

Учреждение образования  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 543.424; 535.375

**ГИРЕЛЬ**  
**Ксения Викторовна**

**НАНОСТРУКТУРЫ СЕРЕБРО/ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ  
СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы  
(в материаловедении)

Минск 2019

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель

**Бондаренко Виталий Парфирович**, кандидат технических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской лабораторией 4.3 «Материалы и структуры наноэлектроники» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты:

**Лыньков Леонид Михайлович**, доктор технических наук, профессор, Почетный профессор БГУИР, заместитель главного редактора журнала «Доклады БГУИР».

**Петлицкий Александр Николаевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, директор государственного центра «Белмикрoанализ» филиала научно-технического центра «Белмикросистемы» открытого акционерного общества «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Оппонирующая организация

Открытое акционерное общество «МИНСКИЙ НИИ РАДИОМАТЕРИАЛОВ»

Защита состоится «20» февраля 2020 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп.1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «20» января 2020 г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций  
доктор физико-математических наук



С. К. Лазарук

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся активные исследования по разработке металлических наноразмерных структур, демонстрирующих плазмонные свойства. В этих структурах возможно усиление таких оптических эффектов, как люминесценция, поглощение и комбинационное рассеяние света, что может быть использовано для увеличения эффективности светоизлучающих и фотовольтаических элементов, повышения чувствительности химических и биологических сенсоров. Одной из наиболее важных областей применения наноразмерных структур с плазмонными свойствами является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР), в которой они используются в качестве ГКР-активных подложек. С момента открытия эффекта ГКР света в 1974 году опубликовано большое количество работ по формированию металлических наноразмерных структур с плазмонными свойствами для спектроскопии ГКР. Однако, до сих пор этот вид спектроскопии не нашел широкого практического применения, что связано с отсутствием недорогих ГКР-активных подложек, обладающих высоким фактором усиления сигнала и высокой воспроизводимостью параметров. В этой связи актуальной является задача разработки методов формирования и исследования новых наноразмерных структур с плазмонными свойствами для ГКР спектроскопии, которые позволят широко применять данный метод для решения прикладных задач.

Одним из перспективных материалов для ГКР-активных подложек является металлизированный пористый кремний. Металлические наноструктуры в этом случае формируются путем химического осаждения серебра или других благородных металлов на пористый кремний. Перспективы использования пористого кремния связаны с особенностями его структуры, оптических и поверхностных свойств, которые можно легко варьировать путем подбора параметров исходного монокристаллического кремния и режимов формирования пористых слоев. Уже в первых экспериментах с подложками на основе пористого кремния уровень усиления сигнала ГКР света и чувствительность оказались сравнимыми с параметрами лучших ГКР-активных материалов из коллоидного серебра. При этом структуры на основе металлизированного пористого кремния способны длительное время сохранять свои свойства. Однако закономерности формирования, структура и оптические характеристики наноструктурированных пленок серебра, химически осажденных на поверхность пористого кремния, до сих пор недостаточно изучены. Поэтому разработка методики формирования наноструктурированных серебряных пленок на поверхности пористого кремния для изготовления подложек, обладающих высоким фактором усиления сигнала ГКР света и высокой стабильностью параметров, представляет собой актуальное направление в сфере нанотехнологий.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Связь работы с крупными научными программами и темами

Диссертация выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (БГУИР) в рамках грантов БРФФИ «Закономерности формирования плазмонных наноструктур на поверхности пористого кремния» (2013–2015 гг., № ГР 20131910) и «Многослойные материалы графен/наноструктурированные пленки металлов/пористый кремний для высокочувствительных сенсоров повышенной стабильности, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света» (2016–2018 гг., № ГР 20163347), грантов Министерства образования для студентов, магистрантов, аспирантов «Формирование нанокомпозитных структур серебро/пористый кремний методом иммерсионного осаждения для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния» (2013 г., № ГР 20131241), «Закономерности формирования и оптические свойства плазмонных наноструктур металл/пористый кремний» (2015 г., № ГР 20150435), задания «Разработка, изготовление и исследование ГКР-активных субстратов на основе металлических наноструктур для биомедицинской диагностики» ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (2016–2020 гг., № ГР 20163736).

### Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования наноструктур на основе пленок серебра химическим осаждением на поверхность пористого кремния, изучение их структуры и оптических свойств для детектирования органических молекул методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ современного состояния исследований по формированию металлических наноструктур с плазмонными свойствами и обосновать выбор серебра и пористого кремния в качестве материалов для изготовления подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.
2. Разработать методику формирования серебряных наноструктур на поверхности пористого кремния путем химического осаждения серебра из водных растворов нитрата серебра.
3. Установить влияние концентрации исходных реагентов и температуры раствора, а также времени осаждения на морфологию и структуру пленок серебра, формируемых на поверхности пористого кремния.
4. Изучить спектры оптического отражения наноструктур серебро/пористый кремний для определения спектрального положения поверхностного плазмонного резонанса в зависимости от режимов химического осаждения серебра.

5. Исследовать возможности использования наноразмерных структур серебро/пористый кремний в качестве активных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

**Объект исследования:** наноразмерные структуры серебро/пористый кремний, формируемые методом химического осаждения серебра на пористый кремний.

**Предмет исследования:** структурные и оптические параметры наноразмерных структур, сформированных из наночастиц серебра, осажденных на поверхность пористого кремния, и закономерности изменения этих параметров в зависимости от режимов химического осаждения серебра.

### **Научная новизна**

Научная новизна полученных автором результатов заключается в следующем:

1. На основе полученных экспериментальных данных доказано, что в процессе химического осаждения серебра пористый кремний играет роль формообразующей подложки с большим количеством центров зарождения серебряных наночастиц в отличие от монокристаллического кремния, для которого количество центров зарождения частиц серебра на порядок ниже.

2. Показано, что процесс химического осаждения серебра определяется расположением центров зарождения на участках поверхности кремния между порами и коалесценцией зародышей серебра, что приводит к одномодальному распределению осажденных частиц серебра по размерам на начальных стадиях осаждения и к бимодальному распределению при длительной выдержке пористого кремния в растворе нитрата серебра.

3. Установлено, что с увеличением времени осаждения при концентрациях нитрата серебра в растворе 1 – 10 мМ полоса поверхностного плазмонного резонанса уширяется и смещается в длинноволновую область спектра. Смещение составляет от 50 до 150 нм в зависимости от концентрации нитрата серебра в растворе, а ширина полосы при этом может увеличиваться в два раза. Показано, что такие особенности поверхностного плазмонного резонанса проявляются при бимодальном распределении частиц по размерам.

4. Установлено, что в зависимостях интенсивности линий спектра гигантского комбинационного рассеяния катионного порфирина CuTMpyP4 от времени осаждения серебра из водно-спиртовых растворов с концентрациями нитрата серебра 1, 3 и 10 мМ имеются два выраженных максимума, которые соответствуют моментам осаждения, когда образуются наночастицы серебра разного размера (бимодальное распределение), находящиеся на расстоянии 10 – 20 нм, а минимум интенсивности соответствует моменту формирования квазисплошной пленки серебра.

5. Предложен новый технологический параметр, представляющий собой произведение времени осаждения на концентрацию нитрата серебра в растворе, который может служить основой для выбора оптимальных условий формирования наноструктур серебро/пористый кремний, пригодных для детектирования

адсорбированных на них молекул аналита методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Химическое осаждение серебра на пористый кремний толщиной 4,8 – 5,2 мкм с диаметром пор 50 – 100 нм и пористостью 70 – 72% из водно-спиртовых растворов 1 – 10 мМ нитрата серебра происходит путем зарождения частиц серебра преимущественно на приповерхностных участках кремния между порами, их последующего роста и коалесценции, что на начальной стадии приводит к формированию наночастиц серебра с одномодальным распределением по размерам, максимум которого лежит в диапазоне 50 – 60 нм, а в дальнейшем позволяет получить частицы серебра с бимодальным распределением по размерам с максимумами в диапазонах 100 – 150 нм и 450 – 500 нм, причем кинетика протекания этого процесса контролируется температурой раствора и концентрацией нитрата серебра в нем.

