

Использование наноструктур ZnO, покрытых слоем золота, в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния^{*,**}

А.Ог.Диковска, Н.Н.Недялков, С.Е.Имамова, Г.Б.Атанасова, П.А.Атанасов

Сообщается о тонких наноструктурированных пленках ZnO, изготовленных методом импульсного лазерного напыления, для исследований по спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Выбранные экспериментальные условия позволяли получать наноструктуры ZnO разного типа. Измерены спектры комбинационного рассеяния родамина 6G при их возбуждении излучением с длиной волны 785 нм после покрытия наноструктур ZnO тонким слоем золота. Исследовано влияние морфологии поверхности на сигнал комбинационного рассеяния, полученный от образцов. Существенное повышение сигнала ГКР наблюдалось от всех ZnO-наноструктур, покрытых золотом.

Ключевые слова: наноструктурированные пленки ZnO, спектроскопия ГКР, импульсное лазерное напыление.

1. Введение

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) может обеспечить прорыв в повышении чувствительности химических, биологических и экологических сенсорных установок за счет значительного увеличения рамановских сигналов, хотя сечение комбинационного рассеяния по сути очень мало. Внимание исследователей привлекла также возможность использования преимуществ, предлагаемых нанотехнологиями. Сообщалось о наблюдении ГКР в различных наноструктурах, таких как наночастицы Au [1, 2], нанопористые структуры Au [3], похожие на цветы наноструктуры Au [4] и т.д. Кроме того, различные оксидные наноструктуры, покрытые Au или Ag, были исследованы в качестве подходящих субстратов для ГКР-анализов. В работе [5] наблюдался значительный рост эффективности ГКР от наностержней ZnO, покрытых Au.

Огромный интерес к наноструктурам ZnO вызван возможностью их потенциального использования в наноразмерной электронике и фотонике [6–8]. Было показано, что импульсное лазерное напыление (ИЛН) является простым и эффективным бескатализаторным методом получения наноразмерных материалов [9–12]. Сообщалось о нескольких исследованиях, связанных с ростом ZnO-наноструктур методом ИЛН при варьировании в широком диапазоне экспериментальных параметров, таких как тип

подложки и ее температура, фоновое давление кислорода и др. [10, 12, 13]. Вызывает интерес использование буферного слоя ZnO для создания ростовых центров с целью последующего роста ZnO-наноструктур [10, 14]. В работах [10, 14] показано, что после введения буферного слоя выращенные на нем ZnO-наноструктуры могут иметь разные морфологии. Наши предыдущие исследования также показали, что использование буферного слоя создает новую возможность для формирования множества наноструктур с различными морфологиями [15].

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследований по изготовлению наноструктурированных пленок ZnO методом ИЛН и измерениям характеристик ГКР для этих образцов, покрытых слоем Au. В качестве ГКР активной молекулы использован родамин-6G (R6G). Было исследовано влияние морфологии поверхности на комбинационный отклик образцов при фиксированной концентрации R6G.

2. Эксперимент

Тонкие пленки ZnO были изготовлены на подложке из аморфного SiO₂ методом ИЛН. Для абляции мишени из ZnO-керамики была использована третья гармоника излучения Nd:YAG-лазера ($\lambda = 355$ нм, $\tau = 18$ нс, FWHM, частота следования импульсов 10 Гц). Расстояние между мишенью и подложкой составляло 40 мм. Все эксперименты проводились в атмосфере кислорода, температура подложки в течение времени осаждения поддерживалась равной 300 °С.

Процесс изготовления наноструктурированных пленок был двухэтапным. На первом этапе тонкая пленка ZnO изготавливалась при высоком давлении кислорода, для того чтобы сформировать центры роста. При давлениях 20, 50 и 100 Па формировались три различных центра. Поток энергии лазерного пучка поддерживался постоянным и равным 2 Дж/см². Второй этап состоял в осаждении пленки ZnO на только что созданные центры. На этом этапе давление кислорода было снижено до 5 Па и поддерживалось постоянным до конца эксперимента, поток лазерной энергии составлял 3.5 Дж/см².

* Доложена на XIX Международной конференции по современным лазерным технологиям (ALT'11), Болгария, Золотые пески, сентябрь 2011 г.

