بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

اسپکتروسکوپی فوق حساس رامان تقویت یافته ی سطحی با استفاده از نانو سیم‌های سیلیکونی لایه نشانی شده با نقره

لیلا مهرور*[۱] مهرنوش صادقی پری[۲] ، سید حسن توسلی[۱] ،شمس الدین مهاجرزاده[۲]

[1] تهران، اوین، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

[2]دانشگاه تهران، دانشکده فنی، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، آزمایشگاه نانو الکترونیک

چکیده - در این مقاله، زیرلایه‌ی فوق حساس رامان تقویت یافته‌ی سطحی برپایه‌ی نانو سیم های سیلیکونی لایه نشانی شده با نقره گزارش داده شده است. برای این منظور، نانو سیم‌های سیلیکونی با استفاده از روش بخار-مایع-جامد بر روی ویفر سیلیکونی ساخته و با استفاده از روش الکترولس لایه نشانی شده است. این روش امکان تشکیل نانوذرات نقره‌ی یکنواخت و در کنارهم فشرده را فراهم می‌سازد. ابتدا اثر زمان لایه نشانی نانوذرات نقره برای دستیابی به ماکسیم فاکتور تقویت سیگنال رامان مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه، قابلیت این نانوساختار برای تشخیص غلظت‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و کمترین حد آشکارسازی ۱۰ پیکومولار با فاکتور تقویت $۱,۵\times۱۰^{۹}$ بدست آمد.

کلید واژه- سیگنال رامان، فاکتور تقویت، نانو سیم‌های سیلیکونی

Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy with Ag decorated silicon nanowires

Leila Mehrvar[1], Mehrnoosh Sadeghi Pari[2], Seyed Hasan Tavassoli[1], Shams.Mohajerzadeh[2]

[1] Laser and Plasma research Institute, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

[2] University of Tehran, electrical and computer engineering faculty, Nano Electronic Lab

Abstract- in this paper, we report an ultrasensitive surface enhanced raman spectroscopy (SERS) substrate based on Ag modified silicon nanowires (SiNWs). For this aim, SiNWs are fabricated using the vapor-liquid-solid (VLS) growth mechanism and decorated with Ag nanoparticles (NPs) by means of electroless deposition method. This process provides the possibility of forming uniformly and tightly packed Ag NPs on SiNWs. First, the influence of Ag NPs deposition time on SERS activity of substrates is explored to achieve maximum signal enhancement factor (EF). In the following, capability of our nanostructure is assessed for different concentration and subsequently, limit of detection (LOD) 10 pico molar with EF of 1.5×10^{9} is obtained.

Keywords: Enhancement Factor, Silicon Nanowires, Surface Enhanced Raman Spectroscop

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

۱-مقدمه

اسپکتروسکوپی رامان یک تکنیک قدرتمند برای تشخیص و مشخصه‌یابی مواد بیولوژی و شیمیایی می‌باشد[2-1]. اما شدت ضعیف این سیگنال در برخی از مواد مانع از استفاده‌ی این تکنیک می‌شود. از اینرو، روش رامان تقویت یافته‌ی سطحی جهت تشخیص مواد استفاده می‌شود[3]. روش‌های متعددی جهت ساخت زیرلایه‌های تقویت کننده‌ی سیگنال رامان مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از این روش ها، روش بخار-مایع-جامد می‌باشد [4] که برای ساخت نانوسیم‌های نیمه رسانا از جمله نانوسیم‌های سیلیکونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این زیرلایه‌ها به منظور تقویت سیگنال رامان با لایه‌ی نازکی از نانوذرات فلزی پوشانده میشوند.

در این مقاله زیرلایه‌ی نانوسیم های سیلیکونی لایه نشانی شده با ذرات نقره به عنوان یک حسگر فوق حساس رامان گزارش داده شده است. ابتدا زمان لایه‌نشانی نقره برای دستیابی به ماکسیمم فاکتور تقویت مورد مطالعه قرار گرفته است. سپس حساسیت آن برای تشخیص غلظت‌های مختلف crystal violet (CV) اندازه‌گیری و محاسبه شده است.

