

УСИЛЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА С ПРИМЕНЕНИЕМ Au/Si-Ge- И Au/Ge-НАНОСТРУКТУР

А. С. Мацукович^{1*}, О. Ю. Наливайко², К. В. Чиж³, С. В. Гапоненко¹

УДК 535.375.5;620.3

¹ Институт физики НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: a_matsukovich@tut.by

² ОАО “ИНТЕГРАЛ” управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”, Минск, Беларусь

³ Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской АН, 119991, Москва, Россия

(Поступила 16 октября 2018)

Показана возможность усиления комбинационного рассеяния света с помощью Au/SiGe- и Au/Ge-подложек, полученных методами химического осаждения слоев SiGe и Ge из газовой фазы при пониженном давлении на кремниевые подложки и термического осаждения золота. На основе анализа поверхности подложек методом сканирующей зондовой микроскопии определена форма образовавшихся наноструктур — конусообразные наностержни. Данные наноструктуры позволяют получить усиление комбинационного рассеяния света митоксантрона ($C = 10^{-5} M$) как минимум на 2–3 порядка. Показано, что при возбуждении гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) на длине волны 785 нм наблюдается дополнительное усиление ГКР-сигнала от 1.7 до 4.3 раза для Au/Ge и от 1.5 до 5.5 раза для Au/SiGe-подложек.

Ключевые слова: конусообразные наностержни, кремний, германий, золото, гигантское комбинационное рассеяние света.

The Raman scattering enhancement is shown using Au/SiGe and Au/Ge substrates obtained by the method of chemical deposition of SiGe and Ge layers from the gaseous phase under reduced pressure on silicon substrates and thermal deposition of gold. AFM image analysis shows the cone-shaped nanorods formed on the surface of the substrates. These nanostructures permit to obtain the enhancement of Raman scattering of mitoxantrone ($C = 10^{-5} M$) up to 2–3 orders as a minimum. Using the 785 nm excitation wavelength, an additional enhancement of the SERS signal in 1.7–4.3 times for the Au/Ge substrates and in 1.5–5.5 times for the Au/SiGe substrates is observed.

Keywords: cone-shaped nanorods, silicon, germanium, gold, surface enhanced Raman scattering.

Введение. Гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР) — эффективный спектральный метод определения структуры молекул, адсорбированных на поверхности металлических наноструктур. Генерация локализованных поверхностных плазмонов на поверхности металла обуславливает усиление взаимодействия света с веществом, что приводит к увеличению КР в 10^4 – 10^6 раз [1], а в некоторых случаях в 10^{14} раз [2–5]. Существует множество способов получения ГКР-активных подложек, среди них электронно-лучевая и коллоидная литография [6], послойная самосборка [7], технология Лангмюр—Блоджетт [8], разрыхление металлических пленок механически, химически, а также с помощью бомбардировки или УФ облучения [9], металлизация поверхности коллоидных кристаллов [10], коллоидные сэндвич-структуры [11], осаждение металла на SiGe-нанокристаллы, выращенные с использованием механических напряжений при субмонослойной эпитаксии [12, 13]. Однако многие из этих способов достаточно трудоемкие и требуют дорогостоящего оборудования.

RAMAN SCATTERING ENHANCEMENT USING Au/Si-Ge AND Au/Ge NANOSTRUCTURES

A. S. Matsukovich^{1*}, O. Y. Nalivaiko², K. V. Chizh³, S. V. Gaponenko¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: a_matsukovich@tut.by; ² JSC “Integral” – Holding Management Company, Minsk, 220108, Belarus; ³ Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia)

Наиболее эффективными материалами для ГКР-активных подложек являются наночастицы благородных металлов (Au, Ag, Cu). В то же время гетероструктуры металл/полупроводник, которые широко применяются в нанoeлектронике, оптоэлектронике, плазмонике, медицинской диагностике, катализе [14], также могут быть эффективными для усиления КР [15, 16].

Кремний и германий широко используются в биочипах и микропробах в биологии и медицине за счет их биосовместимости и стабильности [17, 18]. Кроме того, устройства на основе Si и Ge могут быть совместимы с существующей технологией интеграции. Таким образом, получение ГКР с помощью Si- и Ge-подложек позволит расширить их применение в биохимическом анализе и детектировании.

