



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

Государственное научно-производственное объединение
«Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»

Государственное научное учреждение
«Институт физики имени Б.И. Степанова
Национальной академии наук Беларуси»

Белорусский республиканский фонд
фундаментальных исследований



СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ

I Международная научно-техническая конференция

**“ОПТО-, МИКРО- И СВЧ-
ЭЛЕКТРОНИКА – 2018”**

22 – 26 октября 2018, Минск, Беларусь

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Государственное научно-производственное объединение
«Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»
Государственное научное учреждение «Институт физики имени Б.И. Степанова
Национальной академии наук Беларуси»
Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований

I международная научно-техническая конференция
«ОПТО-, МИКРО- И СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКА – 2018»

22–26 октября 2018 года

г. Минск, Беларусь

Сборник научных статей

Минск 2018

Усиление комбинационного рассеяния света с помощью ионно-синтезированных наночастиц серебра на кремнии

В.В. Воробьев¹, А.М. Рогов¹, Ю.Н. Осин¹, Н.Н. Брандт², В.И. Нуждин³, В.Ф. Валеев³,
А.Л. Степанов^{1,3}

¹Казанский (Поволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

³Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, г. Казань, Россия

В работе проведено апробирование возможности применения нового синтезированного по оригинальной имплантационной нанотехнологии композиционного материала на основе пористого кремния с наночастицами серебра в качестве оптического чувствительного элемента в биологических и химических сенсорах. Показано, что регистрация малых количеств анализируемого органического вещества (красителя метилового оранжевого) возможна за счет проявления гигантского комбинационного рассеяния света при расположении молекул в ближнем электромагнитном поле наночастиц серебра.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы серебра, гигантское комбинационное рассеяние света, краситель метилового оранжевого

Введение

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) представляет собой один из эффективных аналитических методов исследования органических соединений. Однако эффективность возбуждения КР относительно мала. Поэтому для усиления спектров КР используют метод гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР, SERS – Surface Enhanced Surface Scattering), в которой ключевую роль играют металлические наночастицы благородных металлов (серебро, золото, медь, платина). В таких наночастицах под действием поля падающей электромагнитной волны видимого диапазона возникают резонансные колебания электронов проводимости, называемые поверхностным плазмонным резонансом [1]. Вблизи металлической наночастицы возникает локально усиленное электромагнитное поле, и при расположении анализируемой молекулы в этом ближнем поле происходит увеличение интенсивности КР, т.е. наблюдается так называемое гигантское КР (ГКР) [2]. Одним из распространенных химических методов формирования серебряных наночастиц в растворах с последующим нанесением на поверхность различных подложек для наблюдения ГКР является восстановление нитрата серебра цитратом натрия [3] или иммерсионное осаждение серебра [4]. Такими подходами можно получать наночастицы с разными размерами и формами: пластинки, сферы, нити, стержни, диски и др. Недостатками химических методов являются низкая воспроизводимость синтеза наночастиц и загрязнение подложек продуктами реакций. Помимо химических методов синтеза наночастиц благородных металлов на практике активно используются и физические подходы, такие как лазерная абляция [5], электронно-лучевая литография [6], ионная имплантация [7] и др.

Целью настоящей работы является рассмотрение нового типа подложек на основе пористого кремния с наночастицами серебра физическим методом низкоэнергетической высокодозовой ионной имплантации [7, 8] и оценка возможности применения такого композиционного материала для усиления КР сигнала органических соединений на примере молекул красителя метилового оранжевого.

1 Эксперимент

Для формирования образцов пористого кремния с наночастицами серебра (Ag:PSi) использовались кристаллические пластины кремния с ориентацией (100).

Имплантация проводилась ионами серебра Ag^+ с энергией 30 кеВ при дозе облучения $D = 1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке J от 2 до 50 мкА/см².

Спектры КР были измерены на конфокальном микроскопе DXR Raman Microscope (ThermoFisher Scientific). В качестве источника возбуждения КР сигнала использовался непрерывный диодный лазер, генерирующий излучение на длине волны 780 нм с максимальной мощностью на образце 10 мВт. В качестве анализируемого органического вещества был выбран раствор красителя метилового оранжевого (МО) в бидистиллированной воде при концентрации 10 мМ.

Спектры оптического отражения подложек Ag:PSi были измерены на спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод.

