

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

УДК 539,23

Хиневиц Надежда Владимировна

Детектирование органических молекул в жидких средах с использованием наночастиц  
серебра

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук по специальности 1-41 80 01  
Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и  
наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Научный руководитель  
Бондаренко Анна Витальевна  
кандидат технических наук

Минск 2018

## КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Детектирование, идентификация и изучение структуры органических соединений в субмолярной концентрации являются очень важными задачами в таких сферах, как химия, биология, медицина, фармакология. Обнаружение одной молекулы, исследование её структуры и индивидуальных свойств позволит объективно описать процессы ее синтеза и изменения при воздействии различных факторов, что невозможно реализовать в случае изучения групп молекул из-за получения обобщенного результата. Необходимо также отметить, что определение количества вещества посредством его детектирования и подсчета его отдельных молекул, является основной целью химического анализа.

Одним из эффективных методов обнаружения одиночной молекулы является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, позволяющая исследовать вещество в малом количестве, проводить его качественный и количественный анализ. Для получения спектров ГКР существует необходимость использовать ГКР-активных субстратов, изготавливаемых на основе благородных металлов, которые в свою очередь обладают плазмонными свойствами и способны усиливать сигнал комбинационного рассеяния (КР) молекулы, находящейся вблизи поверхности таких металлов.

Несмотря на то, что ГКР-спектроскопия на протяжении многих лет используется в исследованиях во многих областях, включая материаловедение, химию, биохимию, экологию, мониторинг окружающей среды, потенциальные возможности данного метода до сих пор остаются не реализованными.

На сегодняшний день главной задачей в спектроскопии ГКР является увеличение чувствительности и селективности существующих ГКР-активных субстратов, которые позволят детектировать и изучать структуру молекул органических веществ в предельно низких концентрациях. В качестве таких материалов могут выступать тонкие наноструктурированные пленки серебра, в частности, обладающие дендритной структурой, на пористом кремнии (ПК). Активные поверхности в этом случае чаще всего формируются путем иммерсионного осаждения серебра на подложки ПК. Выбор ПК в качестве материала подложки для осаждения серебра обуславливается особенностями его оптических и поверхностных свойств, которыми можно легко варьировать путём подбора параметров исходного монокристаллического кремния и режимов формирования пористых слоев. Разработка подобных структур и методики их использования в

спектроскопии ГКР позволит в значительной степени упростить процесс проведения исследований, повысить их скорость и эффективность. Также функционализация поверхности ГКР-активных субстратов позволит увеличить количество возможных исследуемых органических молекул без их деградации во время проведения исследований.

Работа проводилась в рамках ГБЦ «Формирование и свойства тонкопленочных нанокompозитов металл/диэлектрик/полупроводник для детектирования органических молекул в жидких средах методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния»

*Цель* диссертационной работы: исследование закономерностей формирования и свойств дендритных металлических структур на пористом кремнии для использования их в качестве подложек, проявляющих активность в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния при детектировании и изучении структуры органических молекул.

Для достижения цели работы поставлены следующие *задачи*:

– исследовать закономерности формирования пористого кремния и осаждения на него серебра;

– изучить морфологию и оптические свойства полученных наноструктур серебро/пористый кремний;

– определить оптимальные режимы изготовления пористого кремния и осаждения на него серебра для создания дендритных структур, демонстрирующих активность в ГКР-спектроскопии с максимально возможным фактором усиления сигнала комбинационного рассеяния;

– определить оптимальные режимы нанесения тестовых органических молекул на сформированные дендритные серебряные структуры на ПК;

– определить оптимальные режимы регистрации спектров ГКР тестовых органических веществ;

– изучить молекулы аналитов, адсорбированных на поверхности нанокompозитов, методом спектроскопии ГКР.

*Объектом* исследования являются наноструктуры серебряные дендриты/пористый кремний.

*Предметом* исследования являются закономерности формирования и свойства этих наноструктур, связанные с возможностью усиления сигнала комбинационного рассеяния органических молекул, адсорбированных на их поверхности.