2. Поверхностный плазмонный резонанс с участием частиц серебра на пористом кремнии усиливается в 1,5 – 2 раза при их бимодальном распределении по размерам по сравнению со случаем одномодального распределения и характеризуется расширением соответствующей ему полосы поглощения от 400 – 500 нм в длинноволновую область спектра вплоть до 785 нм, что контролируется формообразующей структурой пористой подложки и временем осаждения на нее серебра, позволяя наряду с возможностью использования более широкого диапазона длин волн возбуждения увеличить в 2 – 3 раза интенсивность гигантского комбинационного рассеяния света от молекул, адсорбированных на поверхности наноструктур серебро/пористый кремний.

3. Оптимальные режимы формирования наноструктур серебро/пористый кремний для реализации максимального фактора усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния света устанавливаются путем использования предложенного технологического параметра, определяемого как произведение концентрации нитрата серебра в растворе и времени выдержки пористого кремния в нем, значение которого целесообразно выбирать в диапазоне 0,21 – 0,23 М·мин при осаждении серебра в течение 3 – 280 мин из растворов, содержащих 1 – 10 мМ нитрата серебра, что обеспечивает возможность получения активных в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света подложек с пределом детектирования водорастворимого катионного порфирина CuTMpyP4, улучшенным на три порядка по сравнению с промышленными аналогами на основе наночастиц серебра нанесенных на поверхность стеклянной подложки.

### **Личный вклад соискателя ученой степени**

В диссертации изложены результаты работ, выполненных соискателем лично и в соавторстве. Определение структуры, целей и задач диссертации, обсуждение и обобщение основных научных результатов проводились совместно с научным руководителем В. П. Бондаренко. Соискатель самостоятельно осуществляла изготовление образцов и их подготовку ко всем видам исследований. Анализ структуры образцов проводился при участии В. В. Цыбульского и Д. В. Жигулина

(ГЦ «Белмикрoанализ» ОАО «Интеграл»). Определение кристаллической структуры и фазового состава проводились при участии К. И. Янушкевича (НПЦ по материаловедению НАН Беларуси). Оптические свойства изучались лично и при участии А. В. Бондаренко (БГУИР), А. А. Панарина и С. Н. Терехова (Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси). Соискатель принимала непосредственное участие в написании статей, подготовке и презентации докладов.

### **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на следующих конференциях и школах: Международная конференция по метаматериалам, фотонным кристаллам и плазмонике «МЕТА» (Париж, Франция, 2012 г.), конференция «Лазерная физика и оптические технологии» (Гродно, Республика Беларусь, 2012 г.), конференция по фундаментальному и прикладному наноэлектромагнетизму «FANEM'12» (Минск, Республика Беларусь, 2012 г.), конференции европейского материаловедческого общества: E-MRS Full Meeting (Варшава, Польша, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.), E-MRS Spring Meeting (Лилль, Франция, 2016 г.), конференции «Nanomeeting» (Минск, Республика Беларусь, 2013, 2015, 2017 гг.), конференции электрохимического общества: ECS Fall Meeting (Сан-Франциско, США, 2013 г.), ECS Spring Meeting (Торонто, Канада, 2013 г.), конференция «КрыМиКо» (Севастополь, Украина, 2013, 2014 гг.), конференции НАНО-2014 (Минск, Республика Беларусь, 2014, 2016 гг.), конференция МССЭ-2014 (Минск, Республика Беларусь, 2014 г.), конференции по пористым полупроводникам «PSST» (Испания, 2014, 2016 гг.), конференция по нанотехнологиям «ACIN-2015» (Намюр, Бельгия, 2015 г.), конференции-школы по прикладным материалам и технологиям «АМТ» (Паланга, Литва, 2015, 2016 гг.), школа-конференция Санкт-Петербург OPEN 2016 (Санкт-Петербург, РФ, 2016, 2017 гг.), конференция по аналитической протеомике (Лиссабон, Португалия, 2017 г.).

Материалы диссертационной работы внедрены в учебный процесс БГУИР по дисциплине «Гибридные наноструктуры» на кафедре микро- и наноэлектроники. В БГУИР организовано изготовление ГКР-активных подложек на основе наноструктур серебра и пористого кремния для реализации в организации, занимающиеся проведением анализа методом спектроскопии ГКР света. Разработанные наноструктуры серебро/пористый кремний прошли опытную проверку в Институте физиологии НАН Беларусь и в ОИЯИ (Дубна, Россия) в качестве ГКР-активных подложек для проведения высокочувствительного анализа молекул ДНК и фосфолипидов. Акты внедрения и опытной проверки представлены в приложениях.

### **Опубликование результатов диссертации**

По результатам исследований, представленным в диссертации, опубликована 31 работа, в том числе 8 статей в научных журналах, 3 статьи в сборниках материалов конференций и 20 тезисов докладов.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 5,5 авторского листа.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 141 страницу, из них 75 страницы текста, 59 рисунков на 48 страницах, 2 таблицы на 2 страницах, библиографический список из 114 источников и 31 собственных публикаций автора на 12 страницах, 3 приложения на 4 страницах.

## **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

Во **введении** определены основные направления исследований, обоснована актуальность темы диссертации и необходимость проведения исследований по формированию наноструктур с плазмонными свойствами на основе пленок серебра на пористом кремнии.

В **первой главе** приведены результаты анализа научно-технической литературы по теме диссертации. Показано, что для эффективного использования эффекта ГКР света в спектроскопии необходимо применять ГКР-активные подложки, представляющие собой наноразмерные структуры из благородных и переходных металлов. К настоящему времени в литературе описано более ста различных видов ГКР-активных структур. Их можно разделить на три основные группы: шероховатые металлические подложки, металлические наночастицы в растворе (коллоидные растворы) и планарные металлические структуры, состоящие из металлических наночастиц на твердой подложке (стекло, кремний, металл и др.). Одним из наиболее перспективных можно считать метод получения ГКР-активных структур, основанный на осаждении благородных металлов на твердые подложки. С использованием этого метода можно получать относительно недорогие и достаточно чувствительные ГКР-активные подложки.

Наибольшее усиление комбинационного рассеяния света наблюдается для пленок благородных металлов (серебро, золото), которые обладают наноразмерной шероховатостью (10 – 150 нм). Для достижения максимального эффекта усиления ГКР-активные подложки также должны удовлетворять следующим требованиям: высокий фактор усиления, хорошая воспроизводимость от образца к образцу, стабильный сигнал ГКР света во время измерений, простой процесс изготовления, возможность использования подложек для анализа нескольких аналитов. Кроме того, ГКР-активные подложки должны сохранять свои свойства при хранении.

В качестве материала с наноструктурированной поверхностью можно использовать пористый кремний. Кремний является одним из немногих полупроводниковых материалов, в котором возможно формирование пор различного размера. Пористый кремний получают методом анодного электрохимического травления монокристаллического кремния в электролитах на основе фтористоводородной кислоты (HF). В качестве металла с плазмонными свойствами наиболее часто используется серебро, так как оно обеспечивает

наибольшее усиление ГКР света. Для нанесения серебра, как правило, используется метод химического осаждения. Морфология формируемой пленки серебра зависит от таких параметров пористого кремния, как пористость, толщина, тип проводимости и уровень легирования кремния.