2 Результаты и обсуждение

В данной работе рассматриваются образцы Ag:PSi, сформированные при различных значениях $J = 2, 15, 50$ мкА/см². Как было установлено ранее с помощью сканирующей электронной микроскопии на поверхности Ag:PSi наблюдаются ионно-синтезированные наночастицы Ag [7, 8]. Характерная особенность наночастиц заключается в наличии доминирующей фракции с размерами ~7-10 нм. На всех образцах в небольшом количестве также присутствуют более крупные наночастицы с размерами 30 - 40 нм, доля которых резко снижается, а средний размер повышается для больших значений J .

В экспериментальных спектрах оптического отражения образцов Ag:PSi для всех значений J наблюдается широкая полоса с максимумом вблизи длины волны 820 нм [9]. Как подробно обсуждается в работе [9], данная полоса определяется суперпозицией полос Рэлеевского рассеяния и интенсивного плазмонного отражения от наночастиц Ag различных размеров. При этом основной вклад в суммарное усиление локального поля происходит благодаря мелким (7-10 нм) наночастицам.

Для сравнения усиления КР сигнала молекул МО для различных подложек Ag:PSi, изготовленных ионной имплантацией при вариации значений J , КР спектры для всех образцов представлены на рисунке. В спектрах присутствуют узкие линии на частотах 1118, 1150, 1200, 1316, 1366, 1392, 1421, 1446 и 1592 см⁻¹, соответствующие колебаниям молекул МО [10]. Все спектры КР нормированы на интенсивность фонной линии кристаллического c-Si, регистрируемой на частоте 520 см⁻¹ предполагая, что лазерное излучение преодолевая имплантируемый слой проникает в образцы на одинаковую глубину (~ 10 мкм [11]) и зондирует одинаковый объем в нем. При этом возбуждаемый объем заметно больше объема, занимаемого имплантированным слоем кремния с наночастицами.

Из представленных экспериментальных спектров следует, что при увеличении J интенсивности линий МО возрастают. Усиление интенсивности КР для образцов, изготовленных при $J = 50$ мкА/см², приблизительно в 5 раз больше, чем при $J = 2$ мкА/см².

Для объяснения закономерности увеличения интенсивности КР сигнала для образцов, сформированных при больших значениях J (рисунок), следует принять во внимание наличие в них совокупностей наночастиц серебра различных размеров. С ростом J в образцах увеличивается концентрация мелких наночастиц с размерами ~ 7-10 нм, характеризующихся поверхностным плазмонным резонансным поглощением и отражением, которые генерируют ближнее локальное электромагнитное поле. Очевидно, что увеличение количества наночастиц серебра (активных центров), а, следовательно, и число охваченных их полями молекул МО приводит к повышению сигнала КР. Присутствие в образцах более крупных частиц размером 30-40 нм дает очень малый вклад в плазмонное поглощение, приводя лишь к интенсивному оптическому

Релеевскому рассеянию [9]. По-видимому, эффект усиления КР от больших частиц, характеризующихся лишь оптическим рассеянием, ниже по сравнению с малыми частицами, обладающими поверхностным плазмонным резонансом.

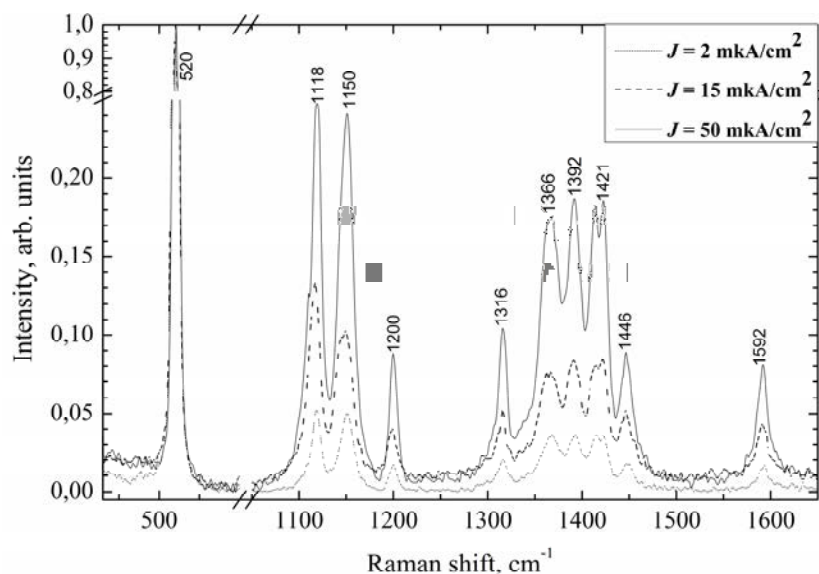


Рис. 1 КР спектры молекул МО на поверхностях образцов Ag:PSi, полученных при $D = 1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и различных значениях J : 2 (точки), 15 (пунктирная линия) и 50 (сплошная линия) мкА/см².