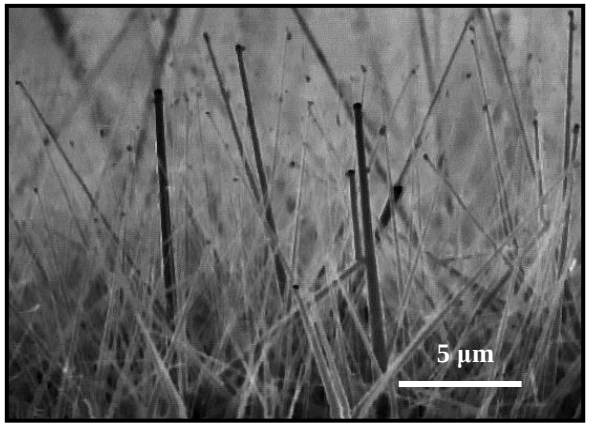
۲-روش ساخت

ویفرهای سیلیکونی n-type با جهت بلوری [۱۱۱] جهت زدایش از آلودگی‌های فلزی و آلی در محلول استاندارد piranha که مخلوطی از H_2SO_4:H_2O_2(3:1) است به مدت پانزده دقیقه قرار گرفته‌اند. سپس برای زدایش اکسید ناشی از فرآیند زدایش قبلی، در محلولHF رقیق قرار می‌گیرند. بلافاصله پس از آن در دستگاه کندو پاش با جریان مستقیم (DC-Sputtering) قرار داده می‌شوند تا لایه‌ی نازکی از طلا به ضخامت تقریبی ۵ نانومتر در فشار ۶۰ میلی‌تور لایه نشانی شود. پس از این مرحله نمونه ها در دستگاه لایه‌نشانی بخار شیمیایی در فشار پایین (LPCVD) قرار داده می‌شوند و فشار محفظه تا ۱,۵ میلی‌تور کاهش می‌یابد و سپس گاز آرگون وارد محفظه شده و نمونه‌ها حرارت داده می‌شوند. در دمای بالاتر از $T_{E,Au\text{-}si}$= ۳۶۳ °C آلیاژ Au-Si تشکیل می‌شود و هنگامی که میزان سیلیکون درون آلیاژ به ۱۸,۶ درصد اتمی رسید، آلیاژ تبدیل به مایع می‌شود. بدین ترتیب تمامی لایه‌ی طلا به جزیره‌های نانومتری طلا به عنوان کاتالیست رشد تبدیل می‌شود. میزان سیلیکون موجود در آلیاژ با استفاده از دیاگرام فاز مشخص است و نیازی به استفاده از دستگاه برای اندازه گیری وجود ندارد. در واقع افزایش دما (بالاتر از ۳۶۳ °C _دمای یوتکتیک آلیاژ طلا و سیلیکون) منجر به ایجاد آلیاژ Au-Si بر روی سطح سیلیکون می‌شود. هنگامیکه که میزان سیلیکون موجود در این آلیاژ افزایش می‌یابد و به حدود ٪ ۱۸,۶ درصد اتمی می‌رسد، تبدیل به مایع می‌شود. حال اگر این زیرلایه در معرض یک منبع سیلیکونی مانند سایلن قرار گیرد، مولکول‌های ماده‌ی اولیه‌ی سیلیکون در سطح آلیاژ مایع تجزیه می‌شوند که در نتیجه‌ی این فرآیند، سیلیکون وارد آلیاژ شده و بنابراین مقدار اضافه‌ای از اتم‌های سیلیکون درون آلیاژ قرار می‌گیرند. در حالت تعادل، بر طبق دیاگرام فاز، تنها مقدار محدودی از اتم‌های سیلیکون می‌توانند در آلیاژ مایع Au-Si قرار بگیرند (همان ٪۱۸,۶ درصد اتمی). اما اگر درصد اتم‌های سیلیکون در یک دمای معین از عدد مشخصی بالاتر برود، مقدار اضافه‌ی سیلیکون در سطح مشترک آلیاژ-سیلیکون فریز می‌شود و به سیلیکون جامد کریستالی تبدیل می‌گردد. در این فرایند، دما همچنان افزایش می‌یابد تا در دمای ۶۰۰ °C که دمای رشد نانو سیم‌ها است، گاز حاوی سیلیکون یعنی سایلن (SiH_4) با نرخ فلوی ۲۵ sccm وارد محفظه‌ی رشد می‌گردد و فشار داخل محفظه تا ۳ تور افزایش می‌یابد. همانطور که در بالا توضیح داده شد، این فرایند منجر به رشدنانو سیم‌ها می‌شود. زمان رشد برای نانو سیم‌های رشد داده شده ۵ دقیقه بوده است. تصویر SEM نانوسیم‌های رشد یافته در شکل ۱ آورده شده است که به وضوح می‌توان قطر(۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) و ارتفاع(۱۰ میکرومتر) نانو سیم‌های رشد یافته را مشاهده نمود.