Свойствами пористого кремния можно легко управлять, изменяя условия его формирования: плотность тока, состав и температуру электролита, тип кремниевых пластин, время анодирования. Таким образом, на основе пористого кремния возможно формирование различных типов структур, параметры которых можно подобрать для исследования методом спектроскопии ГКР света как конкретных веществ, так и набора аналитов. Так как ГКР-активные подложки предполагается использовать в большом количестве (что необходимо при исследованиях протеинов, биологических жидкостей, анализы на токсины) не менее важным фактором является возможность получать пористый кремний методом электрохимического анодирования с использованием недорогого оборудования, что снижает стоимость конечного продукта.

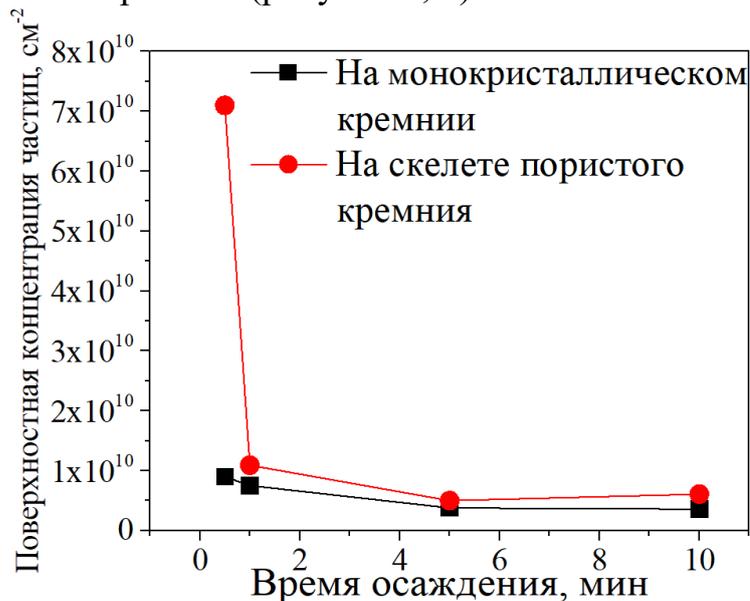
Анализ научно-технической литературы показал, что несмотря на большое количество работ, посвященных металлизированному пористому кремнию, до сих пор не оптимизирована методика осаждения на пористый кремний наноструктурированных пленок серебра с воспроизводимыми структурными и оптическими параметрами для создания активных подложек для спектроскопии ГКР света. В результате проведенного анализа определены цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** представлены методики формирования пористого кремния и осаждения серебра на его поверхность, изучения структуры получаемых материалов, а также измерения спектров отражения и спектров ГКР. Дано описание используемого при работе оборудования и программного обеспечения.

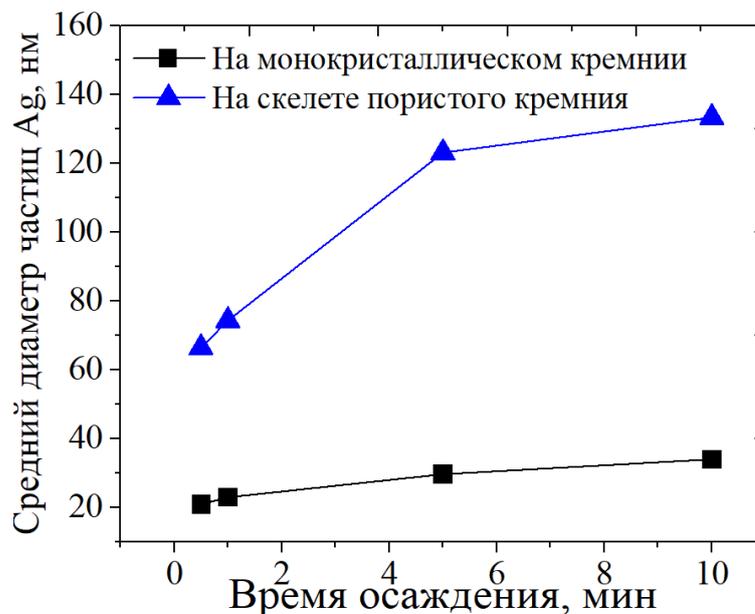
В **третьей главе** представлены результаты исследований закономерностей осаждения серебра на монокристаллический кремний и пористый кремний. Для формирования наноструктур был использован метод химического осаждения серебра из растворов с различной концентрацией нитрата серебра. Показано, что морфология формируемых наноструктур серебра на монокристаллическом кремнии и на пористом кремнии значительно отличаются. Установлено, что на пористом кремнии и на монокристаллическом кремнии с увеличением времени осаждения увеличивается средний размер частиц серебра, а их поверхностная концентрация уменьшается, что связано с коалесценцией частиц серебра. В то же время, благодаря развитой поверхности пористого кремния, концентрация частиц серебра на пористом кремнии на начальной стадии осаждения (до 30 с) значительно выше, чем на монокристаллическом кремнии (рисунок 1, а).

Анализ СЭМ изображений серебряных пленок на разных стадиях осаждения при изменении концентрации нитрата серебра показал, что на начальных стадиях распределение частиц по размерам имеет одномодальный вид, в то время как длительное осаждение (5 – 10 мин) приводит к бимодальному распределению, которое никогда не наблюдается при осаждении серебра на монокристаллический кремний. Кроме того, диаметр частиц серебра на начальной стадии осаждения на

пористом кремнии превышает диаметр частиц, полученных на монокристаллическом кремнии (рисунок 1, б).



а



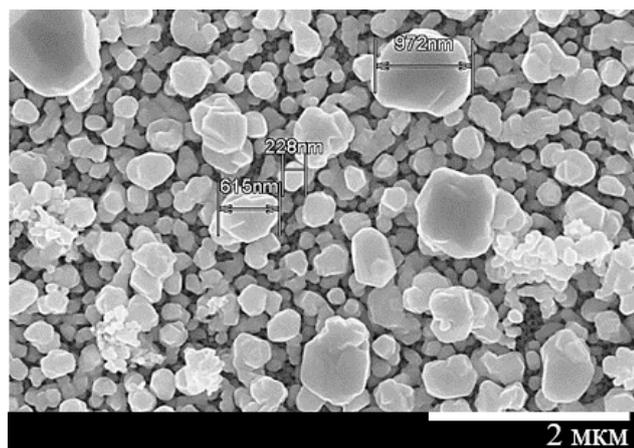
б

**Рисунок 1. – Зависимости поверхностной концентрации (а) и среднего диаметра частиц серебра (б) на поверхности монокристаллического кремния и пористого кремния от времени осаждения серебра**

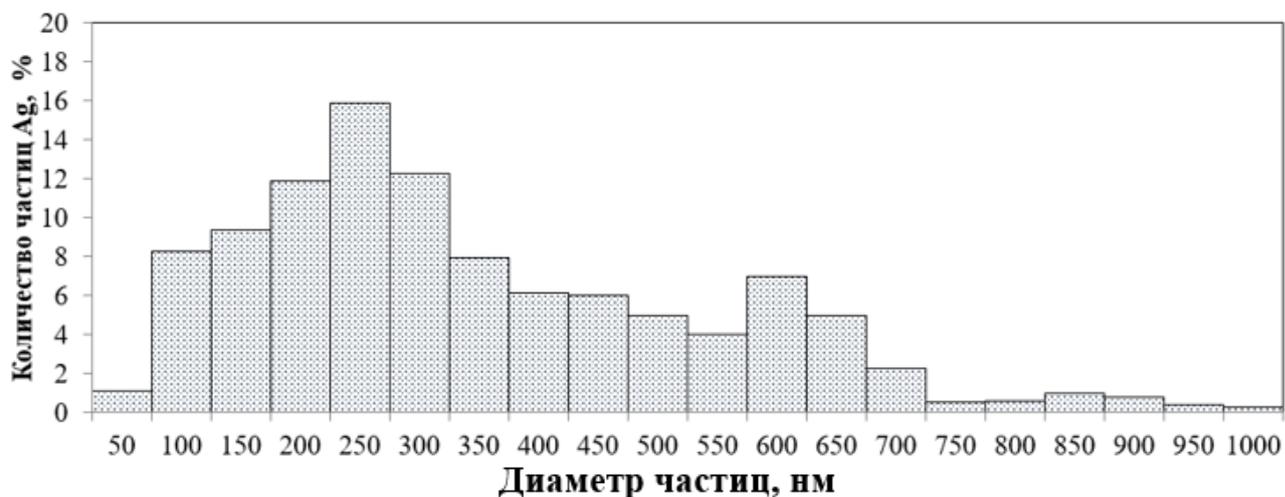
Для исследования влияния режимов осаждения на морфологию плёнок серебро осаждали из растворов с различными концентрациями 1, 3 и 10 мМ  $\text{AgNO}_3$ , при температурах 20 и 40 °С и в течение времени от 3 до 280 мин. Установлено, что на поверхности пористого кремния формируется пленка из наночастиц серебра, размер которых зависит от концентрации нитрата серебра, температуры раствора и времени осаждения. При увеличении времени осаждения происходит срастание частиц серебра между собой с образованием более крупных частиц. В результате увеличения массы таких частиц силы межатомного взаимодействия внутри них возрастают настолько, что позволяют им отделиться от соседних агломератов

