

УДК 539.211

**ГКР-ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ СТРУКТУР**

Алина Александровна Доброносова

*Магистр 1 года,**кафедра «Электронные технологии в машиностроении»**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана**Научный руководитель: Е.В. Панфилова,**кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»*

Ключевые слова: *наноплазмоника (nanoplasmonics), гигантское комбинационное рассеяние (surface-enhanced Raman scattering), синтетический опал (synthetic opal).*

Аннотация: *В данной работе рассмотрена природа и особенности гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), возникающего на опаловой наноструктуре. Представлен обзор по созданию различных типов ГКР-активных подложек, полученных на основе опаловой матрицы. Рассмотрены пути повышения эффективности полученных образцов и перспективы их использования.*

**Введение**

Наноплазмоника – это составляющая часть нанооптики, то есть оптики на нанометровых масштабах. Наноплазмоника изучает явления, связанные с колебаниями электронов проводимости в металлических наноструктурах и наночастицах, представленных на рисунке 1, и взаимодействием этих колебаний со светом, атомами и молекулами с целью создания сложных оптических устройств [1]. Плазмонные колебания в наночастицах существенно отличаются от электромагнитных волн, распространяющихся по поверхности металла («поверхностных плазмонов»). Именно эти колебания, которые называют локализованными плазмонами, являются основой всех приложений наноплазмоники.

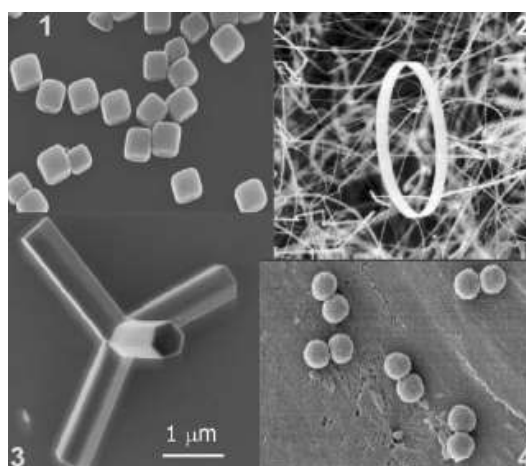


Рис.1. Примеры некоторых наночастиц, для которых разработаны эффективные методы синтеза. 1 – серебряные кубики со стороной 175 нм; 2 – нанокольцо из окиси цинка; 3 – кристаллы окиси цинка в форме тетраподов; 4 – кластеры из двух наносфер [1]

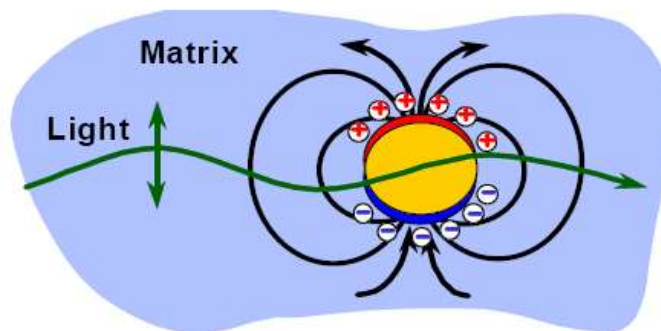


Рис. 2. Схема возбуждения колебаний плазмона на поверхности металлической сферы под действием внешнего излучения

Благодаря данным свойствам наночастиц удалось обнаружить целый ряд оптических явлений. Например, благодаря этому удалось увеличить и детектировать эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

При рассеянии света на колеблющихся молекулах очень малая доля фотонов переизлучается с частотой, сдвинутой на частоту колебания молекулы. По сдвигу частоты можно идентифицировать молекулу.

Этот слабый эффект был открыт Раманом и известен как комбинационное рассеяние света (КРС). Этот эффект открывает широкие возможности для идентификации веществ и исследования изменений, происходящих в них под действием окружающей среды.