** Перевод с англ. В.В.Шувалова.

A.Og.Dikovska, N.N.Nedyalkov, S.E.Imamova, P.A.Atanosov. Institute of Electronics, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tsarigradsko Chaussee, Sofia 1784, Bulgaria; e-mail: dikovska@ie.bas.bg

G.B.Atanosova. Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 'Acad. G. Bonchev str.', bld. 11, 1113 Sofia, Bulgaria

Поступила в редакцию 27 октября 2011 г, после доработки – 16 декабря 2011 г.

В качестве репера для ГКР-исследований была также изготовлена гладкая пленка ZnO со среднеквадратичным значением шероховатости порядка нескольких нанометров. Она была напылена при давлении кислорода 5 Па, как описано в [16].

Морфологии поверхности наноструктурированного образца ZnO была проанализирована с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (JEOL JSM-5510). Для того чтобы определить размер зерна образцов, были также выполнены измерения на атомно-силовом микроскопе (АСМ) (Agilent 5500) [17]. Для приготовления образцов для ГКР-исследований только что напыленные образцы ZnO покрывались тонким слоем Au, изготовленным методом катодного распыления. ГКР-спектры ZnO-наноструктур, покрытых слоем Au, исследовались с использованием рамановского спектрометра DeltaNu и подсоединенного к нему микроскопа NuScope. Длина волны излучения возбуждающего лазера рамановского спектрометра была равна 785 нм, и при мощности 60 мВт диаметр лазерного пятна составлял 100 мкм.

Для получения раствора R6G с концентрацией 10^{-6} М 12 мг родамина 6G растворяли в 300 мл этанола в пластиковой бутылке. Полное число молекул R6G в одной капле (20 мкл), помещенной на наноструктуру, составляло $\sim 1 \times 10^{13}$. Молекулы распределялись по участку поверхности площадью 1 см^2 . Каждое пятно площадью 1 мкм^2 содержало $\sim 1 \times 10^5$ молекул R6G.

3. Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности является очень важным параметром, влияющим на формирование наноструктур. Шероховатости на поверхности кристалла играют роль центров роста наноструктурированных пленок [18]. Таким образом, наш первый шаг по приготовлению наноструктур состоял в формировании тонкого слоя ZnO с хорошо выраженной шероховатостью поверхности. Как хорошо известно, пленки, изготовленные при высоком давлении кислорода, имеют шероховатую поверхность с высоким коэффициентом контраста [16]. В наших экспериментах слои толщиной менее 50 нм напылялись при трех разных давлениях кислорода для того, чтобы создавать разные типы центров роста. Затем на них напылялась пленка ZnO. При ИЛН увеличение толщины пленки ZnO происходит преимущественно на центрах роста, и в результате образуется наноструктурированная пленка.

АСМ-изображения только что напыленных наноструктур ZnO представлены на рис.1. Морфология поверхности образца на рис.1,*а* содержит зерна (средний размер 60–110 нм) с отчетливо выраженной сферической морфологией. Зерна плотно упакованы и хорошо распределены по подложке со среднеквадратичной шероховатостью поверхности ~ 10 нм. Шкала в АСМ-изображении (рис.1,*а*) указывает на высокий коэффициент контраста. Он выше значения, полученного для пленки, напыленной при давлении кислорода 20 Па, которое поддерживалось постоянным в течение всего процесса осаждения [16]. Стоит отметить, что буферный слой ZnO, напыленный при давлении кислорода 20 Па, имеет кристаллическую структуру, о чем сообщалось в [16]. Выращенные наноструктуры ZnO отслеживают кристаллические центры. Морфология поверхности образца, изготовленного с буферным слоем ZnO и напыленного при 50 Па, представ-