روش الکترولس که شامل غوطه ورسازی نانوسیم‌های سیلیکونی در محلول AgNO3 می‌باشد جهت لایه‌نشانی نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفته است. ابتدا برای برداشتن اکسید ذاتی، نمونه ها در محلول ٪۵ HF غوطه‌ور شدند. سپس نانوسیم‌ها داخل محلول ۰,۵ میلی‌مولار AgNO3, 9% HF برای بازه های زمانی ۳۰ و ۶۰ و ۹۰ ثانیه غوطه‌ور شدند. نمونه ها با استفاده از آب مقطر شسته شده و با فلوی نیتروژن خشک شدند. تصاویر

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]



شکل ۱: تصویر SEM نانو سیم‌های رشد یافته.

SEM نانوسیم‌های لایه‌نشانی شده با نقره تحت بازه زمانی مختلف در شکل۲-الف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در بازه زمانی ۳۰ ثانیه، یک لایه‌ی یکنواخت در طول نانوسیم لایه‌نشانی شده است و قطر نانوذرات نقره وابسته به مکان لایه‌نشانی متفاوت می‌باشد. نانوذرات در بالای نانوسیم بزرگتر و نانوذرات در پایین نانوسیم کوچکتر می‌باشند(شکل۲-ب). همچنین با افزایش زمان لایه نشانی، میزان توده‌ای شدن نانوذرات نقره بیشتر و تعداد نقاط گرم کمتر می‌شود.

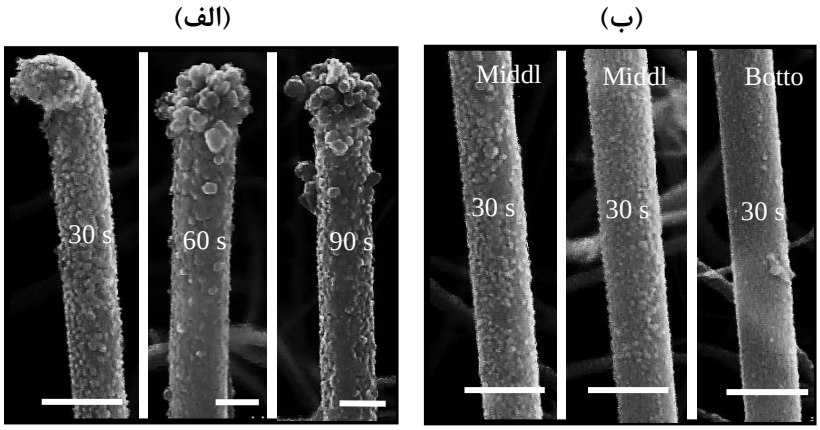
۳-نتایج اپتیکی

۳,۱. اندازه گیری رامان تقویت یافته ی سطحی

به منظور مطالعه‌ی قابلیت تقویت زیرلایه‌های آماده شده، از مولکول CV به عنوان مولکول پروب استفاده شده است. طیف‌سنجی رامان با استفاده از یک میکروسکوپ رامان با طول‌موج برانگیختگی ۵۳۲ نانومتر و رزولوشن یک سانتیمتر معکوس انجام شده است.

۳,۲. بررسی اثر زمان لایه نشانی نقره

به منظور دستیابی به ماکسیمم تقویت سیگنال رامان، لایه‌نشانی نقره تحت زمان‌های مختلف شامل ۳۰، ۶۰ و ۹۰ ثانیه انجام شده است. زیرلایه‌ها به مدت ۳ ساعت در محلول CV با غلظت ۱µM غوطه‌ور و با اتانول شسته و خشک شده‌اند. سپس طیف رامان آنها تحت زمان ۱ ثانیه اندازه گیری و نتایج در شکل ۳-الف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان لایه‌نشانی تقویت



شکل ۲: تصویر SEM گرفته شده (الف) تحت زمانهای لایه‌نشانی ۳۰، ۶۰ و ۹۰ ثانیه و (ب) نواحی پایین و میانی وایر لایه‌نشانی شده در بازه ی زمانی ۳۰ ثانیه. اسکیل تصاویر ۵۰۰ نانومتر است.