На защиту выносятся следующие *положения*:

– электрохимическое травление слабо легированного монокристаллического кремния дырочного типа проводимости марки КДБ-12/24 с кристаллографической ориентацией поверхности (100) в

электролитах, состоящих из HF(45%), H<sub>2</sub>O и C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, смешанных в объёмном соотношении 1:3:1, при плотности тока 80 мА/см<sup>2</sup> в течение 9 минут позволяет формировать слои макропористого кремния с диаметром пор 2 – 5 мкм и глубиной 10 мкм, в то время как применение электролита на основе HF(45%) и диметилсульфоксида и плотности тока 8 мА/см<sup>2</sup> в течение 1-40 минут обеспечивает формирование упорядоченного макропористого кремния с диаметром пор от 0,5 до 1 мкм и глубиной от 1 до 20 мкм;

– иммерсионное осаждение серебра из раствора, содержащего 0,012 М AgNO<sub>3</sub>, 3 М HF, 1 М C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, на макропористый кремний позволяет формировать на его поверхности упорядоченно расположенные разветвленные серебряные дендриты, демонстрирующие высокую активность в ГКР-спектроскопии, что позволяет детектировать молекулы органических соединений в растворах при пикомлярной концентрации;

– изменение глубины и диаметра пор пористого кремния позволяет варьировать длиной отростков, степенью разветвленности и плотностью расположения серебряных дендритов, что обеспечивает возможность модуляции положения и ширины полосы их поверхностного плазмонного резонанса в диапазоне от 470 до 800 нм благодаря этому формировать структуры, демонстрирующие максимальную активность в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния при заданной длине волны возбуждающего электромагнитного излучения.

По материалам диссертации опубликовано и подготовлено к опубликованию 14 работ. Из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, 11 статей в сборниках материалов научных конференций, 1 тезис в сборниках докладов конференций.

Диссертационная работа состоит из титульного листа, содержания, введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников из 105 наименований. Полный объем диссертационной работы составляет 58 страниц, в том числе 1 рисунок в объеме 4 страниц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен анализ современного состояния исследований по формированию ГКР-активных субстратов и применение их для изучения органических соединений методом ГКР спектроскопии. Рассмотрены особенности формирования ПК и механизма иммерсионного осаждения серебра на ПК

**Вторая глава** содержит в себе описание методики проведения экспериментов. В частности, описано формирование ПК и формирования серебряных дендритных структур на ПК, а также особенности нанесения аналитана сформированные наноструктуры.

В **третьей главе** представлено описание закономерности роста дендритных металлических структур на ПК, изменение интенсивности сигнала ГКР в зависимости от режимов формирования наноструктур и предел детектирования для образца, демонстрирующего максимальное усиление на длинах волн возбуждающего излучения 633 нм и 785 нм.

В **четвертой главе** представлены рекомендации по использованию ГКР-активных субстратов на основе серебряных дендритных структур на ПК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В магистерской диссертации представлены результаты исследования закономерностей формирования и изучения свойств дендритных серебряных структур на ПК. Основные результаты проведенных исследований заключаются в следующем:

–разработана методика формирования ГКР-активных субстратов на основе макроПК, покрытого дендритными серебряными структурами.

–установлены зависимости плотности расположения дендритов серебра и их геометрических параметров от типа ПК. Установлено, что при росте толщины пористого слоя увеличивается площадь покрытия поверхности ПК серебром, дендритные структуры растут более упорядоченно вертикально вверх по отношению к слою ПК, толщина ответвлений уменьшается.

– установлено, что адгезия наноструктур серебра по отношению к пористому кремнию выше у образцов, глубина пористого слоя которых составляет 0,5 – 5 мкм.

– определены оптимальные режимы формирования ГКР–активных субстратов, при которых достигается высокая интенсивность сигнала при длинах волн возбуждающего излучения 633нм и 785 нм. Формирование ПК при этом происходит методом электрохимическим анодирование в электролите 45% HF: DMSO в соотношении 10:46 при плотности тока 8мА/см<sup>2</sup> в течении 10 минут.

–проведен сравнительный анализ ГКР-активных субстратов на основе сферических серебряных наночастиц на мезопористом кремнии (мезоПК) и дендритов на макроПК показал, что дендритные структуры демонстрируют более высокую чувствительность.

–показана возможность использования ГКР-активных субстратов на основе серебряных дендритных структур на макроПК для изучения структуры молекулы 4-меркаптофенилбороновой кислоты(МРВА).

– установлена возможность детектирования молекул МРВА адсорбированных из раствора с концентрацией  $10^{-14}$  М для образца с толщиной слоя макроПК 5 мкм.

