

09.1

Гидрофобные подложки на основе ZnO, покрытого наноструктурами золота и серебра, для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света стандартного органического красителя

© Е.П. Кожина^{1,2}, М.Д. Мокроусов¹, С.А. Бедин^{2,3}, А.Э. Муслимов³, В.М. Каневский³

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
E-mail: liza.kozhina.99@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2023 г.

В окончательной редакции 10 августа 2023 г.

Принято к публикации 31 августа 2023 г.

Предложены ГКР-активные (ГКР — гигантское комбинационное рассеяние) подложки на основе гидрофобного ZnO, покрытого наноструктурами золота и серебра, для идентификации спектров комбинационного рассеяния света молекул родамина 6G при помощи портативного спектрометра компании Thermo Fisher Scientific. Показано, что использование гидрофобной подложки способствует концентрированию молекул исследуемого вещества в малой точке в процессе испарения растворителя. Концентрирование молекул позволяет измерять спектры комбинационного рассеяния с помощью компактных спектрометров, в которых область фокусировки составляет сотни микрометров. Обсуждается механизм повышения чувствительности метода ГКР-спектроскопии, в основе которого лежит формирование „горячих“ точек на гидрофобной поверхности с развитым рельефом, модифицированной благородными металлами.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, гидрофобность, оксид цинка, серебро, золото, родамин 6G.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56454.19662

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) является перспективным инструментом для распознавания молекулярного отпечатка вещества. Данная методика основана на использовании нелинейного эффекта комбинационного рассеяния (КР) света, при котором фотон поглощается молекулой и затем рассеивается с измененной энергией. К преимуществам ГКР-спектроскопии относятся высокая чувствительность, разрешающая способность [1] и стабильность сигнала [2], а также возможность проведения исследований для сверхнизких концентраций веществ при использовании подложек с наноструктурами [3]. Кроме того, она является неразрушающим методом исследования, что позволяет проводить анализ без повреждения изучаемого объекта, в том числе и для задач биологии [4]. Основным механизмом усиления КР-сигнала является электродинамический. Этот механизм обуславливается наличием так называемых „горячих“ точек, которые локализируются в нанометровых зазорах, а также на шероховатостях плазмонных наночастиц [5].

Перспективным направлением развития экспресс-детектирования КР-спектров при сверхнизких концентрациях органических молекул является разработка гидрофобных ГКР-подложек. В отличие от гидрофильных подложек гидрофобные предотвращают растекание вещества на поверхности (метод предварительного концентрирования), что ведет к комбинированию электродинамического и химического эффектов уси-

ления сигнала и позволяет регистрировать более тонкую структуру ГКР-спектров в условиях низкой концентрации вещества [6]. При этом чем больше угол смачиваемости поверхности, тем выше интенсивность регистрируемого ГКР-сигнала. Так, например, используя электронно-лучевую литографию, можно не только воссоздать природные гидрофобные покрытия [7], но и создать ГКР-активную подложку на основе периодической решетки золотых нанополос [8]. Однако из-за дороговизны и трудоемкости процесса данный метод не является перспективным для задач промышленности и экспресс-диагностики. Известен способ формирования гидрофобных покрытий на основе ZnO [9,10]. В зависимости от условий роста оксида цинка возможно формирование ансамбля гексагональных игольчатых кристаллов, позволяющих реализовать „эффект лотоса“. Модифицирование подобных структур плазмонными наночастицами открывает перспективы для повышения чувствительности ГКР-спектроскопии [11]. Благодаря простоте синтеза такие подложки имеют высокий потенциал использования для экспресс-идентификации веществ в области детектирования опасных и запрещенных соединений [12], а также для других практических задач (например, в пищевой промышленности [13]). Оптимальнее использовать наночастицы серебра, а не золота, что связано не только с более низкой стоимостью, но и с тем, что достаточно малые нанокластеры серебра обладают очень сильным оптическим

поглощением и эмиссией [14]. Следует отметить, что стабильность сигнала на таких модифицированных наночастицами серебра ГКР-подложках обусловлена процессами переноса электронов между оксидом цинка и серебром предотвращающей окисление поверхности [15]. Модификация ZnO серебром может быть проведена как путем термического напыления [16], так и адсорбцией коллоидного раствора [17]. Поскольку однородность при адсорбционном осаждении является слабоконтролируемой, стабильность сигнала в таких системах остается на низком уровне. Более однородного покрытия можно добиться путем термического напыления серебра.