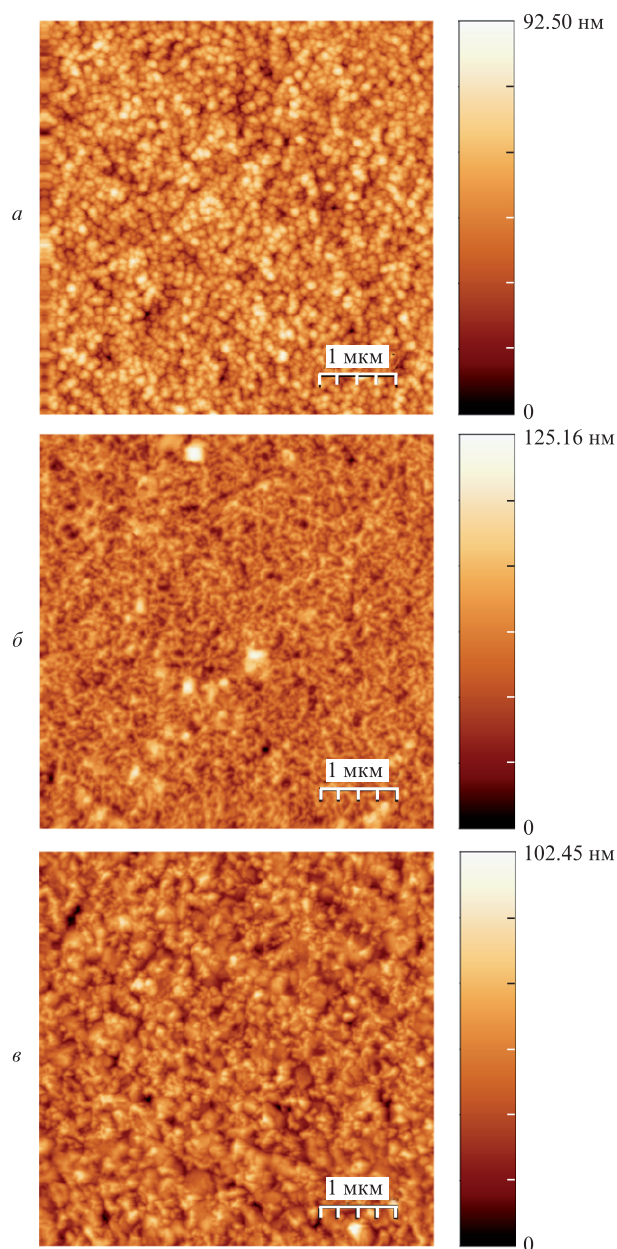


Рис.1. АСМ-изображения наноструктурированных пленок ZnO. Изготовлены на основе различных центров роста, полученных напылением при давлениях кислорода 20 (*а*), 50 (*б*) и 100 Па (*в*).

лена на рис.1,*б*. Увеличение давления кислорода, используемого в процессе напыления буферного слоя, приводит к изменению морфологии поверхности. В отличие от образца, показанного на рис.1,*а*, она представляет собой неоднородную структуру с большим (100–200 нм) размером зерна. Кроме того, рост давления кислорода ухудшает кристаллическую структуру буферного слоя. При дальнейшем его увеличении (до 100 Па) в процессе напыления буферного слоя неоднородность структуры поверхности (рис.1,*в*) сохраняется. В этом случае размер зерен также составляет 100–200 нм. Более того, при столь высоком давлении кислорода только что приготовленный буферный слой является практически аморфным.

СЭМ-изображения наноструктур ZnO, покрытых слоем Au, представлены на рис.2. Образец на рис.2,*а* представляет собой однородную плотно упакованную структуру с маленькими зернами, что подтверждает результаты,