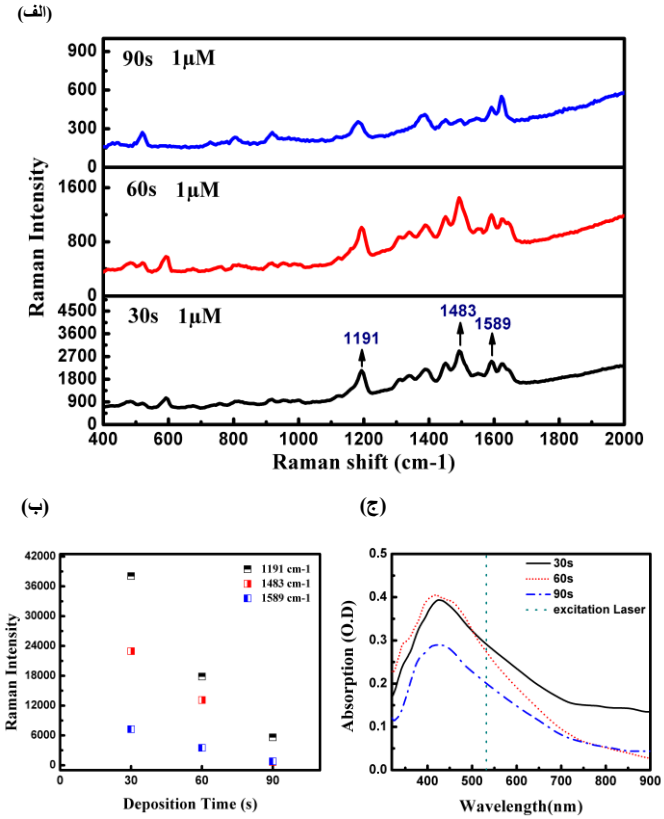
سیگنال رامان کاهش می‌یابد و بیشترین تقویت در زمان لایه‌نشانی ۳۰ ثانیه می‌باشد(شکل ۳-ب). به منظور بررسی علت این نتایج، طیف‌های جذب این ساختارها اندازه گیری شده و در شکل ۳-ج نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نمونه‌ی تحت لایه‌نشانی در بازه‌ی زمانی ۳۰ ثانیه، بیشترین جذب را در مکان طول موجی لیزر فراهم می‌آورد. بر طبق تئوری الکترومغناطیس، نمونه با جذب بیشتر منجر به تقویت بیشتر الکترومغناطیس سیگنال میشود. اختلاف میان طیف‌های رامان تقویت یافته‌ی سطحی با استفاده از تغییرات توزیع فاکتور تقویت نیز قابل توضیح می‌باشد[6]. این تغییرات از تعداد کل و توزیع نقاط گرم و بازده تقویت الکترومغناطیسی آنها سرچشمه می‌گیرد. بنابراین، اختلاف در سیگنال‌های اندازه‌گیری شده نتیجه‌ای از توزیع متفاوت نقاط گرم و بازده آنها می‌باشد. تصاویر SEM گرفته شده نشان دادند که با افزایش زمان لایه نشانی میزان توده ای شدن ذرات نقره افزایش و در نتیجه تعداد نقاط گرم کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته نقاط گرم منجر به کاهش فاکتور تقویت سیگنال رامان می‌شود. به همین دلیل نمونه تحت زمان ۳۰ ثانیه بیشترین تقویت سیگنال را فراهم کرده است.

۳,۳. ارزیابی حساسیت سیگنال رامان تقویت یافته ی سطحی

به منظور ارزیابی حساسیت این زیرلایه‌ها، نمونه تحت لایه نشانی ۳۰ ثانیه مورد استفاده قرار گرفته است. در این