В данной работе проведены исследования ГКР-активности новых гибридных наноструктур, представляющих собой SiGe- и Ge-подложки, покрытые пленкой золота.

Эксперимент. Осаждение слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и Ge (табл. 1) осуществлялось в промышленном горизонтальном реакторе пониженного давления с горячими стенками “Лада-34”. В качестве подложек использованы пластины кремния диаметром 100 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением $12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, легированные бором. При осаждении слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ отношение потоков моногермания к моносилану 0.015, температура $500 \text{ }^\circ\text{C}$, давление 53.3 Па. Осаждение германия проводилось при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 40 Па на подслое аморфного кремния, осаждаемый в этом же реакторе без прерывания процесса. При осаждении пленок аморфного кремния температура $500 \text{ }^\circ\text{C}$, давление 33.25 Па, длительность осаждения 600 с.

Т а б л и ц а 1. Образцы Ge и SiGe с термически осажденным слоем золота (температура $500 \text{ }^\circ\text{C}$)

Подложка	Длительность осаждения	Давление, Па
<i>Ge на Si с подслоем $\alpha\text{-Si}$ (10 мин, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 33.25 Па)</i>		
Ge I	0 мин 40 с	40
Ge II	1 мин 20 с	40
Ge III	2 мин 00 с	40
<i>SiGe на Si</i>		
SiGe I	2 мин 00 с	53.3
SiGe II	4 мин 00 с	53.3
SiGe III	6 мин 00 с	53.3

Перед осаждением золота проводилась обработка поверхности образцов: кипячение в изопропанолe 10 мин, сушка в парах изопропанолa 2—3 мин, сушка на воздухе 3—4 мин. Остаточное давление перед осаждением золота $(6.7\text{—}9.3) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$. Осаждение золота осуществлялось термическим методом из вольфрамового тигеля, разогреваемого постоянным током до расплавления навески (температура не измерялась). Давление в процессе осаждения $\sim 0.13 \text{ Па}$. Толщина слоя Au (15 нм) определялась массой навески (вся навеска испарялась).

Для регистрации спектров ГКР использован спектрограф (Renishaw), оснащенный He—Ne-лазером ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$) и диодным лазером HPNIR785 ($\lambda = 785 \text{ нм}$). Время накопления сигнала 5 с. Спектры отражения и поглощения измерены с помощью спектрометра Cary-500 (Varian, США). Топография поверхности получена на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) в составе многофункционального комплекса NanoFlex (Solar LS, Беларусь).

Для анализа ГКР-активности подложек на их поверхность наносился водный раствор митоксантрона концентрацией $C = 10^{-5} \text{ М}$. Образцы высушивались в горизонтальном положении при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. На СЗМ-изображениях (рис. 1) видно, что поверхности SiGe- и Ge-подложек содержат конусообразные наностержни. Так, образцы SiGe I и SiGe II характеризуются шероховатостями высотой 50—150 нм и диаметром 0.5—1.0 мкм. Для подложки SiGe III наблюдается уплотнение, высота шероховатостей 50 нм. Подложки Ge I и Ge II характеризуются шероховатостями высотой 40—60 нм и диаметром 1 мкм. Для подложки Ge III на фоне шероховатостей высотой 50 нм наблюдаются структуры высотой 250 нм и диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$.

