

МОДУЛЯЦИЯ ФАКТОРА УСИЛЕНИЯ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАССИВОВ СТОЛБИКОВ ОКСИДА ЦИНКА С НАНЕСЕННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ПОКРЫТИЯМИ ИЗ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

К. О. Янушкевич¹, Е. Б. Чубенко¹, В. П. Бондаренко¹

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: k.yanushkevich@bsuir.by*

Методами химического, электрохимического и фотохимического осаждения получены наноструктуры оксид цинка/серебро. Данные наноструктуры исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные результаты демонстрируют различия морфологии серебряных частиц, в зависимости от метода осаждения. По спектрам комбинационного рассеяния, зарегистрированным для аналита родамин 6G, показано, что все сформированные наноструктуры обладают эффектом гигантского комбинационного рассеяния. Наибольший коэффициент усиления, достигающий $3,9 \cdot 10^7$, был получен при использовании электрохимического метода осаждения серебра.

Ключевые слова: оксид цинка; наночастицы; электрохимия; фотохимия; серебряное зеркало; ГКР.

SILVER COATED ZnO NANORODS: EFFECT OF SILVER DEPOSITION METHODS ON ENHANCED FACTOR

К. О. Yanushkevich¹, Е. В. Chubenko¹, V. P. Bondarenko¹

*Belarusian State University of Radioelectronics and Informatics, P. Brovki st. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: K. O. Yanushkevich (k.yanushkevichh@bsuir.by)*

Ag/ZnO nanostructures were obtained by chemical, electrochemical and photochemical deposition methods. These nanostructures were characterized by SEM, XRD and Raman spectroscopy. The results demonstrate differences in the morphologies of silver particles depending on the deposition method. The results of the Raman spectroscopy of R6G showed, that all the formed nanostructures demonstrate the effect of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). The best enhanced factor (EF) was exhibited for Ag/ZnO prepared by electrochemical method of silver deposition.

Key words: zinc oxide; silver nanoparticles; chemical mirror; photoreduction; electro-deposition; SERS.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является прямозонным полупроводником с большой шириной запрещенной зоны в диапазоне 3,2–3,4 эВ и энергией связи экситонов около 30 мэВ, а получаемые на его основе наноматериалы ZnO могут быть сформированы в различных морфологиях, включая наносферы, нанопроволоки, наностолбики и наноиголки [1]. Кроме того, оксид цинка обладает рядом отличительных свойств, среди которых

биосовместимость, настраиваемые физические, электрические и оптоэлектрические свойства, химическая стабильность, супергидрофобность и фотокаталитический эффект самоочистки [2]. Такое обилие доступных морфологий наноструктур их свойств открывает пути для исследования оксида цинка в качестве подложек для формирования датчиков на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В исследовании [3] ГКР-активные подложки на основе оксида цинка (ZnO) демонстрируют ряд спектральных полос при исследовании образцов крови человека, в то время как для подложек на основе благородных металлов, характерно сокращение данных полос при значительном усилении других. Однако, несмотря на все свои достоинства, оксид цинка характеризуется крайне низким коэффициентом усиления (порядка $10-10^3$), что является главным недостатком и становится основным препятствием в использовании полупроводникового ZnO в качестве подложки датчиков на основе эффекта ГКР. В настоящее время для увеличения эффективности комбинационного рассеяния на полупроводниковых наноструктурах ZnO применяются два подхода: легирование полупроводника для усиления эффекта переноса заряда [4] и формирование гетероструктур оксида цинка в комбинации с благородными металлами [3]. Совмещая отличительные свойства чистого оксида цинка с интенсивностью эффекта ГКР благородных металлов, возможно получение уникальных многофункциональных сенсоров крайне высокой чувствительности [5].

Среди группы благородных металлов наиболее выгодно выделяется серебро (Ag), сочетающее в себе высокую интенсивность и относительно других металлов невысокую стоимость прекурсоров. Кроме того, длина возбуждения плазмонного резонанса находится в видимом диапазоне (от 300 до 1200 нм) [6]. Для синтеза гетероструктур ZnO/Ag могут использоваться методы физического и химического осаждения [7]. Среди химических методов выделяют химическое осаждение из водной фазы, фотохимическое и электрохимическое осаждение наночастиц металла. Данные подходы характеризуются меньшим количеством затрат как на подготовку, так и на реализацию самого процесса.

В рамках данной работы авторами проведено сравнение методов химического, фотохимического и электрохимического формирования массивов металлических частиц на поверхности наноструктурированного оксида цинка для увеличения коэффициента усиления гигантского комбинационного рассеяния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Массивы столбиков оксида цинка были сформированы электрохимически на подложках монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01 (111) из водного раствора 0,05 М нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2$) в двухэлектродном режиме при постоянной катодной плотности тока 0,5 мА/см² и времени осаждения 600 с, температуре ванны 80 °С и рН раствора равным 6,2.

