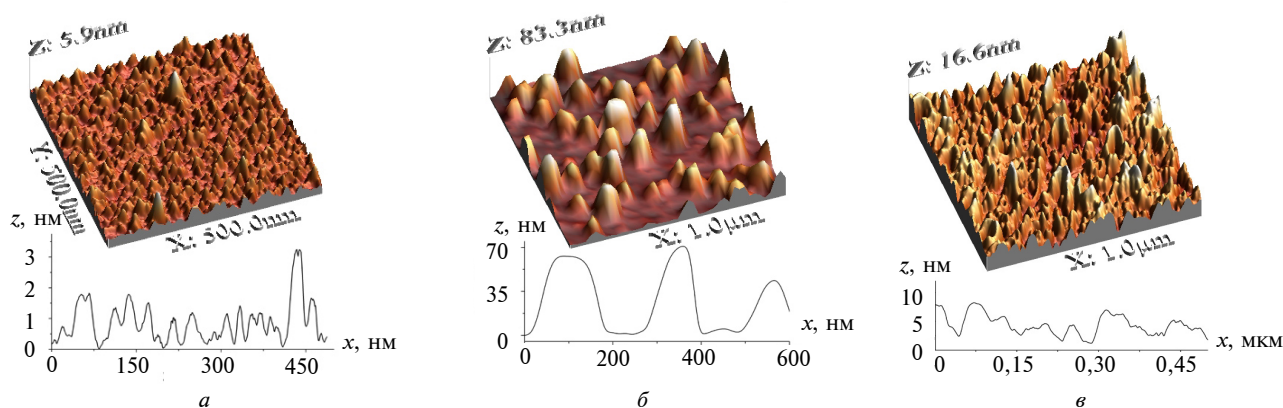


Рис. 1. AFM-знімки та відповідні профілі поверхні острівцевих плівок Ag/Si: а — невідпалена плівка; б, в — плівки, відпалені на повітрі при температурі  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 15 і 30 хв, відповідно

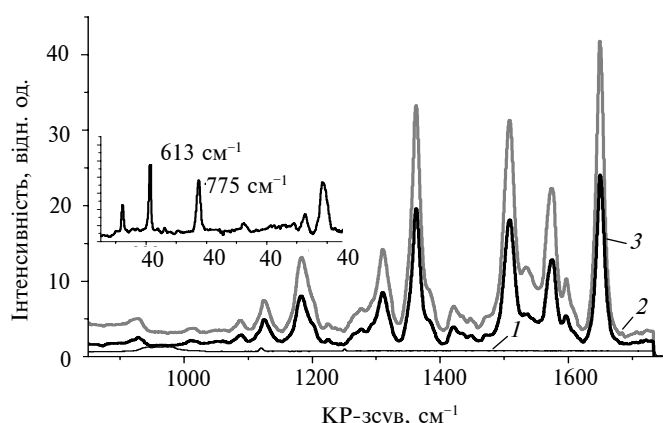
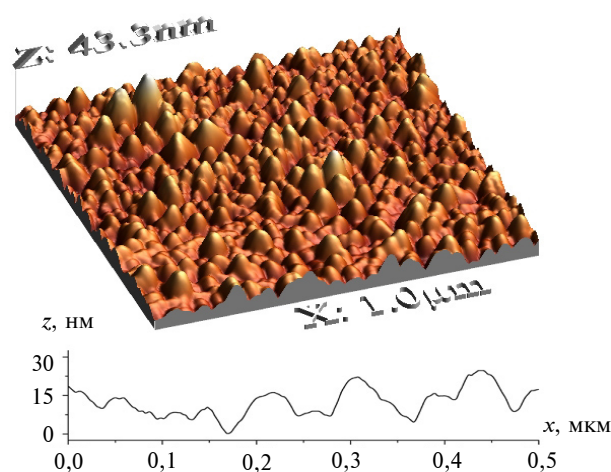