В настоящей работе исследованы ГКР-активные подложки на основе гидрофобных структур ZnO с серебряным напылением для экспресс-идентификации спектров комбинационного рассеяния света на примере молекул стандартного органического красителя родамина 6G (R6G), растворенного в воде в концентрации 10^{-5} М. Для сравнения были использованы аналогичные структуры ZnO, покрытые золотом.

В качестве ГКР-активных подложек были использованы гидрофобные структуры ZnO (тип I), синтезированные на подложках сапфира методом каталитического синтеза из газовой фазы. Газовая фаза состояла из паров цинка и смеси аргона и кислорода (доля кислорода 10%). Ростовый реактор предварительно откачивался до остаточного давления 10 Па. Условия синтеза были следующими: температура зоны испарения 630°C , температура зоны роста 580°C . Время синтеза составляло 20 min. Формирования острийных структур из ZnO на подложке добивались резким снижением температуры в зоне испарения цинка.

Методом термического распыления на УВП „САНА“ (Дана Инжиниринг, Москва) структуры ZnO покрывали металлическими слоями: серебром (тип II) и золотом (тип III). Для оценки толщины нанесенного слоя использовалось одновременное осаждение на гладкие подложки в идентичных условиях. Толщина слоя серебра составляла ~ 200 nm, слоя золота — 170 nm. Микроскопические исследования проводились с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7401.

Контактный угол определялся по видеоизображению неподвижной капли. Исследуемая поверхность ZnO размещалась строго горизонтально между камерой и рассеянным источником света. На все образцы пипеткой наносилась капля объемом $3\ \mu\text{l}$ с концентрацией водного раствора R6G 10^{-5} М. С помощью написанного на MATLAB кода записывалось видеоизображение капли в течение 3 min, после чего оно анализировалось для определения контактного угла.

ГКР-спектры были измерены при помощи портативного спектрометра компании Thermo Fisher Scientific, а также лабораторного спектрометра Horiba LabRAM HR Evolution. Процедура измерения ГКР-спектров была следующей: каплю органического красителя R6G объемом $3\ \mu\text{l}$ с концентрацией 10^{-5} М наносили на образец и высушивали в течение 5–10 min на воздухе. Длина

волны источника возбуждающего излучения в обоих спектрометрах составляла 785 nm. Для портативного спектрометра время экспозиции составляло 2 s для образца типа II (с серебром) и 15 min для образца типа III (с золотом). В случае лабораторного спектрометра время измерения ГКР-спектров R6G на образцах типов II и III было равно 2 s, для КР-спектра молекул R6G на образце типа I (чистый ZnO) — 10 s. Капля R6G на поверхности оксида цинка с серебряным покрытием составила $837\ \mu\text{m}$ в диаметре, на золоте — $1214\ \mu\text{m}$. Спектрометры отличались площадью засветки: для портативного спектрометра диаметр лазерного пятна составлял сотни микрометров, а для лабораторного — $1\ \mu\text{m}$. Мощность лазера при измерении спектров на портативном спектрометре была равна 260 mW, для лабораторного — 150 mW.

По данным электронной микроскопии в процессе каталитического газофазного синтеза на подложках сапфира формируется осадок оксида цинка ZnO (тип I) сложной морфологии. Наблюдаются как острийные структуры длиной до $200\ \mu\text{m}$, так и пластинки толщиной 5–10 μm . Оксид цинка растет с высокой скоростью вдоль кристаллографического направления [001], и в результате формируются структуры в виде острий и пластинок. Контактный угол смачивания θ для образца типа I составлял порядка 150° , что характеризуется состоянием, близким к супергидрофобному.