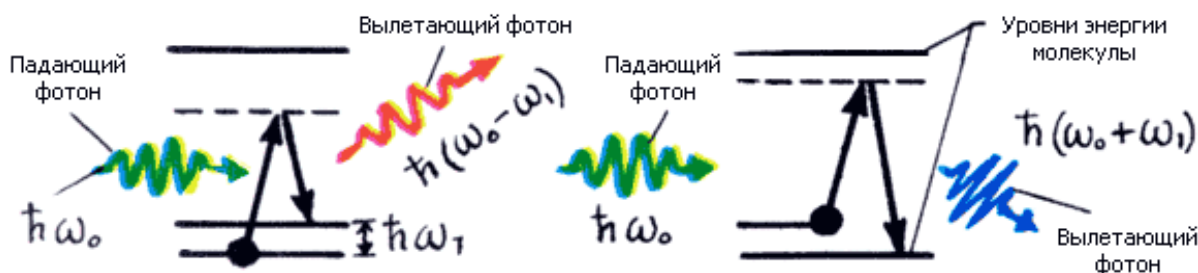


Рис.3. Природа комбинационного рассеяния света

Однако, далеко не все вещества дают достаточно сильный сигнал для наблюдения эффекта, и задача идентификации становится неразрешимой. Но спустя десятки лет ученые обнаружили, что для молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях (в особенности на частичках благородного металла) доля рамановских фотонов увеличивается в  $10^6 \dots 10^7$  раз. Это явление известно, как гигантское комбинационное рассеяние света (ГКРС).

Свое применение ГКР эффект находит в различных областях. Так, например, ученые пытаются визуализировать молекулярное строение живого организма. Для этого в вену мыши вводится инъекция из ГКР-активных наночастиц, затем под анестезией организм мыши исследуется на раман-спектрометре. Т.к. печень является основным местом для накопления наночастиц, мы видим ее яркое изображение: красный цвет является более интенсивным и черный – менее [2].

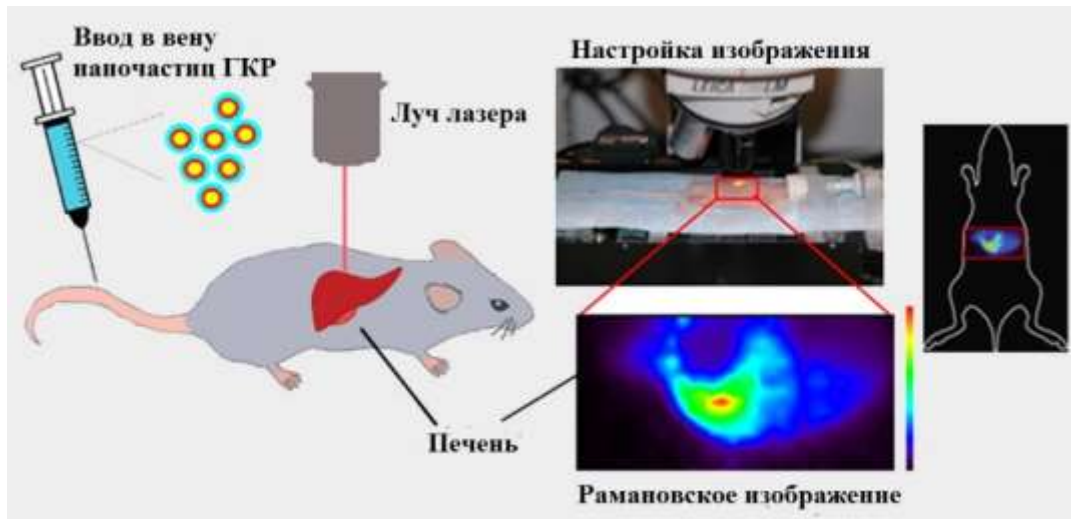


Рис. 4. Молекулярная визуализация организма

Еще одно важное применение ГКР эффект нашел в медицине. В настоящее время разрабатывается стратегия сверхчувствительного обнаружения и диагностики рака в режиме реального времени в естественных условиях патологии с помощью ГКР молекул.

Не менее важным является применение ГКР эффекта в области пищевой и медицинской безопасности. ГКР активные элементы способны быстро и с высокой чувствительностью обнаруживать пестициды в свежих продуктах или чае, незаконные добавки в обработанных продуктах [2]. На рисунке 5 представлены спектры чистого виноградного вина и вина с различными добавками.