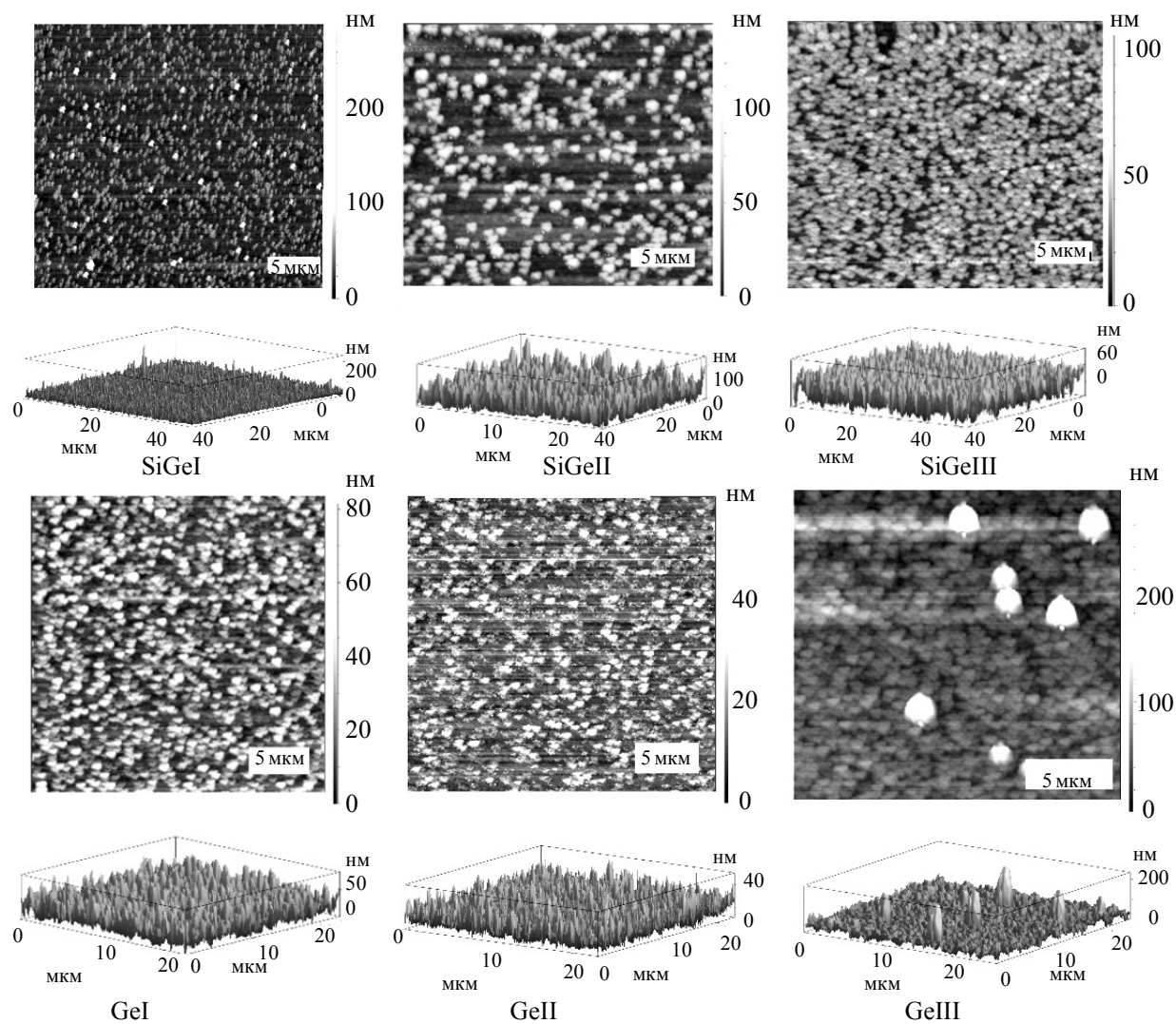


Рис. 1. СЗМ-изображения SiGe- и Ge-подложек

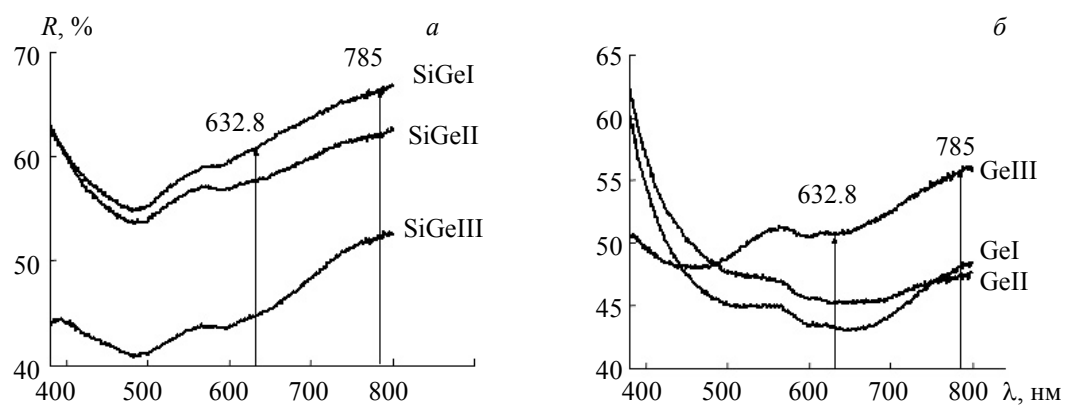


Рис. 2. Спектры отражения покрытых пленкой золота SiGe- (а) и Ge-подложек (б)