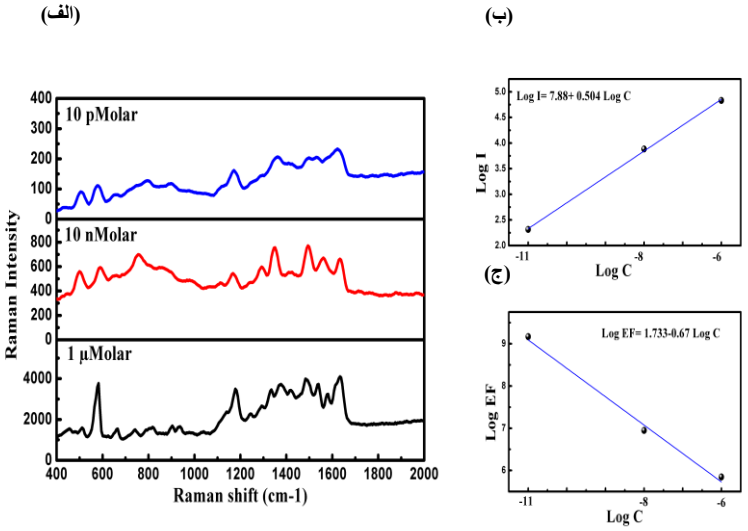
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]



شکل۳: (الف) طیف ها رامان تقویت یافته تحت زمانهای لایه نشانی ۳۰، ۶۰ و ۹۰ ثانیه. (ب) شدت خطوط مختلف رامان مولکول CV نسبت به زمانهای مختلف لایه نشانی نقره. (ج) طیف های جذب نانوسیم های لایه نشانی شده با نقره در زمانهای مختلف. خط عمودی متناظر با طول موج برانگیختگی میباشد. دیده میشود که نمونه با بیشترین جذب منجر به بیشترین تقویت سیگنال رامان میشود.

راستا، محلول با غلظت‌های مختلف 1 μM، 10 nM و 10 pM بر روی سطح به صورت دایره‌ای به قطر ۴ میلی‌متر چکانده شده است. طیف‌های رامان در بازه‌ی زمانی ۱۰ ثانیه و توان ۸ میلی وات اندازه گیری شده و در شکل ۴ نشان داده شده است. فاکتور تقویت سیگنال رامان برای غلظت-های مختلف برای خط رامان ۵۹۰ سانتیمتر معکوس با استفاده از روابط آورده شده در رفرنس [۵] محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که بیشترین فاکتور تقویت متناظر با غلظت ۱۰ پیکو مولار می‌باشد که برابر با $۱,۵\times۱۰^{۹}$ است. فهمیده شد که شدت سیگنال رامان و متعاقبا مقادیر فاکتورهای تقویت نسبت به غلظت رابطه‌ی غیر خطی دارند. علت این نتایج این است که با کاهش غلظت احتمال قرار گرفتن مولکول‌ها در نقاط گرم بیشتر و در نتیجه فاکتور تقویت از مقدار متوسط به مقدار ماکسیمم خود نزدیک می‌شود.



شکل ۴: (الف) طیف های رامان مولکول CV برای غلظت های مختلف (ب) ترسیم لگاریتمی شدت خط رامان ۵۹۰ سانتیمتر معکوس نسبت به غلظت های مختلف (ج) ترسیم لگاریتمی فاکتور تقویت خط رامان ۵۹۰ سانتیمتر معکوس نسبت به غلظت های مختلف.

غلظت	1 μM	10 nM	10 pM
فاکتور تقویت	$۷,۰۲۶\times۱۰^{۵}$	$۰,۸۹\times۱۰^{۷}$	$۱,۵\times۱۰^{۹}$

جدول ۱: فاکتورهای تقویت محاسبه شده برای غلظت های مختلف.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله نانوسیم‌های سیلیکون که با روش بخار-مایع-جامد ساخته و لایه نشانی نقره شده است. زمان لایه نشانی ۳۰ منجر به دستیابی ماکسیمم تقویت سیگنال شده. و کمترین حد آشکارسازی ۱۰ پیکومولار با فاکتور تقویت $۱,۵\times۱۰^{۹}$ بدست آمده است.

۵. مراجع

[۱]Austin, L.A.., etal. Analyst, 2016. 141(2): p. 476-503.

[۲]Geitner, R., et al. Physical chemistry chemical physics, 2015. 17(35): p. 22587-22595.

[۳]Haynes, C.L., et al. Analytical Chemistry, 2005. 77(17): p. 338 A-346 A.

[۴]Yang, H.J., et al. Chemical Communications, 2010. 46(33): p. 6105-6107.

[۵]Xu, Z., et al. Journal of Nanophotonics, 2011. 5(1): p. 053526-053526-11.

[6]. C. M. Galloway., et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. 118(49):p. 28820-30

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]