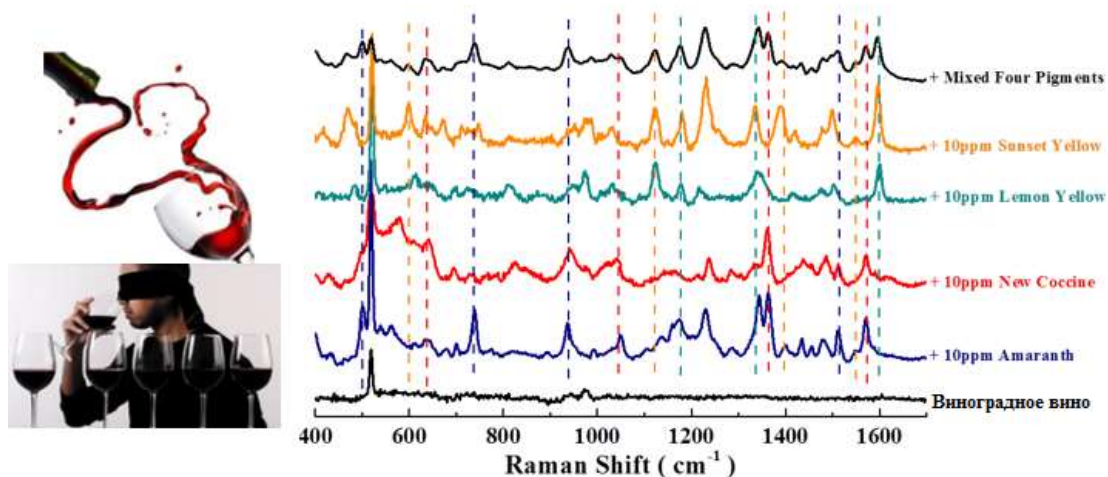


Рис. 5. Обнаружение пищевых добавок

На основе ГКР создают различные источники света, называемые нанолазерами. Также создается элементная база современных компьютеров. Различные волноводы и светодиоды. Еще одним важным применением наноплазмоники является создание метаматериалов, искусственных материалов, в которых место обычных атомов занимают плазмонные наночастицы или наноструктуры специально подобранной формы.

### Гигантское комбинационное рассеяние(ГКР)

Существует достаточно большое количество теорий, объясняющих эффект ГКР, однако наиболее популярным и экспериментально подтвержденным является объяснение в терминах резонансного КРС, обусловленного электромагнитным механизмом. В основе электромагнитного механизма лежит резонансное взаимодействие оптического излучения с

поверхностными плазмонами, приводящее к резкому возрастанию локального электромагнитного поля. Другим объяснением ГКР в настоящее время принято считать химический механизм. В случае химического механизма считается, что под воздействием оптического излучения увеличивается поляризуемость молекул, адсорбированных на поверхности металлических наночастиц. Увеличение поляризуемости связывают, как правило, или с увеличением дипольного момента молекул, или с переносом заряда с металлической наночастицы на адсорбированную молекулу. Общий коэффициент усиления складывается из химического и электромагнитного усиления.

Успешная реализация метода ГКР в значительной степени зависит от взаимодействия между адсорбированными молекулами и поверхностью плазмонных структур. Часто в качестве материала подложек для ГКР используются такие металлы, как золото (Au), серебро (Ag) и медь (Cu), хотя наиболее распространенными металлами для создания ГКР-активных наночастиц в настоящее время являются золото и серебро. Во-первых, коэффициент усиления локального поля, который прямо пропорционален квадрату отношения действительной части диэлектрической проницаемости к мнимой, в оптическом диапазоне длин волн для серебра значительно выше, чем для других металлов, поскольку в этом диапазоне величина мнимой части диэлектрической проницаемости серебра меньше, чем у остальных. С другой стороны, золото является более стойким металлом к окружающей среде по сравнению с серебром, которое легко окисляется. Медь крайне редко рассматривается в качестве материала для ГКР-активных подложек из-за своей высокой реакционной способности на воздухе. Наночастицы всех трех металлов имеют плазмонную активность в большей части видимого и ближнего инфракрасного диапазона длин волн, используемых для большинства измерений КРС. Для применения в аналитических целях в спектроскопии ГКР в настоящее время используются, в основном, два типа наноструктурированных материалов на основе серебра или золота. Первый тип материалов – заранее приготовленный коллоидный раствор наночастиц, к которому добавляют анализируемый раствор. Второй тип материалов – керамические подложки с нанесенными на них наночастицами серебра или золота [3].