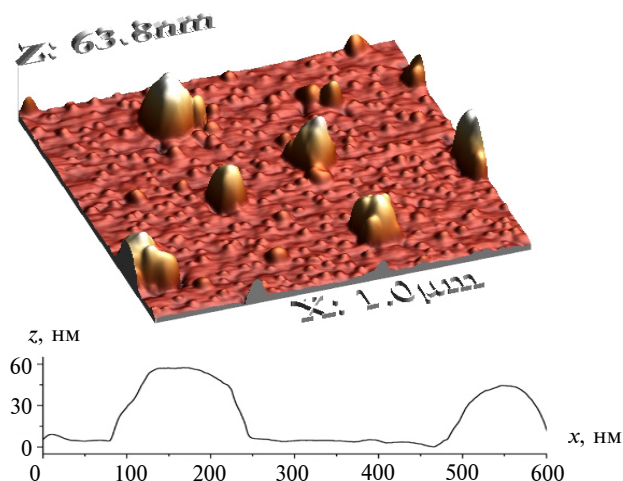
Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання світла родаміну 6G концентрацією  $10^{-5}M$ , виміряні на острівцевих плівках Ag/Si, відпалених при температурі  $550^{\circ}C$  та різних значеннях часу відпалу: 1 – невідпалена поверхня; 2 – 15 хв; 3 – 30 хв. Вставка показує піки при нижчих частотах (на  $613$  та  $775\text{ cm}^{-1}$ )

ною цього є утворення близькорозміщених наноострівців досить великих розмірів ( $70 \pm 10$  нм у висоту) з відносно високою поверхневою щільністю розміщення, що видно на AFM-знімках (рис. 3, а). При зростанні температури відпалу зразків до  $600^{\circ}C$  і вище починається “танення” та “розтікання” острівців (рис. 3, г), і підсилювальні властивості таких плівок погіршуються.

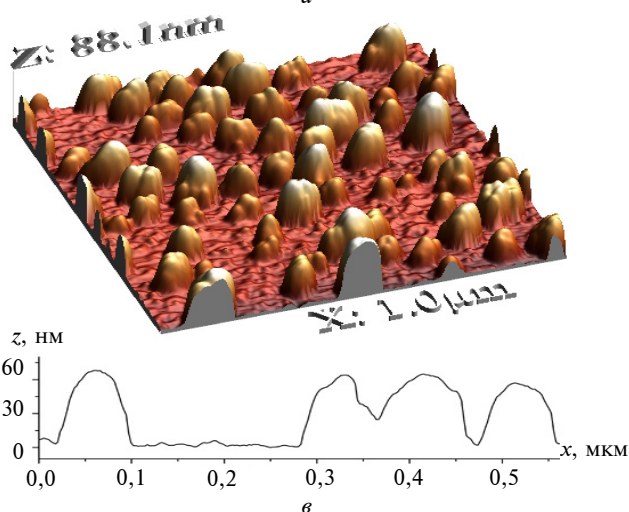
Рівень поверхневого підсилення КР-сигналу зразком, відпаленим при  $610^{\circ}C$ , майже в 15 разів нижчий, ніж для зразка, відпаленого при  $550^{\circ}C$ . В той же час коефіцієнт підсилення, досягнутий плівкою Ag/Si, відпаленою при  $550^{\circ}C$ , на два порядки вищий, ніж для зразка, відпаленого при  $350^{\circ}C$  (рис. 4). Абсолютне значення коефіцієнта підсилення субстратом, відпа-



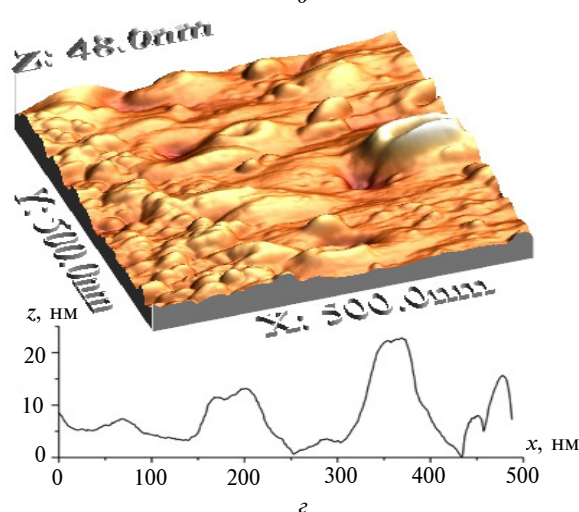
а



б



в



г

Рис. 3. AFM-знімки та відповідні профілі поверхні острівцевих плівок Ag/Si, відпалених на повітрі протягом 15 хв при температурі,  $^{\circ}C$ : а –  $350$ ; б –  $420$ ; в –  $550$ ; г –  $650$