На следующем этапе на поверхность образца типа I наносили серебро (ZnO/Ag, тип II) и золото (ZnO/Au, тип III). Осажденные слои различались микроморфологией (рис. 1, *a* и *b*). Золото образует островковую структуру с латеральными размерами отдельных элементов до нескольких десятков микрометров, тогда как серебро характеризуется более однородным покрытием. С учетом осаждения золота и серебра на „холодную“ поверхность образца типа I при минимальной диффузионной активности адатомов определяющей является адгезия металлов к поверхности оксида цинка. Серебро отличается высокой адгезией, поэтому формируется сплошная пленка. Золото по причине слабой адгезии при увеличении толщины осажденного слоя разбивается на островки. Большое влияние также могут оказывать топографические неровности, активные элементы структуры поверхности ZnO. Контактный угол смачивания θ при нанесении серебра (тип II) уменьшается до 141.5° , а при нанесении золота (тип III) — до 136.5° , что, вероятно, связано с особенностями взаимодействия молекул органического красителя R6G с благородными металлами. Поскольку концентрация молекул красителя после высыхания нанесенного раствора коррелирует с контактным углом смачивания, наибольшая концентрация будет наблюдаться для образца типа I, а наименьшая — для образца типа III.

Плотная и равномерная модификация плазмонным слоем необходима в первую очередь для стабильного ГКР-сигнала, а также для его повторяемости в спектрах по всей поверхности подложки. При достаточно

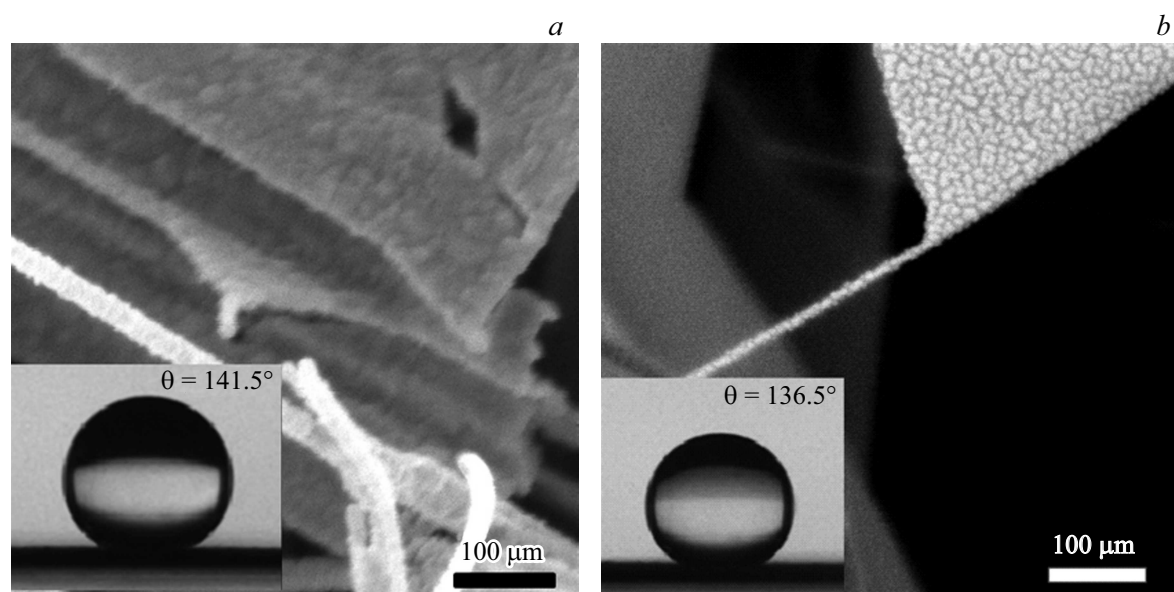


Рис. 1. Микроскопические изображения поверхности гидрофобных образцов типов II (a) и III (b). На вставках указаны соответствующие контактные углы смачивания. Наносилась капля органического красителя R6G объемом 3 μl .