Заключение

Полученные результаты на примере молекул красителя МО демонстрируют потенциальную возможность применения слоев пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами Ag, для усиления КР сигнала органических соединений. Проведены эксперименты на образцах, сформированных при различных значениях J . Наибольшее усиление сигнала КР для молекул МО было достигнуто для образцов, синтезированных при больших значениях J , для которых наблюдается более высокая концентрация мелких наночастиц Ag, проявляющих поверхностный плазмонный резонанс.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №17-12-01176 «Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами методом ионной имплантации». Измерения КР спектров выполнены на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995.
2. Акципетров О. А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов. Соросовский образовательный журнал. 2001. Том. 7, № 7. С. 109–116.
3. Yurova N. S., Markina N. E., Pozharov M. V., Zakharevich A. M., Rusanova T. Y., Markin A. V. SERS-active sorbent based on aluminum oxide loaded with silver nanoparticles. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects. 2016. Vol. 495, P. 169–175.
4. Panarin A. Y., Terekhov S. N., Kholostov K. I., Bondarenko V. P. SERS-active substrates based on n-type porous silicon. Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256, No. 23. P. 6969–6976.

5. Neddersen J., Chumanov G., Cotton T.M. Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids. *Appl. Spectrosc.* 1993. Т. 47, № 12. С. 1959–1964.
6. Peters R. F., Guitierrez-Rivera L., Dew S. K., Stepanova M. Surface Enhanced Raman Spectroscopy detection of biomolecules using EBL fabricated nanostructured substrates. *J. Visual. Exp.* 2015. Vol. 97, P. 1–17.
7. Степанов А. Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированные ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014.
8. Stepanov A. L., Nuzhdin V. I., Valeev V. F., Vorobev V. V., Kavetsky T. S., Osin Y. N. Synthesis of porous silicon by ion implantation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. Vol. 40, P. 155-164.
9. Stepanov A. L., Osin Y. N., Vorobev V. V., Valeev V. F., Nuzhdin V. I. Optical reflectance of silicon implanted by silver ions. *Optoelect. Adv. Mat. Rapid Comm.* 2017. Vol. 11, No.11-12. P. 685-690.
10. Zhang A., Fang Y. Adsorption orientations and interactions of methyl orange on negatively and positively charged colloidal silver particles. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 305, No. 2. P. 270–274.
11. Двуреченский А.В. и др. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Москва: Наука, 1982.

Усиление комбинационного рассеяния света с помощью ионно-синтезированных наночастиц серебра на кремнии

В.В. Воробьев¹, А.М. Рогов¹, Ю.Н. Осин¹, Н.Н. Брандт², В.И. Нуждин³, В.Ф. Валеев³,
А.Л. Степанов^{1,3}

¹Казанский (Поволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

³Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, г. Казань, Россия

В работе проведено апробирование возможности применения нового синтезированного по оригинальной имплантационной нанотехнологии композиционного материала на основе пористого кремния с наночастицами серебра в качестве оптического чувствительного элемента в биологических и химических сенсорах. Показано, что регистрация малых количеств анализируемого органического вещества (красителя метилового оранжевого) возможна за счет проявления гигантского комбинационного рассеяния света при расположении молекул в ближнем электромагнитном поле наночастиц серебра.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы серебра, гигантское комбинационное рассеяние света, краситель метилового оранжевого

Введение

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) представляет собой один из эффективных аналитических методов исследования органических соединений. Однако эффективность возбуждения КР относительно мала. Поэтому для усиления спектров КР используют метод гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР, SERS – Surface Enhanced Surface Scattering), в которой ключевую роль играют металлические наночастицы благородных металлов (серебро, золото, медь, платина). В таких наночастицах под действием поля падающей электромагнитной волны видимого диапазона возникают резонансные колебания электронов проводимости, называемые поверхностным плазмонным резонансом [1]. Вблизи металлической наночастицы возникает локально усиленное электромагнитное поле, и при расположении анализируемой молекулы в этом ближнем поле происходит увеличение интенсивности КР, т.е. наблюдается так называемое гигантское КР (ГКР) [2]. Одним из распространенных химических методов формирования серебряных наночастиц в растворах с последующим нанесением на поверхность различных подложек для наблюдения ГКР является восстановление нитрата серебра цитратом натрия [3] или иммерсионное осаждение серебра [4]. Такими подходами можно получать наночастицы с разными размерами и формами: пластинки, сферы, нити, стержни, диски и др. Недостатками химических методов являются низкая воспроизводимость синтеза наночастиц и загрязнение подложек продуктами реакций. Помимо химических методов синтеза наночастиц благородных металлов на практике активно используются и физические подходы, такие как лазерная абляция [5], электронно-лучевая литография [6], ионная имплантация [7] и др.