Химическое формирование массива частиц серебра происходило с помощью классического метода «серебряного зеркала» в присутствии кристаллогидрата сегнетовой соли ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) в качестве восстановителя металла при комнатной температуре (25 °С). Основной раствор содержит 0,035 М нитрата серебра ($Ag(NO_3)$) растворенного в деионизованной воде, к которому добавлен 0,1 М гидроксид натрия 0,1 М (NaOH) – из раствора выпадают коричневые хлопья. К приготовленному раствору добавлено 0,3 М аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$), что приводит к образованию комплекса гидроксила диамминсеребра – раствор обесцвечивается. Непосредственно перед

осаждением в приготовленный раствор добавляется 0,4 М сегнетовой соли, после чего в раствор сразу опускается подложка с оксидом цинка. По истечении 10 минут подложка извлекается из раствора и несколько раз последовательно промывается в деионизованной воде и растворе этанола. Процесс завершается высушиванием в вакуумном эксикаторе.

Фотохимическое формирование частиц серебра происходило из водного раствора 0,1 М AgNO_3 при комнатной температуре (25 °С). Фотостимулирование производилось источником УФ-излучения с максимумом излучения на длине волны 254 нм и мощностью 8 Вт. Подробно механизм описан в [8].

Электрохимический синтез частиц серебра происходил из водного раствора 10 мМ нитрата серебра, содержащего 10 мМ цитрата натрия и 0,1 М нитрата натрия в качестве поддерживающего электролита. Осаждение проводилось в стандартной двухэлектродной ячейке, при комнатной температуре в гальваностатическом режиме. Плотность тока составила 0,3 мА/см² при времени осаждения 50 с. В качестве рабочего электрода – кремниевая пластина с ранее осажденным оксидом цинка, встречный электрод – платиновая проволока. После образец промывался в деионизованной воде и высушивался в вакуумном эксикаторе.

Исследование структуры и морфологии полученных образцов проводилось с использованием методов сканирующей электронной спектроскопии на микроскопе Hitachi S-4800. Рентгеновские дифрактограммы были сняты на дифрактометре ДРОН-3М. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовался лазерный 3D-сканирующий рамановский спектрометр SOL Instruments Confotec NR500. Спектры регистрировались при возбуждении синим лазером с длиной волны 473 нм и мощностью падающего на образец излучения 1,82 мВт при комнатной температуре. В качестве модельного вещества использовался органический краситель родамин 6G (R6G) в концентрации 10⁻⁶ М.

Оценка эффективности усиления EF (Enhanced Factor) проводилась путем расчета коэффициента усиления по формуле:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{normal}}} \cdot \frac{C_{\text{normal}}}{C_{\text{SERS}}}, \quad (1)$$

где I_{SERS} и I_{normal} – интенсивности одного и того же пика для случаев ГКР-усиления и без усиления соответственно, C_{SERS} и C_{normal} – концентрации аналита соответственно для случая с усилением и без.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования морфологии полученных образцов приведены на рисунке 1. Базовый слой оксида цинка, в последующем используемый для формирования массива частиц металла различными методами, представляет собой массив конусообразных столбиков средним диаметром 150 нм (рис. 1, а).

В случае электрохимического осаждения (рис. 2, б), частицы серебра, представляющие собой сферические агломераты диаметром около 500 нм, расположенные внутри массива столбиков базового слоя. Результат фотохимического восстановления серебра представлен на рис. 2, в. Из изображения поверхности заметно, что кинетика осаждения такова, что восстановление частиц металла происходит единожды на грань столбика оксида цинка и лишь после заполнения некоторого количества граней, будет происходить уже повторное осаждение в той же области. Для образца,

сформированного химическим способом по реакции «серебряного зеркала» (рис. 2, *з*), на поверхности оксида цинка не наблюдается отдельных частиц серебра. Однако далее будет показано, что такие подложки обладают ГКР-эффектом, на том уровне, который невозможен без наличия частиц металла.

По данным рентгеновской дифрактометрии базовый слой состоит из кристаллического оксида цинка, так как набор полученных рефлексов на дифрактограмме по данным базы спектров рентгеновской дифракции JCPDS 36-1451 соответствует именно этому материалу (рис. 2).

Проведено исследование способности полученных образцов демонстрировать эффект ГКР, в ходе которого зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния для красителя R6G в концентрации 10^{-6} М на исследуемых образцах. Нормализованный результат представлен на рис. 3. Для сравнения эффективности проведен расчет коэффициента усиления, получаемого для каждого типа образца по формуле (1). Регистрация нормальной величины (без усиления) производилась для того же анализата, но в концентрации 0,2 М и на стеклянной подложке (предметное стекло).