### **Разработка структуры ГКР-активной подложки**

Наиболее существенным фактором, влияющим на усиление электромагнитного поля, является форма наночастиц ГКР-структур. В научных работах встречаются множества различных форм (правильных треугольников, треугольников с усеченными вершинами, гексагонов и т.д.), но в основном эффективность тех или иных форм доказана только теоретически, однако экспериментальных работ, подтверждающих теоретические расчеты, совсем немного.

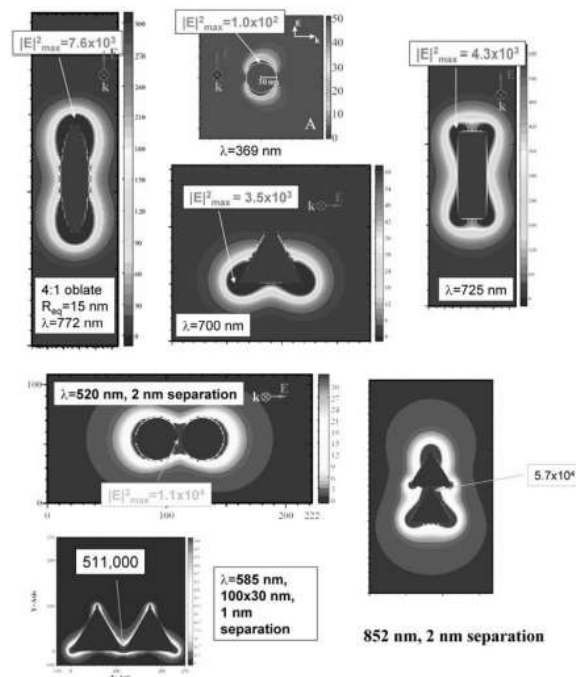


Рис.6. Усиление падающего излучения в зависимости от формы наночастицы

В своей работе авторы рассматривают наночастицы полусферической формы. Получение эффективной наноструктуры для датчика ГКР достигается здесь за счет нанесения слоя синтетического опала, на поверхности которого формируется пленка золота.

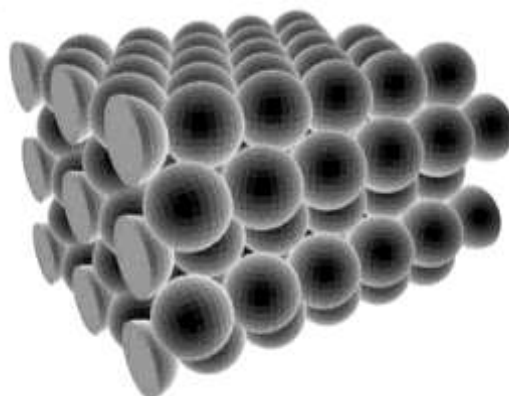


Рис.7. Синтетический опал

Синтетический опал – материал, образованный монодисперсными сферическими кварцевыми частицами диаметром 150-900 нм, упакованными в виде гранецентрированной кубической решетки.

Главным преимуществом использования синтетического опала, в отличие от иных ГКР активных частиц, является то, что он представляет из себя упорядоченную самоорганизующуюся структуру. Технология формирования опаловой матрицы значительно проще типовой планарной технологии формирования 3-D структур, так как не требует капитальных затрат на оборудование и является одноступенчатой.

Исследуемые образцы представляют собой сформированную на подложках из стекла либо ситалла структуру, состоящую из адгезионного слоя хрома Cr толщиной 1 мкм, опаловой пленки толщиной в несколько слоев сфер кремнезема SiO<sub>2</sub> средним диаметром 280 нм и слоя золота Au с варьируемой толщиной до 180 нм (рис. 9). Варьируя временем нанесения золота в пределах указанных толщин золотой пленки на свидетеле, на поверхности опаловой пленки

можно сформировать как «островки», так и сплошную повторяющую рельеф опаловой матрицы пленку золота (рис. 8).