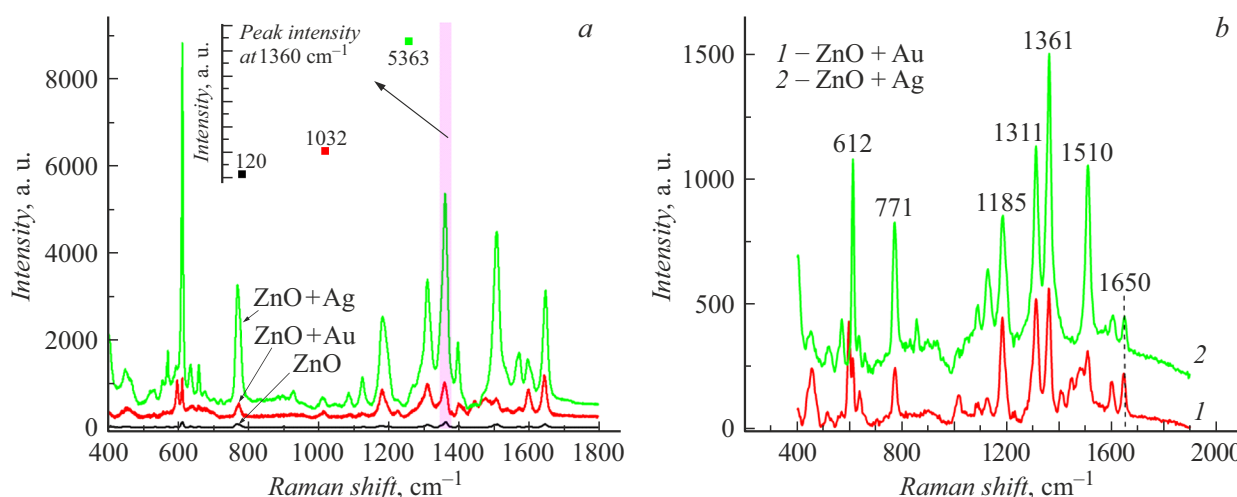


Рис. 2. КР- и ГКР-спектры образцов типов I, II, III, измеренные на лабораторном спектрометре Horiba LabRAM HR Evolution (a), и образцов типов II, III, измеренные на портативном спектрометре Thermo Fisher Scientific (b).

высоких показателях этих двух факторов открываются перспективы использования таких поверхностей в качестве ГКР-подложек для экспресс-диагностики веществ портативными спектрометрами. Следует отметить, что регистрируемый ГКР-спектр получается путем усреднения сигнала всех молекул, находящихся в области лазерного пятна засветки [18]. Таким образом, равномерность нанесения модифицирующего покрытия влияет на снижение спектральных шумов, искусственно уменьшающих интенсивность сигнала путем усреднения при построении спектра.

На рис. 2, a представлены КР- и ГКР-спектры R6G, адсорбированного на образцах типов I, II, III, измеренные на лабораторном спектрометре. Спектры образцов

типов II и III, покрытых благородными металлами, отличались высоким качеством разрешения пиков молекул красителя R6G. С учетом наибольшей концентрации красителя после высыхания капли на образце типа I и соответствующего низкоинтенсивного спектра КР, построенного с учетом вычитания базовой линии, можно отметить определяющую роль эффекта плазмонного усиления на частицах благородных металлов в формировании спектра КР. Наиболее интенсивный (увеличение в 5 раз) спектр был получен для образца типа II, покрытого серебром, что связано с большим сечением КР из-за высокой поглощающей способности серебра. Этот результат подтверждается также измерением на портативном спектрометре (рис. 2, b). На ГКР-спектрах