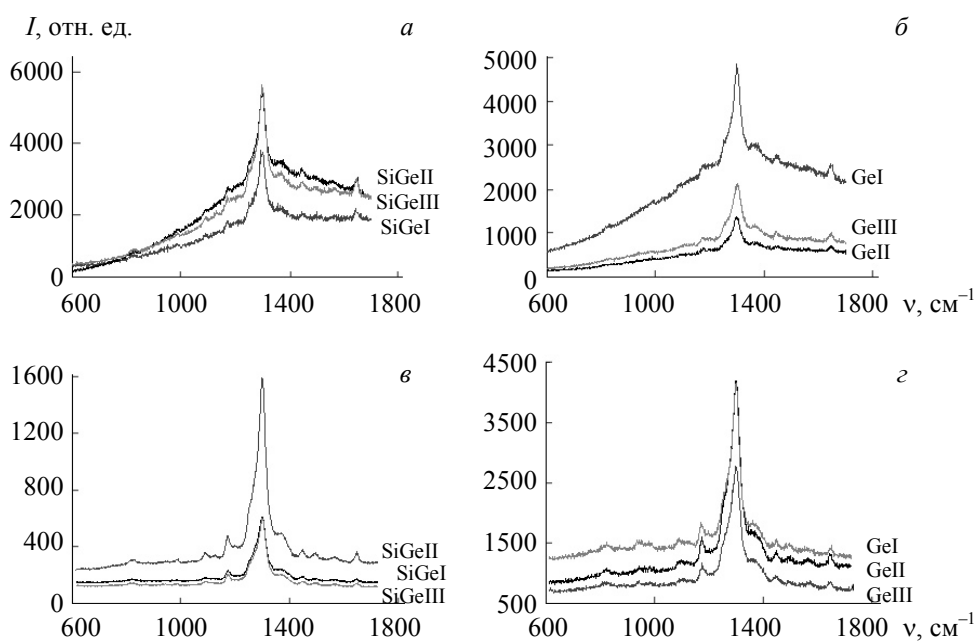


Рис. 3. ГР-спектры митоксантрона на подложках SiGe (*a*, *в*) и Ge (*б*, *г*), покрытых пленкой золота, при $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ (*a*, *б*) и 785 нм (*в*, *г*)

В спектрах отражения SiGe-наноструктур, покрытых слоем золота, наблюдаются плазмонные максимумы вблизи 488 и 588 нм (рис. 2, *a*). Для Ge-подложек проявляются максимумы при 500 и 600 нм, а также широкий подъем в области 630 нм (рис. 2, *б*).

На рис. 3 представлены спектры ГР митоксантрона на SiGe- и Ge-подложках, покрытых пленкой золота. В случае $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм сигнал КР митоксантрона при использовании SiGe-подложек без слоя золота не удалось зарегистрировать. Однако при наличии слоя золота на SiGe-подложках (рис. 3, *a*) наблюдается усиление интенсивности пика при 1304 см^{-1} в 10^3 раз. Кроме того, при $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм (рис. 3, *в*) видно дополнительное усиление сигнала ГР в 2.5 раза для подложки SiGe I, в 5.5 раза для SiGe II и в 1.5 раза для SiGe III. Аналогично в случае использования в качестве ГР-активных подложек Ge-наноструктур, покрытых слоем золота, при $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм (рис. 3, *б*) интенсивность сигнала КР возрастает на 2—3 порядка, в то время как при использовании Ge-наноструктур без золота сигнал КР зарегистрировать не удалось. При $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм (рис. 3, *г*) наблюдается дополнительное усиление сигнала в 1.7 раза для подложек Ge I и Ge III и в 4 раза для Ge II. Отметим, что при $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм для всех типов подложек наблюдается понижение фона люминесценции и проявляется ряд пиков, которые не удалось зарегистрировать при $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм. Данный результат может быть связан с тем, что возбуждение на $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм не совпадает с поглощением митоксантрона (рис. 4).