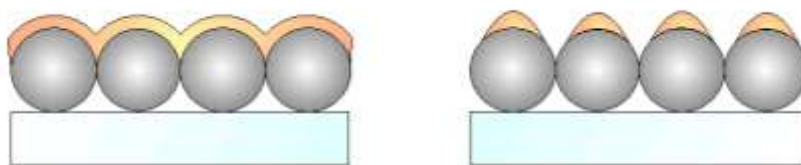


Рис. 8. Варианты структур, получаемых при осаждении тонкой пленки на опаловую матрицу

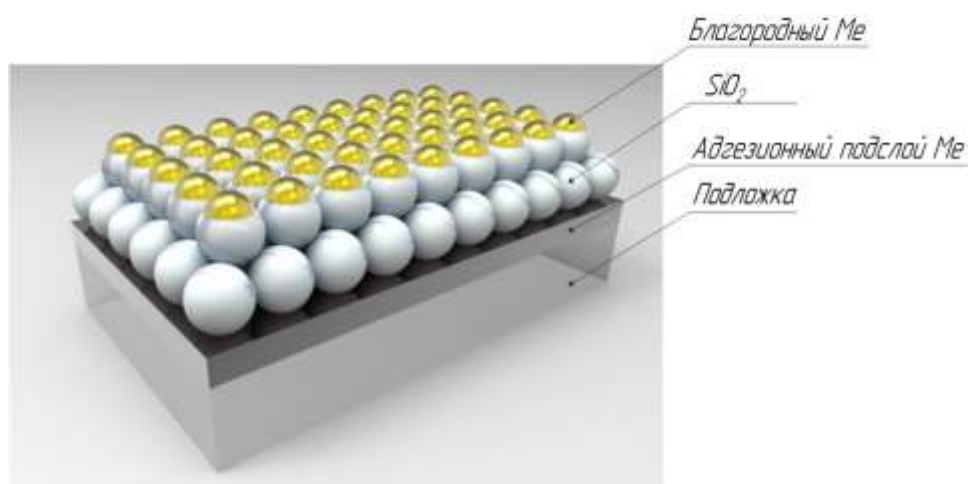


Рис.9. Структура ГКР-активной подложки

Слои хрома и золота наносились методом магнетронного распыления в вакууме с помощью системы для нанесения пленок в вакууме SPI supplies Учебно-инженерного центра нанотехнологий, нано- и микросистемной техники МГТУ им. Н.Э.Баумана и установки вакуумного нанесения тонких пленок кафедры «Электронные технологии в машиностроении» названного университета. Опаловые пленки наносились методом вертикального вытягивания из коллоидного раствора кремнезема. Режимы магнетронного распыления представлены в таблице 1, а внешний вид установки на рисунке 10.

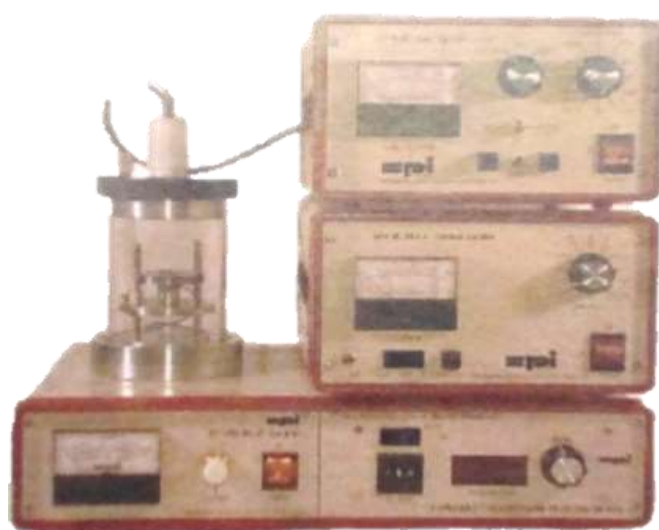


Рис.10. Внешний вид установки SPI supplies

Таблица 1. Режимы магнетронного распыления

| № п/п | Параметр                                | Значение |
|-------|-----------------------------------------|----------|
| 1     | Рабочее давление, Па                    | 10       |
| 2     | Ток, мА                                 | 50       |
| 3     | Напряжение, В                           | 1000     |
| 4     | Время нанесения, сек                    | 30-150   |
| 5     | Расстояние от образца до магнетрона, мм | 30       |