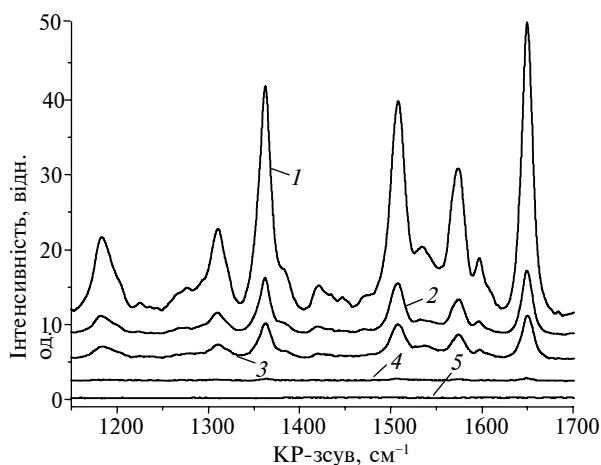


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання світла родаміну 6G концентрацією  $10^{-5}$  M, виміряні на острівцевих плівках Ag/Si, відпалених протягом 15 хв при різних температурах  $T_{\text{від}}$ , °C: 1 – 550; 2 – 490; 3 – 420; 4 – 350; 5 – невідпалений

леним при 550 °C, становить у крайньому разі три порядки величини, проте точне його значення неможливо визначити через відсутність КР-сигналу від аналіту даної концентрації на вихідних (невідпалених) зразках.

**Питання стійкості та багаторазового використання острівцевих плівок Ag/Si.** Особливу увагу в даному дослідженні приділено стабільності виготовлених ГКР-активних поверхонь при довготривалому зберіганні. Було виявлено, що коефіцієнт підсилення острівцевих плівок Ag/Si не зазнає істотних змін після багатомісячного перебування в навколишній атмосфері. Спектри, показані на рис. 2 і 4, було записано для свіжоосадженого аналіту на Ag/Si-субстрати після 5-місячного зберігання. Це, очевидно, вказує на стабільність поверхневої морфології таких наноструктурованих плівок. Ймовірно, одним із факторів, що забезпечують таку стабільність, є тонкий шар оксиду срібла, утворений при відпалі на повітрі. Наявність такого оксидного шару було виявлено у КР-спектрах.

Також було досліджено стабільність зразків при багаторазовому використанні для вимірювання КР-спектрів різних аналітів. Після нанесення аналіту та запису його спектра острівцеві плівки витримувалися і промивалися в етанолі протягом однієї години, після чого на них наносився інший аналіт та проводилася наступна серія вимірювань і т.д. А саме, на острівцевих плівках Ag/Si було записано КР-спектри мідного порфірину CuTMPy концентрацією  $10^{-6}$  M, Rh6G концентрацією  $10^{-5}$  M та

напівпровідникових наночастинок CdSe/ZnS. При цьому для кожного наступного аналізу дані наноструктуровані підкладки проявляли повною мірою свої поверхнево підсилювальні якості.

Для CuTMPy максимальне підсилення було отримане на зразках, відпалених при  $T_{\text{від}} = 500\text{--}550$  °C (рис. 5), так само, як і для Rh6G. Проте за умов такої низької концентрації, як  $10^{-6}$  M, при нерезонансному збудженні вдалось одержати лише кілька основних ліній спектра CuTMPy.

При низькій інтенсивності сигналу від аналіту, як на рис. 5, спостерігаються два додаткових піки на 1350 і 1600  $\text{см}^{-1}$ , відповідно. Ці лінії можна віднести до розсіювання коливними модами оксиду срібла  $\text{Ag}_2\text{O}$  [16], утвореного на поверхні острівцевих плівок під час високо-

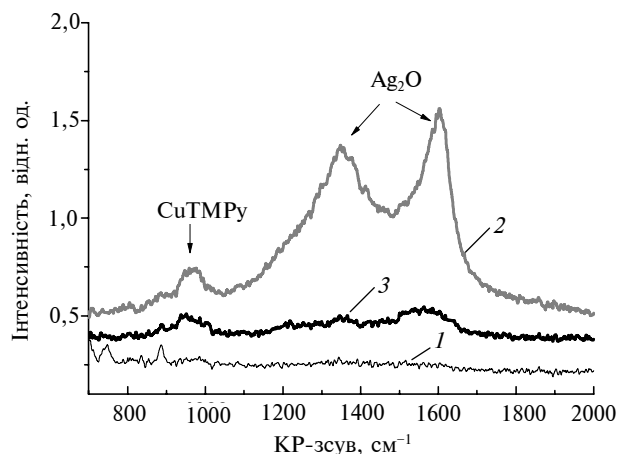


Рис. 5. КР-спектри  $10^{-6}$  M CuTMPy, виміряні на nanoострівцевих плівках Ag/Si, відпалених протягом 15 хв при  $T_{\text{ан}}$ , °C: 1 – 600; 2 – 520; 3 – 430