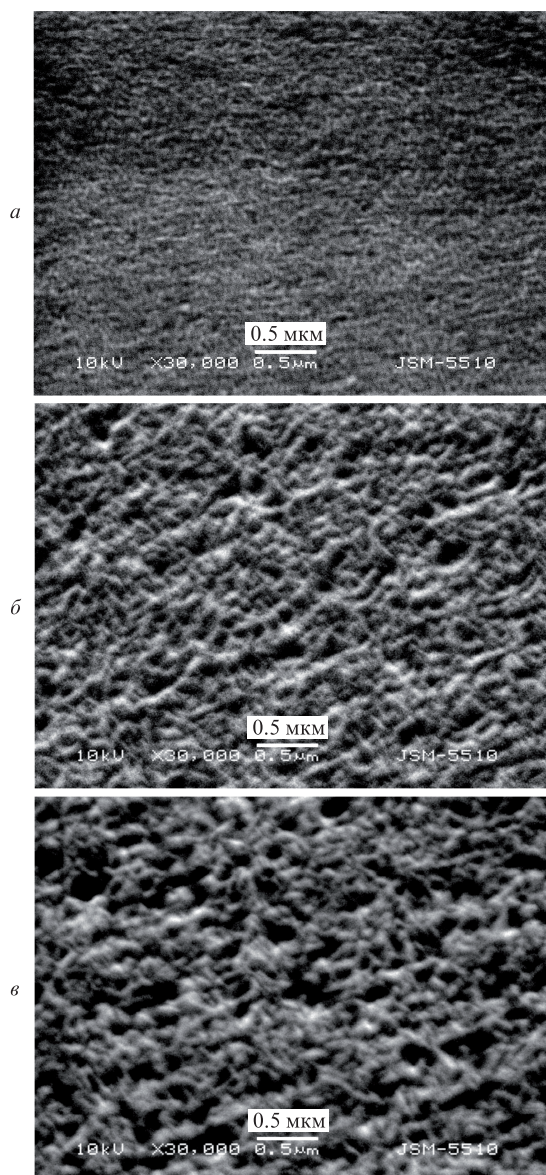


Рис.2. СЭМ-изображения покрытых слоем Au наноструктурированных пленок ZnO. Изготовлены на основе различных центров роста, полученных напылением при давлениях кислорода 20 (а), 50 (б) и 100 Па (в).

полученные с помощью АСМ. Заметим, что нет никакой существенной разницы в морфологии поверхностей образцов, изготовленных при более высоких давлениях кислорода (50 и 100 Па) после их покрытия слоем Au (рис.2, б и в).

Высокий коэффициент усиления интенсивности ГКР практически означает наличие пространственной неоднородности. Огромная интенсивность ГКР обычно имеет место в так называемых горячих точках, т.е. в очень маленьких объемах в полостях между наночастицами металла [19–21]. Теоретические исследования показывают, что локальное электромагнитное поле вблизи них сильно ограничено горячими точками вследствие резонанса поверхностных плазмонов, что приводит к неоднородному распределению электромагнитной энергии [22]. Так как ансамбли металлических наночастиц обеспечивают высокую концентрацию нанополостей между частицами, т.е. горячих точек ГКР, они представляются идеальными подложками для наблюдения ГКР. В связи с этим наноструктуры ZnO после покрытия слоем Au дополнительно

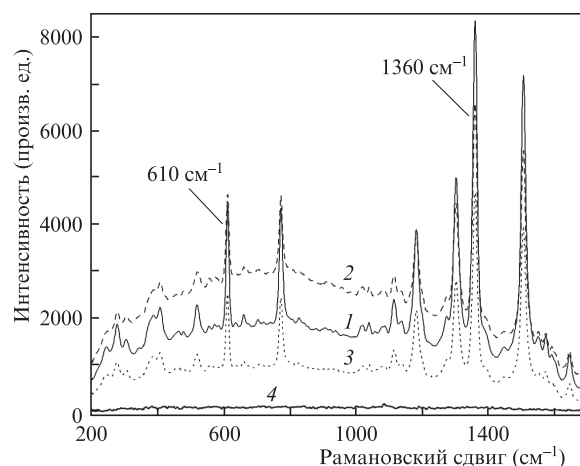


Рис.3. Спектры ГКР наноструктурированных образцов ZnO, покрытых слоем Au. Центры роста формировались при давлении кислорода 20 (1), 50 (2) и 100 Па (3). Опорный сигнал 4 получен от покрытой слоем Au гладкой пленки ZnO.

тестировались для изучения их пригодности в качестве подложек для ГКР-измерений с учетом их морфологии, представленной на рис.2.