и, частично от подложки, формируя кристалл с четкими гранями. На освободившейся поверхности пористого кремния зарождаются и растут новые частицы серебра, что приводит к бимодальному распределению частиц по размерам (рисунок 2).

Установлено, что повышение температуры раствора от 20 до 40 °С приводит к увеличению скорости осаждения серебра и к формированию на поверхности пористого кремния частиц серебра размером от 100 до 300 нм на начальной стадии и до 1200 нм – на завершающей.



а



б

**Рисунок 2. – СЭМ изображение поверхности (а) образца пористого кремния, выдержанного в водном растворе 3 мМ AgNO<sub>3</sub> и 1 М С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН в течение 70 мин при температуре 20 °С, и гистограмма (б) распределения частиц серебра по размерам**

Полученные в ходе выполнения настоящей работы, результаты и современные представления о химическом осаждения благородных металлов, дают возможность представить следующим образом механизм осаждения серебра из водного раствора AgNO<sub>3</sub> на пористый кремний. На первой стадии осаждения катионы серебра, находящиеся в растворе электролита вблизи поверхности кремниевого скелета, получают электроны от кремния и осаждаются в атомарной форме с образованием частиц серебра. Зародыши серебра формируется там, где

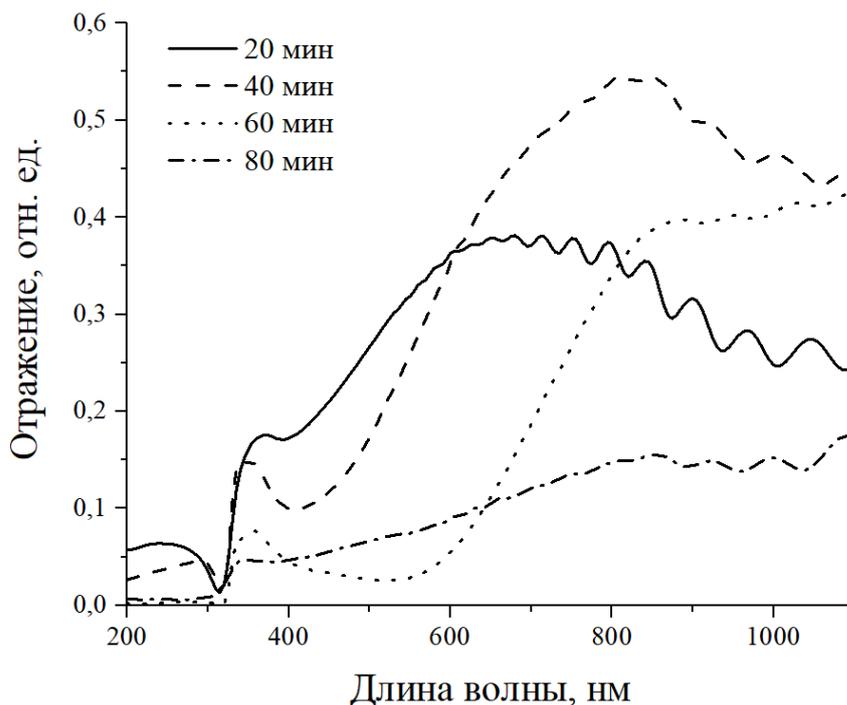
поверхность кремниевого скелета электрически активна. Атомы серебра являются более электроотрицательными, чем атомы кремния и поэтому атомы серебра притягивают электроны от кремния для того, чтобы стать отрицательно заряженными. Другие катионы серебра, подходя ближе к зародышу серебра, принимают от них электроны и осаждаются вокруг них. Таким образом зародыши серебра превращаются в серебряные частицы, которые продолжают расти в размерах. Кремний под частицами серебра при этом окисляется. Дальнейший рост частиц серебра происходит по механизму осаждения Вольмера-Вебера, согласно которому формирование тонких пленок происходит в результате роста островков вещества, силы межатомного взаимодействия внутри которых выше, чем с атомами материала подложки. Благодаря повышенной плотности поверхностных состояний на поверхности пористого кремния в процессе осаждения происходит формирование крупных кристаллов и зарождение вторичных частиц, так как создаются условия для формирования новых адатомов и таким образом вокруг больших частиц появляются частицы меньшего размера. Такое осаждение приводит к формированию на начальных стадиях структуры с одномодальным распределением частиц по размерам, а при длительном осаждении к бимодальному распределению частиц по размерам. В водных растворах электролитов поверхность кремниевого скелета под частицами серебра отдаёт столько электронов, сколько необходимо для восстановления катионов серебра, до тех пор, пока не сформируется двуокись кремния.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований оптических параметров структур серебро/пористый кремний и взаимосвязи эффективности усиления сигнала ГКР катионного порфирина  $\text{CuTMruP4}$ , адсорбированного на поверхности наноструктур серебро/пористый кремний, с механизмом роста пленок серебра.

Для выбора оптимальных условий возбуждения спектров ГКР необходимо знать спектральную область проявления поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Подложки пористого кремния непрозрачны в видимой области спектра, и поэтому для того, чтобы определить спектральное положение ППР, были изучены спектры зеркального отражения света от образцов серебро/пористый кремний. На рисунке 3 показаны спектры отражения образцов, сформированных в течение различного времени осаждения серебра из раствора с концентрацией  $1 \text{ mM AgNO}_3$ . В длинноволновой области в спектрах отражения наноструктур серебро/пористый кремний наблюдаются структурированные полосы, что обусловлено интерференцией света на пористом кремнии. В целом для спектров отражения характерны два минимума. В интервале  $310 - 330 \text{ нм}$  наблюдается узкая полоса, обусловленная возбуждением делокализованных плазмонов серебра. Вторая полоса в спектрах отражения располагается в области  $400 - 550 \text{ нм}$ . Она связана с поглощением/рассеянием излучения, вызванным ППР в наночастицах серебра, а также взаимодействием между ними. Увеличение времени осаждения серебра приводит к постепенному уширению полос, обусловленных ППР.