Целью настоящей работы является рассмотрение нового типа подложек на основе пористого кремния с наночастицами серебра физическим методом низкоэнергетической высокодозовой ионной имплантации [7, 8] и оценка возможности применения такого композиционного материала для усиления КР сигнала органических соединений на примере молекул красителя метилового оранжевого.

1 Эксперимент

Для формирования образцов пористого кремния с наночастицами серебра (Ag:PSi) использовались кристаллические пластины кремния с ориентацией (100).

Имплантация проводилась ионами серебра Ag^+ с энергией 30 кеВ при дозе облучения $D = 1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке J от 2 до 50 мкА/см².

Спектры КР были измерены на конфокальном микроскопе DXR Raman Microscope (ThermoFisher Scientific). В качестве источника возбуждения КР сигнала использовался непрерывный диодный лазер, генерирующий излучение на длине волны 780 нм с максимальной мощностью на образце 10 мВт. В качестве анализируемого органического вещества был выбран раствор красителя метилового оранжевого (МО) в бидистиллированной воде при концентрации 10 мМ.

Спектры оптического отражения подложек Ag:PSi были измерены на спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод.

2 Результаты и обсуждение

В данной работе рассматриваются образцы Ag:PSi, сформированные при различных значениях $J = 2, 15, 50$ мкА/см². Как было установлено ранее с помощью сканирующей электронной микроскопии на поверхности Ag:PSi наблюдаются ионно-синтезированные наночастицы Ag [7, 8]. Характерная особенность наночастиц заключается в наличии доминирующей фракции с размерами ~7-10 нм. На всех образцах в небольшом количестве также присутствуют более крупные наночастицы с размерами 30 - 40 нм, доля которых резко снижается, а средний размер повышается для больших значений J .

В экспериментальных спектрах оптического отражения образцов Ag:PSi для всех значений J наблюдается широкая полоса с максимумом вблизи длины волны 820 нм [9]. Как подробно обсуждается в работе [9], данная полоса определяется суперпозицией полос Рэлеевского рассеяния и интенсивного плазмонного отражения от наночастиц Ag различных размеров. При этом основной вклад в суммарное усиление локального поля происходит благодаря мелким (7-10 нм) наночастицам.

Для сравнения усиления КР сигнала молекул МО для различных подложек Ag:PSi, изготовленных ионной имплантацией при вариации значений J , КР спектры для всех образцов представлены на рисунке. В спектрах присутствуют узкие линии на частотах 1118, 1150, 1200, 1316, 1366, 1392, 1421, 1446 и 1592 см⁻¹, соответствующие колебаниям молекул МО [10]. Все спектры КР нормированы на интенсивность фонной линии кристаллического c-Si, регистрируемой на частоте 520 см⁻¹ предполагая, что лазерное излучение преодолевая имплантируемый слой проникает в образцы на одинаковую глубину (~ 10 мкм [11]) и зондирует одинаковый объем в нем. При этом возбуждаемый объем заметно больше объема, занимаемого имплантированным слоем кремния с наночастицами.

Из представленных экспериментальных спектров следует, что при увеличении J интенсивности линий МО возрастают. Усиление интенсивности КР для образцов, изготовленных при $J = 50$ мкА/см², приблизительно в 5 раз больше, чем при $J = 2$ мкА/см².

Для объяснения закономерности увеличения интенсивности КР сигнала для образцов, сформированных при больших значениях J (рисунок), следует принять во внимание наличие в них совокупностей наночастиц серебра различных размеров. С ростом J в образцах увеличивается концентрация мелких наночастиц с размерами ~ 7-10 нм, характеризующихся поверхностным плазмонным резонансным поглощением и отражением, которые генерируют ближнее локальное электромагнитное поле. Очевидно, что увеличение количества наночастиц серебра (активных центров), а, следовательно, и число охваченных их полями молекул МО приводит к повышению сигнала КР. Присутствие в образцах более крупных частиц размером 30-40 нм дает очень малый вклад в плазмонное поглощение, приводя лишь к интенсивному оптическому

Релеевскому рассеянию [9]. По-видимому, эффект усиления КР от больших частиц, характеризующихся лишь оптическим рассеянием, ниже по сравнению с малыми частицами, обладающими поверхностным плазмонным резонансом.