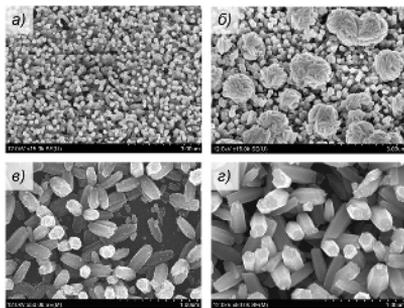


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов:
а – базовый слой оксида цинка;
б – структура с осажденным слоем серебра, полученным электрохимически;
в – фотохимически;
г – химическим способом

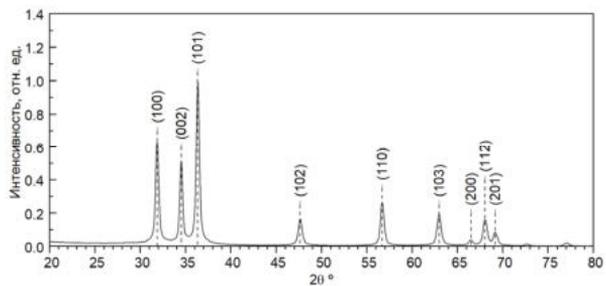


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма исходного массива столбиков оксида цинка на кремниевой подложке

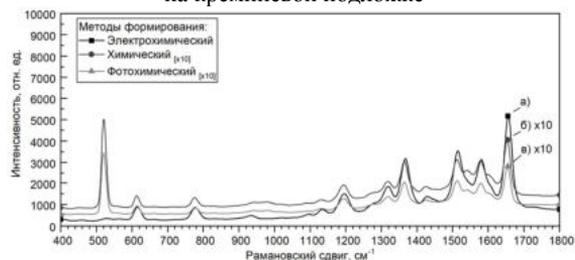


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния родамина для образцов с различными методами формирования слоя серебра: *а* – электрохимический; *б* – химический; *в* – фотохимический

Рассчитанные коэффициенты усиления для электрохимического, химического, фотохимического методов формирования частиц серебра составили соответственно $3,9 \cdot 10^7$, $6,3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$.

Показано, что при использовании некоторых приведенных стандартных режимов для каждого из метода, наиболее эффективным является метод электрохимического осаждения серебра. Этот метод наиболее подходящий для изготовления ГКР-активных подложек, с учетом низких затрат на подготовку оборудования и химических прекурсоров, необходимых для процесса (включает только неорганические

соли), кроме того, он полностью совместим с использованным технологическим процессом формирования массива столбиков оксида цинка.

В то же время, фотохимический и химический методы также являются эффективными методами для формирования ГКР-структур на поверхности столбиков оксида цинка, что позволяет достигать высоких показателей коэффициента усиления порядка 10^8 и 10^{11} [5, 9], однако для достижения этих показателей необходима продолжительная разработка режимов осаждения, включающая многофакторный эксперимент и часто формирование композитных структур. Фотохимический метод оказался примечателен тем, что позволяет формировать одиночные частицы металла на поверхности отдельных граней столбиков оксида цинка, при этом, даже учитывая очень малое количество металла, имеется относительно мощное усиление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы ГКР-активные структуры на основе оксида цинка, декорированного частицами серебра. Наностолбики оксида цинка сформированы электрохимически на поверхности кремниевой пластины. Поверх нанесен слой частиц серебра, сформированный различными методами: химического, электрохимического, фотохимического осаждения. Исследование ГКР-активности проводилось в идентичных условиях в единый временной промежуток для унификации результатов исследования. Электрохимический метод формирования частиц серебра показал наибольшую эффективность: сформированные им структуры обладают коэффициентом усиления для красителя родамина равным $3,9 \cdot 10^7$, а химический и фотохимический методы – $6,3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$ соответственно.

Данная работа выполнена в рамках задания 2.19 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications / J. Theerthagiri [et al.] // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30, №39. – P. 392001 (1–27).
2. Particle-on-Film Gap Plasmons on Antireflective ZnO Nanocone Arrays for Molecular-Level Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors / Y. Lee [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7, №48. – P.26421–26429.
3. Fabrication of Semiconductor ZnO Nanostructures for Versatile SERS Application / L. Yang [et al.] // *Nanomaterials* (Basel, Switzerland). – 2017. – Vol. 7, №11. – P.398 (1–27).
4. Engineering metal oxide semiconductor nanostructures for enhanced charge transfer: fundamentals and emerging SERS applications / Samriti [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 10, №1. – P.73–95.
5. Silver-decorated ZnO nanorods by photoreduction using a solution with and without previously formed Ag nanoparticles for SERS substrates / M.G. Soriano-Rosales [et al.] // *MRS Advances*. – 2023. – Vol. 8, №22. – P.1254–1260.
6. ZnO/Ag nanorods as a prominent SERS substrate contributed by synergistic charge transfer effect for simultaneous detection of oral antidiabetic drugs pioglitazone and phenformin / C. Liu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – Vol. 307. – P.127634 (1–26).
7. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods / S. Iravani [et al.] // *Research in Pharmaceutical Sciences*. – 2014. – Vol. 9, №6. – P.385–406.
8. Photochemical Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles-A Review / N. Jara [et al.] // *Molecules* (Basel, Switzerland). – 2021. – Vol. 26, №15. – P. 4585 (1–24).
9. Plasmonic Ag/ZnO Nanoscale Villi in Microstructure Fibers for Sensitive and Reusable Surface-Enhanced Raman Scattering Sensing / Z. Sun [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Vol. 6, №1. – P.714–719.