Уширение полосы и сдвиг минимума в длинноволновую область с ростом времени осаждения серебра происходит вследствие полидисперсности наночастиц

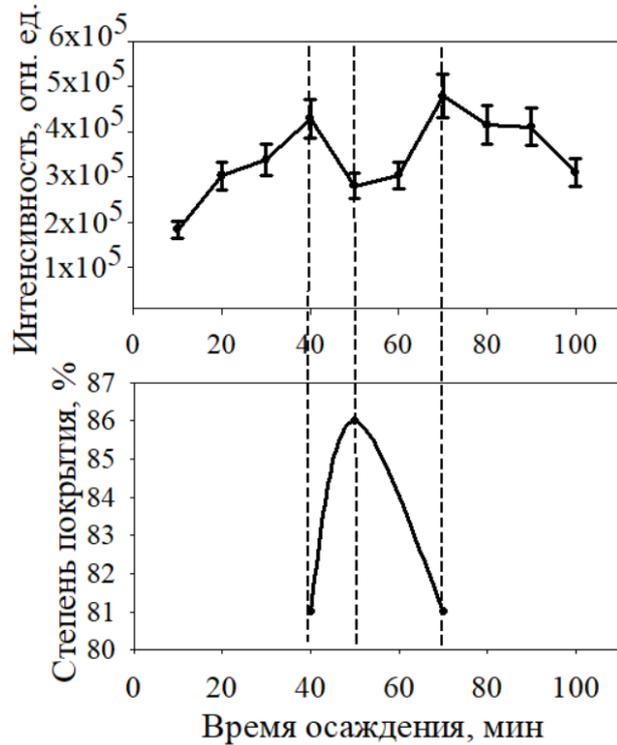
и увеличения их размеров, т. е. благодаря формированию структуры с бимодальным распределением частиц по размерам. Известно, что наибольшую интенсивность сигнала ГКР можно получить для наноструктур, максимум плазмонного резонанса которых близок или совпадает с длиной волны возбуждения. Из анализа приведенных на рисунке 3 спектров отражения следует, что используемое нами излучение He – Cd лазера с длиной волны 441,6 нм находится в области проявления ППР и, следовательно, можно ожидать высокий уровень сигнала ГКР для молекул аналита, адсорбированных на поверхности исследуемых образцов.



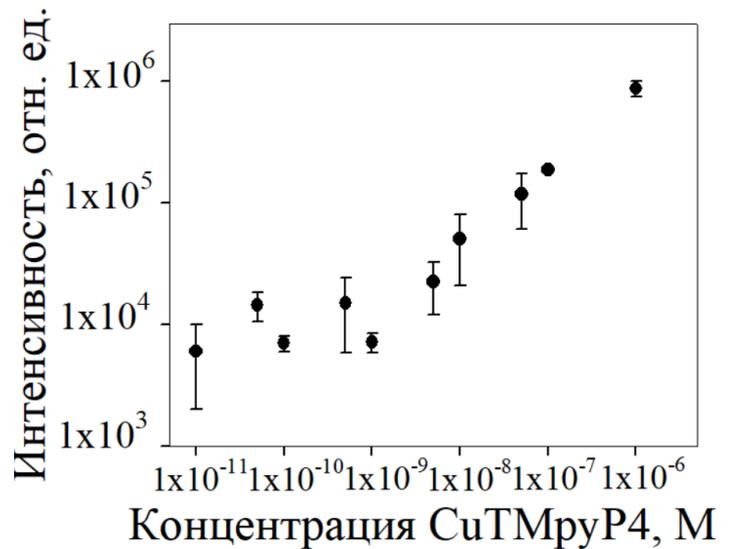
**Рисунок 3. – Спектры отражения образцов наноструктур серебро/пористый кремний, сформированных при концентрации нитрата серебра 1 мМ в течение различного времени осаждения**

На рисунке 4 приведены зависимости интенсивности линии  $1366\text{ см}^{-1}$  в ГКР спектре медного порфирина и степени покрытия от времени выдержки образцов пористого кремния при комнатной температуре в водном растворе с концентрацией 1 мМ  $\text{AgNO}_3$ . Выявлено, что в зависимости интенсивности сигнала ГКР света от времени осаждения имеются два выраженных максимума. В начале процесса осаждения частицы серебра преимущественно располагаются на внешней поверхности пористого кремния во входах в каналы пор и отделены друг от друга кремниевыми стенками на достаточно большом расстоянии. Дальнейший процесс осаждения приводит к формированию квазисплошной пленки серебра со степенью покрытия 80 %. Этот этап соответствует первому максимуму. За счет коалесценции частиц серебра поверхность образца становится сильно развитой с большим количеством острых граней кристаллов, а также впадин, образованных на стыке кристаллов и частиц серебра. Такая структура обеспечивает значительное усиление сигнала ГКР и поэтому на временном графике наблюдается второй максимум.

Таким образом установлено, что максимумы на временных графиках возникают с той же периодичностью, с которой происходит коалесценция частиц серебра в пленку, и соответствуют временам осаждения, когда образуются наночастицы серебра разного размера (бимодальное распределение), находящиеся на расстоянии 10 – 20 нм (почти контактирующие частицы с четкими границами). Более того, повышение температуры раствора до 40 °С, приводит к заметному усилению сигнала ГКР по сравнению с температурным режимом 20 °С



**Рисунок 4.** – Зависимость интенсивности линии 1366 см<sup>-1</sup> в спектре медного порфирина и степени покрытия от времени осаждения в водном растворе 3 мМ AgNO<sub>3</sub> и 1 М С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН при температуре 20 °С



**Рисунок 5.** – Зависимость интенсивности линии 1366 см<sup>-1</sup> в спектре медного порфирина от концентрации медного порфирина в растворе

Мы предполагаем, что в случае формирования крупных кристаллов происходит локализация поверхностных плазмонов на остриях, образованных пересечением граней, и направленных перпендикулярно поверхности образца. Это является дополнительной составляющей в усилении поля, обусловленного «горячими точками». На основании этих данных предложен универсальный технологический параметр – эффективное время (ЭВ), определяющийся как произведение времени осаждения на концентрацию нитрата серебра в растворе. Показано, что максимальная интенсивность ГКР для медного порфирина достигается при значении ЭВ в диапазонах 0,12 – 0,14 и 0,21 – 0,23 М мин.

Предел детектирования медного порфирина с помощью подложек на основе наноструктур серебро/пористый кремний составил 10<sup>-11</sup> М (рисунок 5), что сравнимо с лучшими результатами для твердых ГКР-активных подложек, представленными в литературе.

В пятой главе приведены примеры практического использования разработанных ГКР-активных подложек на основе серебра и пористого кремния. Продемонстрирована возможность детектирования и исследований таких аналитов, как ДНК молот сельди и красителя родамина 6 Ж. Установлено, что с помощью разработанных ГКР-активных подложек можно надежно регистрировать спектры ГКР при использовании источников во всей видимой области спектра. Показано, что при исследовании ДНК молот сельди на спектре хорошо идентифицируются пики, которые соответствуют определенным компонентам ДНК: аденин, тимин, цитозин, гуанин, дезоксирибоза. Зафиксированные незначительные изменения в ГКР спектрах, наблюдаемые при использовании разных лазеров, объясняются изменением конформации молекул после их осаждения и высушивания на подложке. Интенсивность и положение пиков ГКР спектров также зависят от длины волны, мощности лазера и времени накопления. Было установлено, что при анализе воспроизводимости интенсивности сигнала для растворов родамина с концентрацией  $10^{-6}$  М в пределах области размером  $150 \times 150$  мкм, для 80 % измерений девиация интенсивности сигнала не превышает 10 %, а 20 % измерений позволяли попадать в «горячие точки», в которых сигнал увеличивался в 20 – 30 раз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлены закономерности химического осаждения серебра из водно-спиртового раствора нитрата серебра на слои пористого кремния пористостью 70 – 72 %, толщиной 4,8 – 5,2 мкм с диаметром пор 50 – 100 нм, которые показали, что на поверхности пористого кремния в результате восстановления ионов серебра формируется наноструктурированная пленка, состоящая из частиц серебра, размер которых составляет 50 – 500 нм и зависит от концентрации нитрата серебра в растворе, температуры раствора и времени осаждения [1, 2, 4, 6, 9, 15, 17, 19, 28].