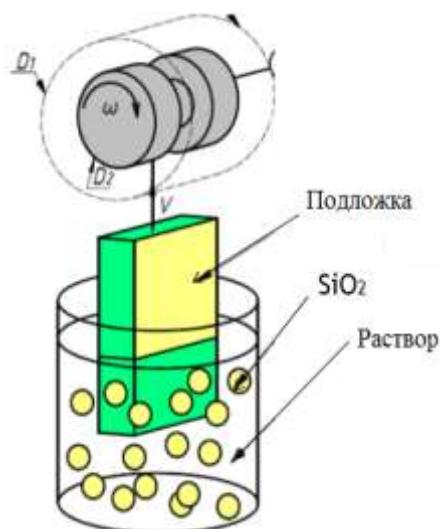


Рис.11. Схема вытягивания

Опаловые пленки наносились методом вертикального вытягивания (рис.11) из коллоидного раствора кремнезема. Режимы вытягивания представлены в таблице 2.

Таблица 2. Режимы вытягивания опаловой пленки

| № п/п | Параметр               | Значение  |
|-------|------------------------|-----------|
| 1     | Время вытягивания, мин | 20        |
| 2     | Концентрация, %        | 0,8...1,1 |

Подобного рода структуры интересны с точки зрения возникновения плазмонных эффектов, поэтому определенный интерес представляло исследование спектров их комбинационного рассеяния. На рисунке 12 представлен спектр, полученный для золота с толщиной пленки на свидетеле 50 и 180 нм, свидетельствующий о наличии ГКР-эффекта на полученных структурах и необходимости дальнейших детальных исследований в этой области.

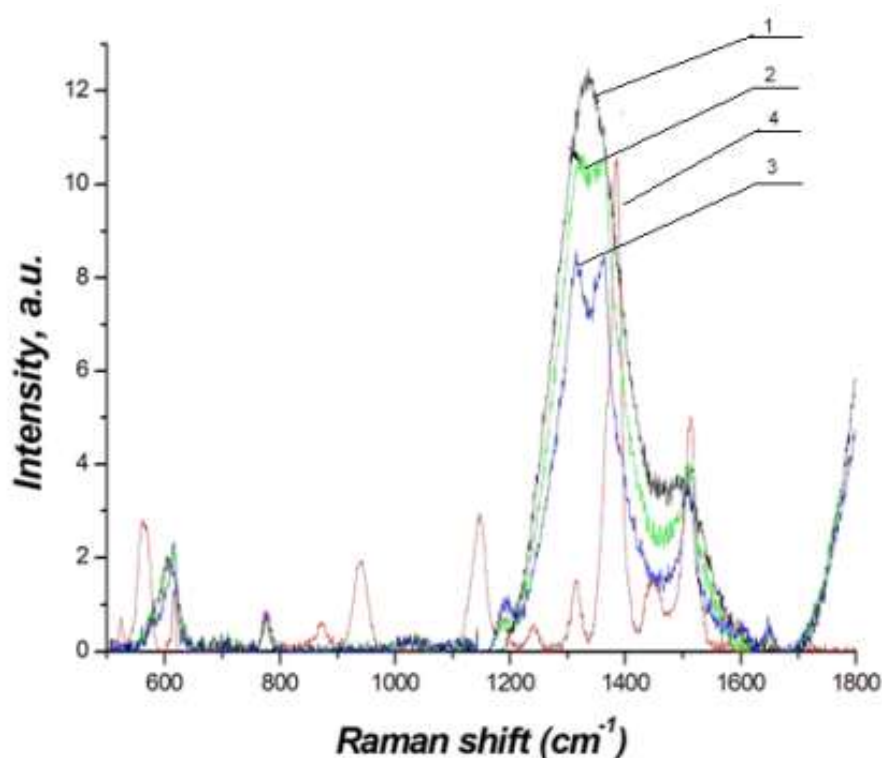


Рис. 12. Спектры КР: Рамановский спектр образца без использования красителя (1), спектр красителя родамин 6Ж (2,3), опорный спектр полученный на образцах с золотыми наностержнями (4) [4]

Проанализировав полученные результаты можно сделать вывод что разработанные нами образцы являются ГКР-активными подложками, но требуют изменения структуры для увеличения интенсивности данного эффекта.

#### Повышение эффективности ГКР-подложек

Для повышения ГКР эффекта разработанных подложек необходимо усовершенствовать их структуру. На рисунке 13 представлены возможные варианты покрытия опаловых структур, которые могут увеличить эффективность образцов.