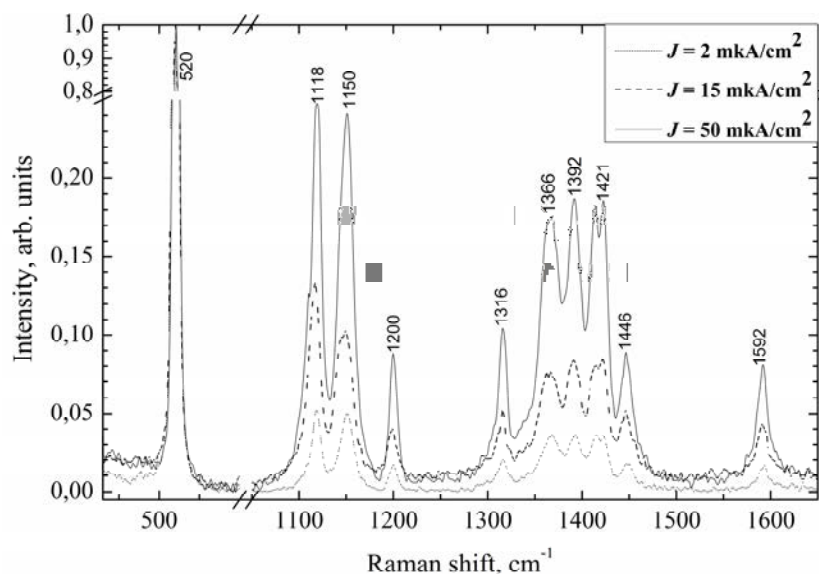


Рис. 1 КР спектры молекул МО на поверхностях образцов Ag:PSi, полученных при $D = 1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и различных значениях J : 2 (точки), 15 (пунктирная линия) и 50 (сплошная линия) мкА/см².

Заключение

Полученные результаты на примере молекул красителя МО демонстрируют потенциальную возможность применения слоев пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами Ag, для усиления КР сигнала органических соединений. Проведены эксперименты на образцах, сформированных при различных значениях J . Наибольшее усиление сигнала КР для молекул МО было достигнуто для образцов, синтезированных при больших значениях J , для которых наблюдается более высокая концентрация мелких наночастиц Ag, проявляющих поверхностный плазмонный резонанс.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №17-12-01176 «Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами методом ионной имплантации». Измерения КР спектров выполнены на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995.
2. Акципетров О. А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов. Соросовский образовательный журнал. 2001. Том. 7, № 7. С. 109–116.
3. Yurova N. S., Markina N. E., Pozharov M. V., Zakharevich A. M., Rusanova T. Y., Markin A. V. SERS-active sorbent based on aluminum oxide loaded with silver nanoparticles. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects. 2016. Vol. 495, P. 169–175.
4. Panarin A. Y., Terekhov S. N., Kholostov K. I., Bondarenko V. P. SERS-active substrates based on n-type porous silicon. Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256, No. 23. P. 6969–6976.

5. Neddersen J., Chumanov G., Cotton T.M. Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids. *Appl. Spectrosc.* 1993. Т. 47, № 12. С. 1959–1964.
6. Peters R. F., Guitierrez-Rivera L., Dew S. K., Stepanova M. Surface Enhanced Raman Spectroscopy detection of biomolecules using EBL fabricated nanostructured substrates. *J. Visual. Exp.* 2015. Vol. 97, P. 1–17.
7. Степанов А. Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированные ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014.
8. Stepanov A. L., Nuzhdin V. I., Valeev V. F., Vorobev V. V., Kavetsky T. S., Osin Y. N. Synthesis of porous silicon by ion implantation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. Vol. 40, P. 155-164.
9. Stepanov A. L., Osin Y. N., Vorobev V. V., Valeev V. F., Nuzhdin V. I. Optical reflectance of silicon implanted by silver ions. *Optoelect. Adv. Mat. Rapid Comm.* 2017. Vol. 11, No.11-12. P. 685-690.
10. Zhang A., Fang Y. Adsorption orientations and interactions of methyl orange on negatively and positively charged colloidal silver particles. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 305, No. 2. P. 270–274.
11. Двуреченский А.В. и др. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Москва: Наука, 1982.