2. Показано, что в процессе химического осаждения серебра на пористый кремний он играет роль формообразующей подложки с большим количеством центров зарождения частиц серебра в отличие от монокристаллического кремния, для которого количество центров зарождения частиц серебра на порядок ниже [1, 2, 4 – 6, 9 – 11, 15, 21, 28].

3. Установлено, что процесс химического осаждения серебра на пористый кремний определяется количеством и расположением центров зарождения на участках между порами и вблизи их выхода на поверхность пористого слоя и последующей коалесценцией зародышей серебра, что приводит к одномодальному распределению осажденных частиц серебра по размерам с максимумом в диапазоне 100 – 150 нм на начальных стадиях осаждения, а при выдержке пористого кремния в растворе в течение 70 мин и более приводит к формированию крупных частиц размерами 450 – 500 нм сферической и кубической формы (или частиц с правильной огранкой), вокруг которых располагаются частицы меньшего размера. Такое распределение частиц является

бимодальным с максимумами по размерам частиц в диапазонах 100 – 150 нм и 450 – 500 нм [1, 6, 9 – 11, 15, 19, 22, 28].

4. Показано, что для выбора оптимальных условий возбуждения спектров гигантского комбинационного рассеяния света необходимо знать спектральную область проявления поверхностного плазмонного резонанса, полученной наноструктуры серебра на пористом кремнии. Ввиду непрозрачности пористого кремния в видимой области спектра особенности спектрального положения областей локализованного поверхностного плазмонного резонанса были установлены путем измерения спектров зеркального отражения света наноструктур серебра на поверхности пористого кремния. Установлено, что с увеличением времени осаждения серебра при концентрациях нитрата серебра в растворе 1 – 10 мМ область проявления поверхностного плазмонного резонанса расширяется, а минимум полосы поглощения/рассеяния, соответствующей резонансу, смещается в длинноволновую область спектра. Величина сдвига составляет от 50 до 150 нм в зависимости от концентрации нитрата серебра в растворе, в то время как ширина полосы может увеличиваться в два раза. Выявлено, что такие особенности поверхностного локализованного резонанса проявляются при бимодальном распределении частиц по размерам, когда частицы располагаются на расстоянии 10 – 20 нм друг от друга, что обеспечивается развитой структурой пористого кремния в отличие от монокристаллического кремния [3, 6, 17, 20, 22, 24, 30].

5. Установлено, что зависимости интенсивности линии  $1366\text{ см}^{-1}$  в ГКР спектрах тестового медного порфирина от времени осаждения серебра из водно-спиртовых растворов с концентрациями нитрата серебра 1, 3 и 10 мМ имеют два выраженных максимума, которые соответствуют моментам осаждения, когда образуются наночастицы серебра разного размера (бимодальное распределение), находящиеся на расстоянии 10 – 20 нм, а минимум интенсивности соответствует моменту формирования квазисплошной пленки серебра [6, 9, 16, 18, 19, 22].

6. Показано, что для выбора оптимальных условий формирования активных ГКР подложек на основе пористого кремния и серебра для детектирования адсорбированных на них органических молекул необходимо учитывать оптимальную концентрацию нитрата серебра и оптимальное время осаждения, которые предложено объединить общим технологическим параметром, представляющим собой произведение времени осаждения серебра на концентрацию нитрата серебра в растворе для осаждения. Установлено, что для обеспечения максимального усиления значение этого технологического параметра целесообразно выбирать в диапазоне 0,21 – 0,23 мин·М для времен осаждения 3 – 280 мин и концентраций  $\text{AgNO}_3$  1 – 10 мМ [6, 9, 14, 16, 18, 19].

7. Экспериментально показано, что ГКР-активные подложки из наноструктурированного серебра, химически осажденного на пористый кремний, обладают чувствительностью, позволяющей детектировать не только низкие концентрации, но и разные по составу вещества. Применение предложенного технологического параметра позволило изготовить ГКР-активные подложки, которые обеспечили достижение чувствительности  $10^{-11}$  М на примере тетрапиррольного соединения медного порфирина  $\text{CuTMpyP}_4$ , что на три порядка

лучше по сравнению с промышленными аналогами на основе наночастиц серебра нанесенных на поверхность стеклянной подложки [6, 7, 8, 12 – 14, 23, 25 – 27, 29, 31].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации**

Разработанные ГКР-активные подложки на основе наноструктур серебро/пористый кремний рекомендуются к использованию в таких областях как, биомедицина (изучение биомолекул: аминокислот, нуклеиновых кислот, компонентов ДНК и РНК и т. д.), экология (анализ состава окружающей среды), пищевая промышленность (контроль качества продуктов), криминалистика (определение продуктов выстрела из огнестрельного оружия и т. п.), обнаружения следовых количеств веществ, определения химического состава образцов и многие другие.

### **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Effect of swirl-like resistivity striations in  $n^+$ -type Sb doped Si wafers on properties of Ag/porous silicon SERS substrates / H. Bandarenka, S. Redko, S. N. Terekhov, K. Girel, A. U. Panarin, V. Bondarenko // *Physica Status Solidi. (C) Current Topics in Solid State Physics*. – 2013. – Vol. 10, № 4. – P. 624–627.
2. Fabrication of SERS-active substrates by electrochemical and electroless deposition of metals in macroporous silicon / K. Artsemyeva\*, A. Dolgiy, H. Bandarenka, A. Panarin, I. Khodasevich, S. Terekhov, V. Bondarenko // *ECS Trans.* – 2013. – Vol. 53, № 11. – P. 85–95.
3. Гирель, К. В. Формирование наноструктур серебра методом иммерсионного осаждения на пористый кремний и исследование их оптических свойств / К. В. Гирель, А. В. Бондаренко // *Доклады БГУИР*. – 2014. – № 8. – С. 5–11.
4. Nanostructured metal films formed onto porous silicon template / H. Bandarenka, A. Dolgiy, E. Chubenko, S. Redko, K. Girel, S. L. Prischepa, A. Panarin, S. Terekhov, V. Pilipenko, V. Bondarenko // *J. of Nano Research*. – 2016. – Vol. 39. – P. 235–255.
5. Fabrication of nanocomposites based on silicon nanowires and study of their optical properties / S. Niazorau, A. Sherstyov, H. Bandarenka, K. Girel, E. Chubenko, V. Bondarenko // *Physica Status Solidi. (C) Current Topics in Solid State Physics*. – 2016. – Vol. 13, № 4. – P. 146–150.
6. Formation regularities of plasmonic silver nanostructures on porous silicon for effective surface enhanced Raman scattering / H. V. Bandarenka, K. V. Girel, V. P. Bondarenko, I. A. Khodasevich, A. Y. Panarin, S. N. Terekhov // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11, № 1. – P. 262.

\*Примечание – фамилия Артемьева изменена на Гирель на основании свидетельства о заключении брака № ИВН 0575792 от 24.08.2013 г.

7. Detection of DNA molecules by SERS spectroscopy with silvered porous silicon as an active substrate / K. Girel, G. Arzumanyan, H. Bandarenka, E. Yantsevich, N. Doroshkevich // *Physica Status Solidi. (A) Applications a. Materials Science.* – 2016. – Vol. 213, № 11. – P. 2911–2915.

8. Phospholipid detection by surface-enhanced Raman scattering using silvered porous silicon substrates / G. Arzumanyan, N. Doroshkevich, K. Mamatkulov, S. Shashkov, K. Girel, H. Bandarenka, V. Borisenko // *Physica Status Solidi. (A) Applications a. Materials Science.* – 2017. – Vol. 214, № 8. – 1600915.