– разработана методика нанесения аналита на поверхность ГКР-активных субстратов на основе дендритных серебряных структур на макроПК.

– разработаны рекомендации по использованию исследуемых ГКР-активных субстратов в ГКР спектроскопии.

Дальнейшее исследование предполагает изучение методов функционализации поверхности наноструктурированного серебра на ПК для

проведения анализов по детектированию и изучению структуры целевой органической молекулы без её разрушения при адсорбции на поверхность ГКР-субстратов, что приведет к увеличению числа исследуемых молекул.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

[1-A] N. Khinevich Surface enhanced Raman spectroscopy of fullerene C<sub>60</sub> drop-deposited on the silvered porous silicon / N. Khinevich, H. Bondarenka, K. Girel, A. Mosunov, V. Salo // Journal of Physics: Conference Series 2017, Vol. 917 – 062052

[2-A] S. Zavatski Structure and SERS activity of gold nanoparticles formed by chemical deposition on porous silicon / Z. Zavatski, N. Khinevich, V. Bondarenko // Nanomeeting 2017, Minsk, Belarus – P.240-243

[3-A] V. Khrustalev Ultrasensitive detection of proteomic analytes by surface enhanced Raman spectroscopy / N. Khinevich, H. Bondarenka, K. Girel, T. Khrustaleva, V. Khrustalev

[4-A] H. Bondarenka SERS activity of porous silicon coated with nanostructures of noble metals / H. Bondarenka, K. Girel, N. Khinevich, S. Zavatski // “NANO - 2017”, 23-26 August, 2017, Chernivtsi P.671

[5-A] N. Khinevich Study of protein molecules by SERS-spectroscopy / N. Khinevich, H. Bondarenka, K. Girel, T. Khrustaleva, V. Khrustalev // The 19th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies” 27 – 31 August 2017, Palanga P. 62

[6-A] S. Zavatski Deposition of gold nanoparticles on the porous silicon and study of their structure and optical properties for SERS application / H. Bondarenka, K. Girel, S. Zavatski, V. Bondarenko, N. Khinevich // The 19th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies” 27 – 31 August 2017, Palanga P. 63

[7-A] N. Khinevich Modulation of plasmonic properties in hybrid metallic nanostructures / N. Khinevich, K. Girel, H. Bondarenka // The E-MRS Fall Meeting and Exhibit” 18-21 September, 2017, Warsaw S.5.7

[8-A] S. Zavatski Fabrication and study of properties of gold-coated porous silicon for application in SERS / S. Zavatski, H. Bondarenka, K. Girel, N. Khinevich, V. Bondarenko // The E-MRS Fall Meeting and Exhibit” 18-21 September, 2017, Warsaw S.P.2.15

[9-A] S. Zavatski Gold-coated macroporous silicon for SERS application / S. Zavatski, H. Bondarenka, K. Girel, N. Khinevich, V. Bondarenko // Materials research society”, 26 November – 1 December, 2017, Boston

[10-A] V. Khrustalev The alpha helix 1 from the first conserved region of HIV1 gp120 is reconstructed in the short NQ21 peptide / V. Khrustalev, T. Khrustaleva, E. Kahanouskaya, Y. Rudnichenko, H. Bondarenka, A. Arutyunyan, K. Girel, N. Khinevich, A. Ksenofontov, L. Kordyukova // Archives of Biochemistry and Biophysics – 2017. – 638. – 66

[11-A] N. Khinevich SERS and fluorescence-based ultrasensitive detection of organic dye using combination of gold colloid and silvered porous silicon / N. Khinevich, S. Zavatskiy, H. Bandarenka, A. Tamuleviciene, S. Tamulevicius, I. Mukha // Book of Abstract Open Readings 2018. – P. 240

[13-A] H. Bandarenka Corrosive deposition of metals on porous silicon for fabrication of the SERS-active substrates / S. Zavatski, N. Khinevich, K. Girel, V. Bondarenko, A. Smirnov, H. Bandarenka // Abstract Book Porous Semiconductors-Science and Technology 2018. – P. 271 – 272.

[14-A] В. Беяцкий Изучение порошковых разбавленных растворов методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии / В. Беяцкий, А. Бондаренко, О. Ринейская, Е. Галюк, С. Завацкий, Н. Хиневич // Аналитика РБ-2018. – С . – 115-117.