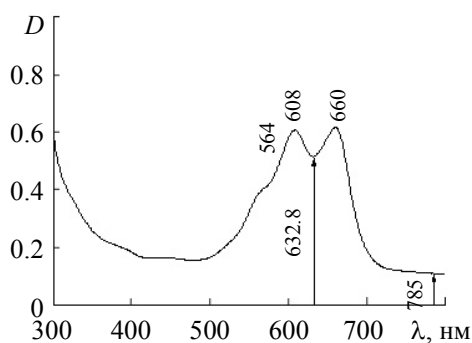


Рис. 4. Спектр поглощения водного раствора митоксантрона ($C = 10^{-5}$ М)

Заключение. Впервые получены Au/SiGe и Au/Ge ГКР-активные подложки, на поверхности которых сформированы конусообразные наностержни. Показано, что при $\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм можно получить усиление комбинационного рассеяния света митоксантроном на 2—3 порядка. При $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм наблюдается дополнительное усиление гигантского комбинационного рассеяния от 1.5 до 5.5 раза для Au/SiGe-подложек и от 1.7 до 4 раз для Au/Ge-подложек.

- [1] **K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld.** *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2957—2975
- [2] **S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov.** *Chem. Phys. Lett.*, **477** (2009) 411—414
- [3] **K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp.** *Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications*, Springer, Heidelberg and Berlin (2006)
- [4] **K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld.** *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, N 18 (2002) R597
- [5] **S. L. Kleinman, R. R. Frontiera, A. I. Henry, J. A. Dieringer, R. P. Van Duyne.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, N 1 (2013) 21—36
- [6] **И. Ю. Стецюра, Д. А. Горин.** *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*, **13**, № 2 (2013) 84—87
- [7] **R. K. Per.** *J. Colloid Interface Sci.*, **21** (1966) 569—594
- [8] **R. Singhal, A. Chaubey, K. Kaneto, W. Takashima, B. D. Malhotra.** *Biotech. Bioeng.*, **85**, N 3 (2004) 277—282
- [9] **H. Ko, S. Singamaneni, V. V. Tsukruk.** *Small*, **4** (2008) 1576—1599
- [10] **S. V. Gaponenko, A. A. Gaiduk, O. S. Kulakovich, S. A. Maskevich, N. D. Strekal, O. A. Prokhorov, V. M. Shelekhin.** *JETP Lett.*, **74**, N 6 (2001) 309—311
- [11] **О. С. Кулакович, Е. В. Шабуня-Клячковская, А. С. Мацукович, Л. Л. Троцюк, С. В. Гапоненко.** *Журн. прикл. спектр.*, **83**, № 5 (2016) 824—828 [**O. S. Kulakovich, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A. S. Matsukovich, L. L. Trotsiuk, S. V. Gaponenko.** *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 860—863]
- [12] **Е. В. Клячковская, Н. Д. Стрекаль, И. Г. Мотевич, С. В. Ващенко, М. Я. Валах, А. Н. Горбачева, М. В. Бельков, С. В. Гапоненко.** *Опт. и спектр.*, **110**, № 1 (2011) 53—59
- [13] **E. Klyachkovskaya, N. Strekal, I. Motevich, S. Vaschenko, A. Harbachova, M. Belkov, S. Gaponenko, C. Dais, H. Sigg, T. Stoica, D. Grützmacher.** *Plasmonics*, **6**, N 2 (2011) 413—418
- [14] **T. Wang, Z. Zhang, F. Liao, Q. Cai, Y. Li, S.-T. Lee, M. Shao.** *Sci. Rep.*, **4** (2014) 1—8
- [15] **X. Ding, L.-T. Kong, J. Wang, F. Fang, D. Li, J. Liu.** *ACS Appl. Mat. & Int.* (2013) 1—21
- [16] **L. Chen, L. Luo, Z. Chen, M. Zhang, J. A. Zapien, C. S. Lee, S. T. Lee.** *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 93—100
- [17] **X. Wang, W. Shi, G. She, L. Mu.** *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 16518—16523
- [18] **S. D. Alvarez, A. M. Derfus, M. P. Schwartz, S. N. Bhatia, M. J. Sailor.** *Biomaterials*, **30** (2009) 26—34