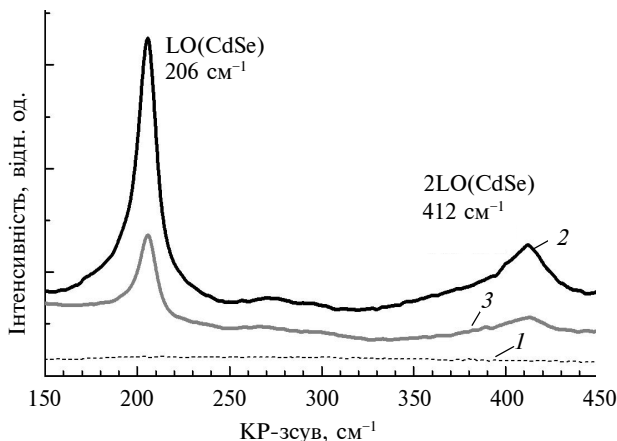


Рис. 6. КР-спектри наночастинок CdSe/ZnS NPs на невідпаленій поверхні Ag/Si та nanoострівцевих плівках, утворених при відпалі протягом 15 хв при температурі, °C: 1 – невідпалений; 2 – 520; 3 – 430

температурного відпалу. Ці два піки змінюють свою інтенсивність майже синхронно з піками аналіту (рис. 5). Ймовірно, коливання  $\text{Ag}_2\text{O}$  також зазнають поверхневого підсилення, і зміна їх інтенсивності залежно від температури відпалу острівцевих плівок срібла не є результатом різниці частки  $\text{Ag}_2\text{O}$ . У такому випадку очікувалося б зростання КР-сигналу від  $\text{Ag}_2\text{O}$  для зразків, одержаних при  $600^\circ\text{C}$ . Навпаки, спостерігається лише незначна інтенсивність піків для цієї температури відпалу, що корелює з низькою інтенсивністю піків аналіту і вказує на підсилення спектрів обох речовин через ГКР-ефект.

Останнім часом спостерігається зростаючий фундаментальний і прикладний інтерес у контролюванні оптичних та електронних властивостей напівпровідникових наночастинок через плазмонне поле, створене наноструктурованим металом [3–7, 17]. З огляду на це було розглянуто ГКР-ефект для колоїдних наночастинок  $\text{CdSe}$  як аналіту (рис. 6). На відміну від контрольованого спектра аналіту, нанесеного на скло, острівцеві плівки дають змогу побачити  $\text{LO}$  ( $206\text{ cm}^{-1}$ ) і  $2\text{LO}$  ( $412\text{ cm}^{-1}$ ) лінії  $\text{CdSe}$  в результаті ефекту поверхневого підсилення. При цьому зразок, відпалений при  $520^\circ\text{C}$ , знову демонструє найвищий рівень підсилення сигналу.

## Висновки

Відпал срібних плівок у нейтральній, але не інертній атмосфері, дає можливість отрима-

ти поверхні із значним коефіцієнтом підсилення. Найвищий рівень поверхневого підсилення демонструють острівцеві плівки, відпалені при температурах близько  $T_{\text{від}} = 450\text{--}550^\circ\text{C}$  та при тривалості відпалу 15–20 хв. При цьому на поверхні утворюється масив досить щільнорозміщених та однорідних острівців розмірами 70–90 нм у висоту та близько 100 нм у діаметрі. Отже, встановлені в статті умови виготовлення забезпечують оптимальні ГКР-характеристики поверхонь і визначають напрям подальших досліджень з метою їх вдосконалення.

Таким чином, описаний метод виготовлення острівцевих плівок є технологічно простим та недорогим, і одержані поверхні з високою ефективністю можуть використовуватися як ГКР-активні субстрати для спектроскопічного аналізу як органічних, так і неорганічних речовин.

\* \* \*

Автор висловлює вдячність В.М. Джагану і В.О. Юхимчику (Інститут напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України) за надання зразків та допомогу в проведенні дослідів, а також Д. Коджоку (CNR-INFM, Laboratorio Nazionale TASC, Trieste, Italy) за допомогу в здійсненні вимірювань КРС-спектрів.