### **Статьи в сборниках материалов конференций, семинаров**

9. Formation regularities of SERS-active substrates based on silver-coated mesoporous silicon / A. Panarin, A. Bandarenka, K. Artsemyeva\*, I. Khodasevich, S. Terekhov, V. Bondarenko, J. Martinez–Pastor // *Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of Inter. conf. NANOMEETING – 2013, Minsk, 28-31 May 2013. rev. a. short notes / ed.: V. E. Borisenko [et al.]. – New Jersey [etc.], 2013. – P. 558 – 561.*

10. Формирование пористого кремния методом химического травления, инициируемого наночастицами серебра / С. А. Невзоров, А. И. Шерстнев, К. В. Гирель, В. П. Бондаренко // *Материалы и структуры современной электроники : сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 октября 2014 г. / редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – С. 213–216.*

11. Formation of porous silicon nanostructures by metal-assisted chemical etching / A. S. Niazorau, K. Girel, L. Dolgyi, V. Bondarenko // *Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of Inter. conf. NANOMEETING – 2015, Minsk, 26–29 May 2015 : rev. a. short notes / ed.: V. E. Borisenko [et al.]. – New Jersey [etc.], 2015. – P. 365–368.*

### **Тезисы докладов на научных конференциях**

12. Plasmonic metal displacement deposition on porous silicon for SERS substrate fabrication / H. Bandarenka, K. Artsemyeva, S. Redko, A. Panarin, S. Terekhov, I. Khodasevich, V. A. Orlovich, V. Bondarenko // *META'12: the 3<sup>rd</sup> Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics: proceedings Paris, 19–22 April 2012 / ed.: S. Zouhdi, X. Begaud. – Paris, 2012. – P. 25–29.*

13. Ag displacement deposition on porous silicon for SERS substrate fabrication [Electronic resource] / H. Bandarenka, K. Artsemyeva\*, A. Panarin, S. Terekhov, I. Khodasevich, V. Bondarenko // *Fundamental and applied NanoElectroMagnetics : FANEM'12 : conf. proc., Minsk, 22–25 May 2012. – Mode of access: <http://nano.bsu.by/docs/FANEM12-PROCEEDINGS.pdf>. – Date of access: 17.10.2018.*

14. Plasmonic structures based on metallized porous silicon for SERS application / K. Artsemyeva\*, H. Bandarenka, A. Panarin, S. Terekhov, V. Bondarenko // *E–MRS 2012 Fall Meeting. – Warsaw, 2012. – E 38.*

\*Примечание – фамилия Артемьева изменена на Гирель на основании свидетельства о заключении брака № IBH 0575792 от 24.08.2013 г.

15. Bandarenka, H. Effect of Swirl Defects on Properties of Metal/Porous Silicon Nanocomposites / H. Bandarenka, K. Artsemyeva\*, A. Panarin, S. Terekhov, V. Bondarenko // E-MRS 2012 Fall Meeting. – Warsaw, 2012. – L 8.

16. SERS-active substrates fabricated by displacement deposition of metals on porous silicon [Electronic resource] / K. Artsemyeva\*, H. Bandarenka, A. Panarin, I. Khodasevich, S. Terekhov, M. Balucani, V. Bondarenko // ECS Meeting Abstracts. – Mode of access: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2012-02/46/3333.full.pdf+html>. – Date of access: 16.10.2018.

17. Закономерности формирования наноструктур серебро/пористый кремний для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния / К. В. Артемьева\*, А. В. Бондаренко, В. П. Бондаренко, А. Ю. Панарин, С. Н. Терехов // КрыМиКо 2013, 8–13 сентября. – Севастополь, 2013. – С. 834–835.

18. SERS-active substrates based on metallized porous silicon for biomedical sensing [Electronic resource] / K. Artsemyeva\*, H. Bandarenka, A. Panarin, S. Terekhov, V. Bondarenko // Researchgate. – Mode of access: [https://www.researchgate.net/publication/269098760\\_SERSactive\\_substrates\\_based\\_on\\_metallized\\_porous\\_silicon\\_for\\_biomedical\\_sensing](https://www.researchgate.net/publication/269098760_SERSactive_substrates_based_on_metallized_porous_silicon_for_biomedical_sensing). – Date of access: 17.10.2018.

19. Regularities of electroless deposition of silver on porous silicon for fabrication of SERS-active substrates / K. Artsemyeva\*, H. Bandarenka, A. Panarin, S. N. Terekhov, V. P. Bondarenko // Abstract #2643. ECS 224th Meeting, San Francisco, California, USA, October 27 – November 1, 2013. – San Francisco, 2013.

20. Исследование оптических свойств наноструктур серебро/пористый кремний / К. В. Артемьева, А. В. Бондаренко, В. П. Бондаренко // КрыМиКо 2014, 7–13 сентября. – Севастополь, 2014. – С. 815–816.

21. Girel, K. V. Formation of silver/porous silicon nanostructures by metal-assisted chemical etching / K. V. Girel, S. A. Niazorau, A. I. Sharstniou, A. I. Girel, V. P. Bondarenko // E-MRS 2014 Fall Meeting/ – Warsaw, 2014 – В II 2.

22. Закономерности формирования плазмонных наноструктур серебро/пористый кремний / К. В. Гирель, А. В. Бондаренко, В. П. Бондаренко, А. Ю. Панарин, С. Н. Терехов // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина : НАНО – 2014 : материалы IV Междунар. науч. конф., Минск, 7–10 октября 2014 г. / НАН Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению ; редкол.: П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск, 2014. – С. 212.

23. Plasmonic nanostructures based on metallized porous silicon / K. Hirel, H. Bandarenka, M. Balucani, V. Bondarenko // PSST-2014, Alicante – Benidorm, Spain, 09 – 14 March 2014. – 11-P3-27.

24. Girel, K.V. Optical properties of silver/porous silicon nanostructures / K. V. Girel, H. V. Bandarenka, V. P. Bondarenko // ACIN 2015, Belgium 13 – 17 July 2015. – P. – 37.

25. Determination of tear proteins by surface enhanced Raman scattering / K. V. Girel, H. Bandarenka, V. Lukashovich, V. Bondarenko // ACIN 2015 // Belgium 13 – 17 July 2015. – P. – 180.

\*Примечание – фамилия Артемьева изменена на Гирель на основании свидетельства о заключении брака № ИВН 0575792 от 24.08.2013 г.

26 High stable SERS-active surfaces engineering by plasmonic metals deposition on porous silicon and graphene protection / K. Girel, N. Kovalchuk, I. Komissarov, A. Panarin, S Terekhov, H. Bandarenka. – Advanced Materials and Technologies 2015. – Palanga, Lithuania, 2015. – P. 44.

27. Detection of DNA molecules by SERS-spectroscopy with use of silvered porous silicon as an active substrate / A. Lisimova, K. Girel, H. Bandarenka, V. Bondarenko // E-MRS Spring meeting 2 – 6 May 2016. – O39.

28. Comparative study of SERS-active substrates based on different morphological types of porous silicon / H. Bandarenka, K. Girel, A. Smirnov, A. Panarin, S. Terekhov, V. Bondarenko // PSST-2016. – 10-O-07/484.

29. Porous silicon templating of metal nanostructures: an approach to stable and ultrasensitive SERS substrates [Electronic resource] / H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko, A. Panarin, S. Terekhov, V. Kopachevsky, S. Shashkov // Docplayer. – Mode of access: <https://docplayer.net/59982036-Porous-silicon-templating-of-metal-nanostructures.html>. – Date of access: 17.10.2018.

30. Bandarenka, H. Modulation of plasmonic properties in hybrid metallic nanostructures/ H. Bandarenka, K. Girel, N. Khinevich // The E-MRS Fall Meeting and Exhibit, Warsaw, Poland, 18 – 21 September, 2017. – Warsaw, 2017 – S. 5.7.

31. SERS detection of organic molecules / H. Bandarenka, V. Khrustalev, T. Khrustaleva, H. Bandarenka, K. Girel, N. Khinevich // Advanced Materials and Technologies: the 19th International Conference-School, Palanga, Lithuania, 7 – 31 August 2017. – Palanga, 2017 – P. – 62.