Спектры ГКР молекул R6G, нанесенных на поверхность образцов ZnO, покрытых слоем Au, представлены на рис.3. Сильные пики на частотах 610, 772, 1182, 1303, 1360 и 1505 cm^{-1} принадлежат рамановским спектрам молекул R6G. Интенсивность рамановских сигналов сравнивалась с интенсивностью опорного сигнала, полученного от гладкой пленки ZnO, покрытой слоем Au, с нанесенным на поверхность раствором R6G. Как и ожидалось, от покрытой слоем Au гладкой поверхности никакого сигнала зарегистрировано не было (рис.3). Наибольшая интенсивность сигнала была получена от образца, приготовленного с буферным слоем, напыленным при давлении кислорода 20 Па (рис.3, кривая 1). Этот результат является следствием мелкозернистости структуры образца (см. рис.1, а). При использовании покрытых слоем Au наноструктур ZnO с более крупными зернами, таких как образцы на рис.1, б и в, интенсивность рамановских пиков уменьшилась. Стоит отметить, что тенденция к снижению интенсивности рамановских пиков сохраняется по мере роста размера зерна. Этот результат находится в хорошем согласии с данными работы [23]. Наблюдаемая зависимость связана с более высокой плотностью распределения пространственных неоднородностей, реализованной в пленке с наименьшим размером зерна. Вдобавок эванесцентная природа ближнего поля обеспечивает сильное повышение интенсивности в зазорах с размерами всего лишь несколько нанометров. С увеличением зазора интенсивность быстро падает.

Для того чтобы оценить фактор усиления (EF), интенсивности рамановских спектров молекул R6G, находящихся на наноструктурированных пленках ZnO, покрытых слоем Au, были сопоставлены с интенсивностями спектров комбинационного рассеяния молекул R6G, находящихся в объеме. Спектр молекул R6G представлен на рис.4. Только пики на частотах 610 и 1360 cm^{-1} принадлежат молекулам R6G. Все остальные пики на рисунке принадлежат этанолу. Таким образом, только слабые пики, наблюдаемые на частотах 610 и 1360 cm^{-1} в нормальном рамановском спектре, позволили оценить EF. Для его оценки было использовано следующее соотношение:

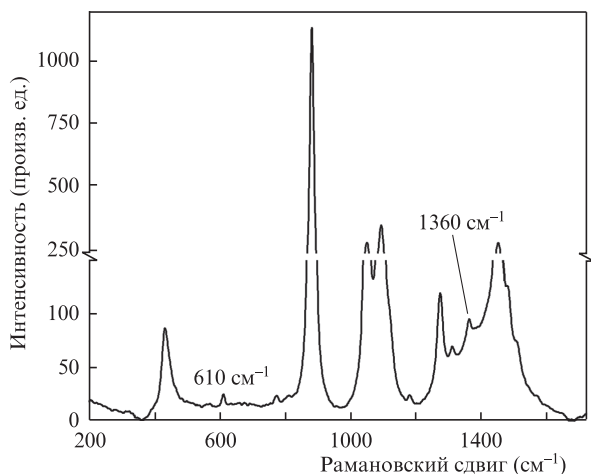


Рис. 4. Нормальные рамановские спектры молекул R6G, растворенных в этаноле, при возбуждении на $\lambda = 785$ нм.

$$EF = \frac{I_{\text{сers}} N_{\text{bulk}}}{I_{\text{bulk}} N_{\text{сers}}} \quad (1)$$

Здесь $I_{\text{сers}}$ и I_{bulk} – интенсивности пиков ГКР и рассеяния молекулами в объеме; $N_{\text{сers}}$ и N_{bulk} – число молекул, участвующих в ГКР и в комбинационном рассеянии молекулами в объеме. Величина $N_{\text{сers}}$ принималась равной $\sim 7 \times 10^8$ для лазерного пятна диаметром 100 мкм, N_{bulk} составляло $\sim 8 \times 10^{12}$. Отношение $N_{\text{bulk}}/N_{\text{сers}}$ было равно $\sim 1 \times 10^4$. Интенсивности $I_{\text{сers}}$ и I_{bulk} , нормированные на поток возбуждающих лазерных фотонов, определялись с использованием рамановских спектров, приведенных на рис. 3, 4. Отношение интенсивностей максимумов и минимумов в спектрах ГКР для самых больших пиков менялось от 3 до 5, как это показано на рис. 3, тогда как для нормального рамановского спектра это отношение равно примерно 1. Наконец, фактор усиления EF, рассчитанный по формуле (1) для наноструктур ZnO, покрытых слоем Au, составил $10^6 - 10^7$, т. е. ГКР-«чувствительность» золотых наноструктурированных пленок достаточно высока. Однако следует отметить, что в наших экспериментах рамановское рассеяние молекулами R6G является нерезонансным. Резонансное рамановское рассеяние при использовании лазерного возбуждения на $\lambda = 530$ нм для молекул R6G может увеличить фактор усиления более чем в 1000 раз.