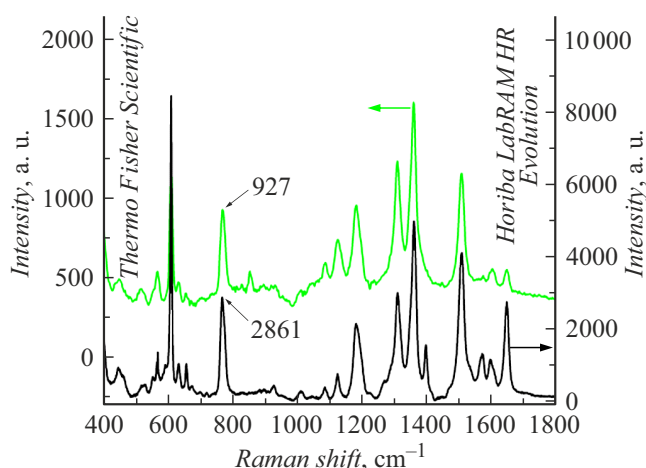


Рис. 3. ГКР-спектры образцов типа II, измеренные на лабораторном и портативном спектрометрах.

R6G (рис. 2, *b*), адсорбированного на поверхности ZnO, покрытого как золотом, так и серебром, присутствуют ключевые пики вещества, что хорошо соотносится с литературными данными [19,20]. На спектрах хорошо видны вибрационные моды C–C ароматического кольца (1650 , 1510 , 1361 cm^{-1}), C–O–C (1311 cm^{-1}), C–H (771 cm^{-1}) и кольцо C–C–C (612 cm^{-1}). Несмотря на то что интенсивность спектров R6G на поверхности ZnO/Ag была выше, образец ZnO/Au дает большую детализацию спектра и более высокое разрешение пиков. Отметим, что при модификации как серебром, так и золотом фон флуоресцентной засветки отсутствовал, что повышало качество регистрируемого сигнала. Также за счет гидрофобности покрытия наносимая капля R6G не растекалась по поверхности подложки, что увеличивало количество молекул в области регистрации спектра. Выбор конкретного металла зависит от научной задачи и длины волны используемого в эксперименте источника возбуждающего излучения. На рис. 3 представлено сравнение ГКР-спектров R6G на поверхности образца типа II, измеренных на портативном и лабораторном спектрометрах. Как видно из спектров, точечная фокусировка, возможная при использовании лабораторного спектрометра, дает увеличение интенсивности отдельных линий спектра не более 30% по сравнению с интенсивностью спектра, полученного на портативном спектрометре. Незначительное различие позволяет сделать вывод, что высокоразвитая поверхность затрудняет сам процесс фокусировки. Большая площадь пятна засветки в случае портативного спектрометра является преимуществом, так как повышается вероятность детектирования молекул, непосредственно локализованных в областях острий ZnO, покрытых наноструктурами золота и серебра. В процессе измерения мы получаем суммированные КР- и ГКР-спектры и при попадании в область засветки большого числа „горячих“ точек наблюдаем усиленный по интенсивности сигнал.

Таким образом, в работе предложены ГКР-активные подложки на основе гидрофобного ZnO, покрытого наноструктурами золота и серебра, для идентификации спектров комбинационного рассеяния света молекул родамина 6G при помощи портативного спектрометра компании Thermo Fisher Scientific в полевых условиях для экспресс-диагностики. Показано, что гидрофобность поверхности ГКР-активных подложек в совокупности с резонансными эффектами на металлических структурах позволяет увеличить интенсивность КР-спектра за счет высокой концентрации молекул в области сканирования. Благодаря высокой поглощающей способности серебра экспресс-идентификация на ГКР-активных подложках ZnO/Ag с высокой интенсивностью спектральных линий достигается за время накопления 2 с при концентрации красителя R6G 10^{-5} М. При этом на подложках ZnO/Au наблюдаются более детализированные спектры с меньшим количеством шумов. Предложенные в работе ГКР-активные подложки благодаря простоте синтеза и высокой разрешающей способности при экспресс-идентификации веществ имеют высокий потенциал использования в области безопасности, а также для других практических задач.