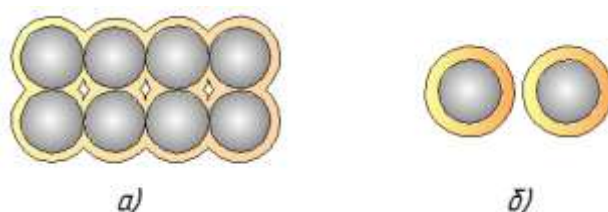


Рис. 13. Варианты геометрии усовершенствованных структур, получаемых при осаждении тонкой пленки на опаловую матрицу: а-композитная структура; б- полностью покрытые сферы

Проанализировав научные публикации на данную тему, наибольшей интенсивностью излучения на сферической наночастице обладают структуры, представленные на рисунке 14.

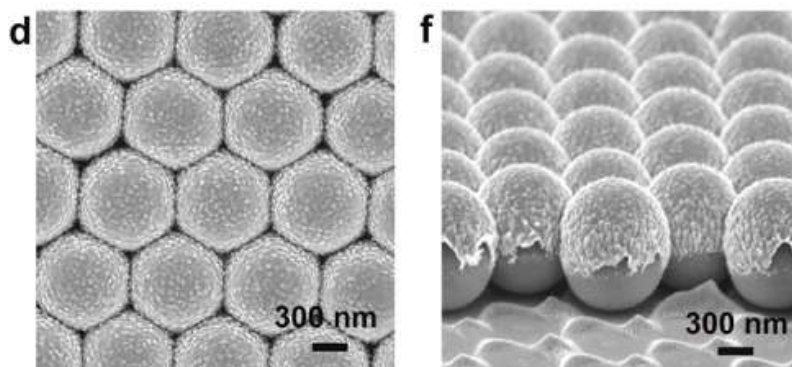


Рис.14.Опаловая структура, покрытая нанотрубками [5]

Еще одним из вариантов улучшения ГКР является использование отражающего тонкопленочного подслоя, как сплошного, так и островкового (рис.15). В качестве подслоя предлагается использовать такие материалы как золото, хром, алюминий.

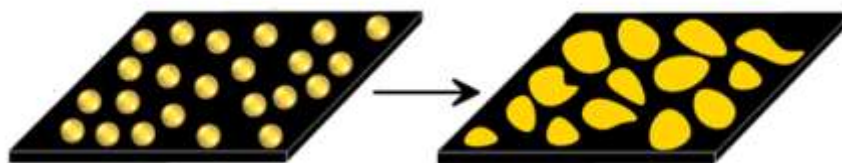


Рис.15. Островковая пленка золота

Также не мало важную роль в создании данных структур является выбор материала подложки. Чаще всего используют такие материалы как кремний, различные керамики, стекло. Поэтому для получения эффективной структуры необходимо исследовать спектры на различных образцах, с целью подбора оптимального материала.

### Вывод

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии формирования слоистых структур на основе опаловых матриц, в частности, при изготовлении чувствительных элементов газовых сенсоров, ГКР-подложек и эмиссионных устройств.

Авторы выражают благодарность Самойловичу М.И. (ЦНИТИ Техномаш) за предоставленный коллоидный раствор кремнезема и Цветкову М.Ю. (Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН) за помощь в проведении КР-исследований.

### Литература

1. Климов В.В. Наноплазмоника // Российские нанотехнологии. 2009. № 9-10. С. 23–25.
2. Otto A. Surface-enhanced Raman scattering: "Classical" and "Chemical" origins [Light scattering in solids, ed. by M. Cardona, G. Guntherodt]. B., 1984.
3. Кошечев С.В. Оптимизация активных элементов датчиков, использующих эффект гигантского комбинационного рассеяния // Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук, СПб. Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 2006. – 18с.
4. М.Ю. Цветков, В.Н. Баграташвили, М.И. Самойлович, Н.Г. Хлебцов, Б.Н.Хлебцов, С.А. Евлашин. SERS подложки на основе самоассемблированных и гибридных плазмонных наноструктур // XIX Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России»: Сборник научных трудов. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 368-385 с.

5. Nathan G. Greeneltch, Martin G. Blaber, Anne-Isabelle Henry, George C. Schatz and Richard. P. Immobilized Nanorod Assemblies: Fabrication and Understanding of Large Area Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates [Analytical chemistry]. US. 2015.