4. Выводы

Для исследований по спектроскопии ГКР были изготовлены наноструктурированные пленки ZnO. Рамановские спектры родамина 6G были измерены при длине волны возбуждения 785 нм после покрытия наноструктур ZnO тонким слоем Au. Наибольшая интенсивность спек-

тра, полученная от образца, который был изготовлен с буферным слоем, напыленным при давлении кислорода 20 Па, является следствием малого размера гранул полученной структуры. Спектры ГКР были сопоставлены с рамановскими спектрами покрытой слоем Au гладкой пленки ZnO, а также с нормальными рамановскими спектрами молекул R6G, находящихся в объеме раствора. Для всех наноструктур ZnO, покрытых слоем Au, фактор усиления интенсивности ГКР составил $10^6 - 10^7$.

Работа частично поддержана Болгарским Министерством образования и науки по контракту DO 02-293/08. Авторы благодарят Д-ра М. Stankova из Университета Roviro и Virgili, Испания, за АСМ-измерения.

1. Féliđj N., Aubard J., Lévi G., Krenn J.R., Hohenau A., Schider G., Leitner A., Aussenegg F.R. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3095 (2003).
2. Duan G., Cai W., Luo Y., Li Y., Lei Y. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 181918 (2006).
3. Qian L.H., Yan X.Q., Fujita T., Inoue A., Chen M.W. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 153120 (2007).
4. Duan G., Cai W., Luo Y., Li Z., Li Y. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 211905 (2006).
5. Sakano T., Tanaka Y., Nishimura R., Nedyalkov N.N., Atanasov P.A., Saiki T., Obara M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 235304 (2008).
6. Huang M.H., Wu Y., Feick H., Tran N., Weber E., Yang P. *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
7. Lui Z.W., Ong C.K., Yu T., Shen Z.X. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 053110 (2006).
8. Park S.-H., Kim S.-H., Han S.-W. *Nanotechnol.*, **18**, 055608 (2007).
9. Nishimura R., Sakano T., Okato T., Saiki T., Obara M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4799 (2008).
10. Sun Y., Fuge G.M., Ashfold M.N.R. *Superlattice Microst.*, **39**, 33 (2006).
11. Hartanto A.B., Ning X., Nakata Y., Okada T. *Appl. Phys. A*, **78**, 299 (2004).
12. Sun Y., Doherty R.P., Warren J., Ashfold M.N.R. *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 257 (2007).
13. Okada T., Agung B.H., Nakata Y. *Appl. Phys. A*, **79**, 1417 (2004).
14. Conley J.F., Stecker L., Ono Y. *Nanotechnol.*, **16**, 292 (2005).
15. Dikovska A.Og., Atanasova G.B., Nedyalkov N.N., Stefanov P.K., Atanasov P.A., Karakoleva E.I., Andreev A.Ts. *Sens&Act. B*, **146**, 331 (2010).
16. Dikovska A.Og., Atanasov P.A., Vasilev C., Dimitrov I.G., Stoyanov T.R. *J. Optoelectron.&Adv. Mater.*, **7**, 1329 (2005).
17. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. *Rev. Sci. Instr.*, **78**, 013705 (2007).
18. Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H. *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
19. Xu H.X., Bjerneld E.J., Käll M., Börjesson L. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4357 (1999).
20. Xu H.X., Aizpurua J., Käll M., Apell P. *Phys. Rev. E*, **62**, 4318 (2000).
21. Michaels A.M., Jiang J., Brus E. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11965 (2000).
22. Imamova S., Dikovska A., Nedyalkov N., Atanasov P., Sawczak M., Jenrizejewski R., Sliwinski G., Obara M. *J. Optoelectron.&Adv. Mat.*, **12**, 500 (2010).
23. Hossain M.K., Shibamoto K., Ishioka K., Kitajima M., Mitani T., Nakashima S. *J. Lumin.*, **122-123**, 792 (2007).