**РЭЗІЮМЭ**

Гірэль Ксенія Віктараўна

**Нанаструктуры срэбра/порысты крэмній для спектраскапіі гіганцкага камбінацыйнага расейвання святла**

**Ключавыя словы:** порысты крэмній, срэбныя нанаструктуры, гіганцкае камбінацыйнае расейванне (ГКР) святла, плазмонны рэзананс, дэтэктаванне арганічных малекул.

**Мэта работы:** устанаўленне заканамернасцей фарміравання нанаструктур на аснове плёнак срэбра хімічным асаджэннем на паверхню порыстага крэмнія, вывучэнне іх структуры і аптычных уласцівасцяў для дэтэктавання арганічных малекул метадам спектраскапіі гіганцкага камбінацыйнага расейвання святла.

**Метады даследавання:** аноднае электрахімічнае траўленне ў водна-спіртавым раствору фторыставадароднай кіслаты для фарміравання порыстага крэмнія, нанаструктуры срэбра былі вырашчаны на порыстам крэмніі метадам хімічнага асаджэння; для даследаванняў наноструктур срэбра/порысты крэмній выкарыстаны метады сканіруючай электроннай мікраскапіі, рэнтгенаўскай дыфрактаметры, аптычнай спектраскапіі і спектраскапіі ГКР святла.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна.** Распрацавана метадыка хімічнага асаджэння срэбра на порысты крэмній, якая дазваляе атрымліваць ГКР-актыўныя падкладкі, якія валодаюць высокай узаўляльнасцю уласцівасцяў. Гэтая метадыка забяспечвае магчымасць кіравання становішчам паласы паглынання нанаструктур срэбра/порысты крэмній, якая абумоўлена павярхоўным плазмонным рэзанансам, што дазваляе выбраць аптымальныя ўмовы ўзбуджэння спектраў ГКР святла. Прапанаваны новы тэхналагічны параметр, які залежыць ад канцэнтрацыі нітрату срэбра ў раствору для хімічнага аблогі і часу аблогі, які дазваляе выбраць аптымальныя ўмовы фарміравання ГКР-актыўных падкладак на аснове порыстага крэмнію і срэбра для дэтэктавання адсарбаваных на іх паверхні арганічных малекул. Распрацаваныя ГКР-актыўныя падкладкі на аснове нанаструктур срэбра і порыстага крэмнія дэманструюць  $10^{-11}$  М ліміт дэтэктавання малекул водарастваральнага катыённага парфірына  $\text{CuTMpyP4}$ , які палепшаны ў параўнанні з вядомымі аналагамі.

**Ступень выкарыстання:** атрыманыя вынікі былі выкарыстаны пры правядзенні навукова-даследчых работ у рамках грантаў і заданняў, якія фінансуюцца Беларускаім рэспубліканскім фондам фундаментальных даследаванняў, Міністэрствам адукацыі Рэспублікі Беларусь, Дзяржаўнымі праграмамі навуковых даследаванняў, укаранёны ў навучальны працэс БДУІР, прайшлі доследную праверку ў інстытуце фізіялогіі НАН Беларусі і АІЯД (Дубна, Расія).

**Галіна ўжывання:** дэтэктаванне і даследаванне арганічных малекул

## РЕЗЮМЕ

Гирель Ксения Викторовна

### **Наноструктуры серебро/пористый кремний для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света**

**Ключевые слова:** пористый кремний, серебряные наноструктуры, гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света, плазмонный резонанс, детектирование органических молекул.

**Цель работы:** установление закономерностей формирования наноструктур на основе пленок серебра химическим осаждением на поверхность пористого кремния, изучение их структуры и оптических свойств для детектирования органических молекул методом спектроскопии ГКР света.

**Методы исследования:** анодное электрохимическое травление в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты для формирования пористого кремния; наноструктуры серебра были выращены на пористом кремнии методом химического осаждения; для исследований наноструктур серебро/пористый кремний использованы методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, оптической спектроскопии и спектроскопии ГКР света.

**Полученные результаты и их новизна:** Разработана методика химического осаждения серебра на пористый кремний, позволяющая получать ГКР-активные подложки, обладающие высокой воспроизводимостью свойств. Эта методика обеспечивает возможность управления положением полосы поглощения наноструктур серебро/пористый кремний, которая обусловлена поверхностным плазмонным резонансом, что позволяет выбрать оптимальные условия возбуждения спектров ГКР света. Предложен новый технологический параметр, который зависит от концентрации нитрата серебра в растворе для химического осаждения и времени осаждения, позволяющий выбрать оптимальные условия формирования ГКР-активных подложек на основе пористого кремния и серебра для детектирования адсорбированных на их поверхности органических молекул. Разработанные ГКР-активные подложки на основе наноструктур серебра и пористого кремния демонстрируют  $10^{-11}$  М предел детектирования молекул водорастворимого катионного порфирина  $\text{CuTMruP4}$ , который улучшен по сравнению с известными аналогами.

**Степень использования:** полученные результаты были использованы при проведении научно-исследовательских работ в рамках грантов и заданий, финансируемых Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований, Министерством образования Республики Беларусь, Государственными программами научных исследований, внедрены в учебный процесс БГУИР, прошли опытную проверку в институте физиологии НАН Беларуси и ОИЯИ (Дубна, Россия).

**Область применения:** детектирование и исследование органических молекул

## SUMMARY

Girel Kseniya Viktorovna

### **Silver/porous silicon nanostructures for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy**

**Keywords:** porous silicon, silver nanostructures, surface-enhanced Raman scattering (SERS), plasmon resonance, detection of organic molecules.

**Work objective:** establishment of formation regularities of nanostructures based on the silver film grown by chemical deposition on the surface of a porous silicon, study of their structural and optical properties for organic molecule detection by the SERS spectroscopy.

**Research method:** porous silicon was fabricated by an electrochemical anodic etching of monocrystalline silicon in an aqueous-ethanol solution of hydrofluoric acid; silver nanostructures were grown on porous silicon by chemical deposition technique; scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, optical spectroscopy, and SERS spectroscopy were used to study silver/porous silicon nanostructures.

**Obtained results and their novelty.** A methodology of chemical silver deposition on porous silicon has been developed, which provides fabrication of SERS-active substrates with highly reproducible properties. This methodology enables to manage position of an absorption band of silver/porous silicon nanostructures associated with surface plasmon resonance to select optimal conditions for excitation of SERS spectra. New technological parameter has been introduced that depends on concentration of silver nitrate in a solution for the chemical deposition and deposition time allowing to select optimal fabrication regimes of SERS-active substrates based on porous silicon and silver to detect organic molecules adsorbed on their surface. The developed SERS-active substrates based on silver/porous silicon nanostructures demonstrate  $10^{-11}$  M detection limit of molecules water-soluble cationic porphyrin CuTMpyP4, which is better than that of known analogues.

**Recommendations for use:** The obtained results were used to perform a research under the grants and tasks supported by the Belarusian Republic Foundation for Fundamental Research, the Ministry of Education of the Republic of Belarus, the State Research Program of Belarus, introduced into the educational process of BSUIR, passed an experimental test at the Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus and JINR (Dubna, Russia).

**Application area:** detection and study of organic molecules.



Научное издание

**Гирель Ксения Викторовна**

**НАНОСТРУКТУРЫ СЕРЕБРО/ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ  
СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы  
(в материаловедении)

---

Подписано в печать  
Гарнитура «Таймс».  
Уч.-изд.л.

Формат 60x84 1/16.  
Печать ризографическая.  
Тираж 60 экз.

Бумага офсетная  
Усл. печ. л.  
Заказ

---

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,

№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.

ЛП №02330/264 от 14.04.2014.

2200013, Минск, П. Бровка, 6