Благодарности

Авторы благодарят А.М. Ополченцева за любезно предоставленные образцы оксида цинка.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных заданий Физического института им. П.Н. Лебедева РАН и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.П. Кожина, С.А. Бедин, Н.Л. Нежаева, С.Н. Подоинитсин, В.Р. Тараканов, С.Н. Андреев, А.В. Наумов, Appl. Sci., **11** (4), 1375 (2021). DOI: 10.3390/app11041375
- [2] Y.-K. Kim, S.W. Han, D.-H. Min, ACS Appl. Mater. Interfaces, **4** (12), 6545 (2012). DOI: 10.1021/am301658p
- [3] S. Nie, Science, **275** (5303), 1102 (1997). DOI: 10.1126/science.275.5303.1102
- [4] H. Xu, E.J. Bjerneld, M. Käll, L. Börjesson, Phys. Rev. Lett., **83** (21), 4357 (1999). DOI: 10.1103/physrevlett.83.4357
- [5] F. Xu, Y. Zhang, Y. Sun, Y. Shi, Z. Wen, Z. Li, J. Phys. Chem. C, **115** (20), 9977 (2011). DOI: 10.1021/jp201897j
- [6] L. Xu, J. Ma, G. Wei, C. Gu, T. Jiang, Sensors Actuators B, **370**, 132431 (2022). DOI: 10.1016/j.snb.2022.132431
- [7] B. Bhushan, E.K. Her, Langmuir, **26** (11), 8207 (2020). DOI: 10.1021/la904585j

- [8] A.D. Ninno, G. Ciasca, A. Gerardino, E. Calandrini, M. Papi, M.D. Spirito, L. Baldassarre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (33), 21337 (2015). DOI: 10.1039/c4cp05023a
- [9] А.Э. Муслимов, А.Ш. Асваров, Н.С. Шабанов, В.М. Каневский, *Письма в ЖТФ*, **46** (19), 15 (2020). DOI: 10.21883/PJTf.2020.19.50037.18371 [A.E. Muslimov, A.Sh. Asvarov, N.S. Shabanov, V.M. Kanevsky, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (10), 954 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020100107].
- [10] A.E. Muslimov, M.K. Gadzhiev, V.M. Kanevsky, *Coatings*, **11** (11), 1369 (2021). DOI: 10.3390/coatings11111369
- [11] L. Yang, Y. Yang, Y. Ma, S. Li, Y. Wei, Z. Huang, N.V. Long, *Nanomaterials*, **7** (11), 398 (2017). DOI: 10.3390/nano7110398
- [12] A. Hakonen, F. Wang, P.O. Andersson, H. Wingfors, T. Rindzevicius, M.S. Schmidt, H. Wu, *ACS Sensors*, **2** (2), 198 (2017). DOI: 10.1021/acssensors.6b00749
- [13] F. Shao, J. Cao, Y. Ying, Y. Liu, D. Wang, X. Guo, H. Yang, *Sensors*, **20** (15), 4120 (2020). DOI: 10.3390/s20154120
- [14] Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee, *Nano Lett.*, **5** (1), 5 (2005). DOI: 10.1021/nl048965u
- [15] Q. Sun, Q.Y. Zhang, N. Zhou, L.Y. Zhang, Q. Hu, C.Y. Ma, C. Zhang, Z. Yi, *Appl. Surf. Sci.*, **526**, 146565 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146565
- [16] V. Perumal, U. Hashim, S.C.B. Gopinath, R. Haarindraprasad, W.-W. Liu, P. Poopalan, A.R. Ruslinda, *PLOS One*, **10** (12), e0144964 (2015). DOI: 10.1371/journal.pone.0144964
- [17] T.T.H. Pham, X.H. Vu, N.D. Dien, T.T. Trang, T.T. Kim Chi, P.H. Phuonge, N.T. Nghia, *RSC Adv.*, **12** (13), 7850 (2022). DOI: 10.1039/D2RA00620K
- [18] D. Radziuk, H. Moehwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (33), 21072 (2015). DOI: 10.1039/c4cp04946b
- [19] P. Hildebrandt, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88** (24), 5935 (1984). DOI: 10.1021/j150668a038
- [20] D. Huang, J. Cui, X. Chen, *Coll. Surf. A*, **456**, 100 (2014). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.027