М.В. Чурсанова

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНО УСИЛЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК  $\text{Ag/Si}$

Исследованы наноструктурированные серебряные пленки, изготовленные термальным осаждением на кремниевую основу в качестве субстратов для поверхностно усиленного или гигантского комбинационного рассеивания (ГКР). Установлены оптимальные условия последующего отжига таких поверхностей. Изучение рассеивания при помощи атомносиловой микроскопии показало, что серебряные пленки с относительно плотно

M.V. Chursanova

PREPARATION OF SENSITIVE SUBSTRATES FOR SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY ON THE BASIS OF  $\text{Ag/Si}$  NANOLAND FILMS

The paper aims to examine nanostructured silver films prepared by a thermal deposition on silicon and to investigate their properties as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). To that end, we establish the optimal conditions of the post-growth annealing of the substrates. The study of dispersion by atomic force microscopy reveals that the silver films with relatively dense and homogeneous arrays of 60–80 nm high pyramidal

размещенными и однородными массивами пирамидальных наноструктур высотой 60–80 нм являются наиболее эффективными для ГКР-спектроскопии как органических красителей, так и неорганических наночастиц в качестве аналитов.

nanoislands are the most efficient for SERS of both organic dye and inorganic nanoparticles analytes.

1. *Tripp R.A., Dluhy R.A., Zhao Yi.* Novel nanostructures for SERS biosensing // *Nanotoday.* — 2008. — **3**, N 3-4. — P. 31–37.
2. *Lu Z., Gu Yu., Yang J. et al.* Ag substrate from the photoactive decomposition of electrodeposited divalent silver oxide // *Vibrational Spectroscopy.* — 2008. — **47**. — P. 99–104.
3. *Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. (Eds.)* Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications. — New York: Springer, 2006.
4. *Lakowicz J.R., Ray K., Chowdhury M. et al.* Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy // *Analyst.* — 2008. — **133**. — P. 1308–1346.
5. *Culha M., Stokes D., Allain L.R., Vo-Dinh T.* Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Based on a Self-Assembled Monolayer for Use in Gene Diagnostics // *Anal. Chem.* — 2003. — **75 (22)**. — P. 6196–6201.
6. *Qian X.-M., Nie S.M.* Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* — 2008. — **37**. — P. 912–920.
7. *Smith W.E.* Practical understanding and use of surface enhanced Raman scattering/surface enhanced resonance Raman scattering in chemical and biological analysis // *Ibid.* — P. 955–964.
8. *Schwartzberg A.M., Zhang J.Z.* Novel Optical Properties and Emerging Applications of Metal Nanostructures // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — **112 (28)**. — P.10323–10337.
9. *Ito Y., Matsuda K., Kanemitsu Y.* Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces // *Phys. Rev. B.* — 2007. — **75**. — P. 033309–033313.
10. *Lu G., Shen H., Cheng B. et al.* How surface-enhanced chemiluminescence depends on the distance from a corrugated metal film // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — **89**. — P. 223128.
11. *Li P.W., Zhang J., Zhang L., Mo Y.J.* Surface-enhanced Raman scattering and adsorption studies of morphine on silver island film // *Vibrational Spectroscopy.* — 2009. — **49**. — P. 2–6.
12. *Shiraishi Y., Sumiya S., Kohno Y., Hirai T.* A rhodamine-cyclen conjugate as a highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for Hg(II) // *J. Org. Chem.* — 2008. — **73 (21)**. — P. 8571–8574.
13. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3<sup>rd</sup> ed. — New York: Springer. — 2006.
14. *Yu W.W., Wang Y.A., Peng X.* Controlled CdTe nanocrystals: Ligand effects on monomers and nanocrystals // *Chem. Mater.* — 2003. — **15**. — P. 4300–4308.
15. *Hildebrandt P., Stockburger M.* Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver // *J. Phys. Chem.* — 1984. — **88**. — P. 5935–5944.
16. *Chuang C.-M., Wu M.-C., Su W.-F. et al.* High Intensity fluorescence of photoactivated silver oxide from composite thin film with periodic array structure // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — **89**. — P.061912.
17. *Dzhagan V.M., Valakh M.Ya., Raevskaya A.E. et al.* Resonant Raman scattering study of CdSe nanocrystals passivated with CdS and ZnS // *Nanotechnology.* — 2007. — **18**. — P. 285701–285708.

Рекомендована Радою  
фізико-математичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
12 листопада 2009 року