

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

УДК 535.375.5; 546.26-162; 620.3

Завацкий
Сергей Андреевич

Формирование и оптические свойства наноструктурированных
плёнок золота на пористом кремнии

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
канд. техн. наук,
доцент каф. МНЭ

Минск 2018

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **Бондаренко Анна Витальевна**,
кандидат технических наук, зав. НИЛ 4.8
«Прикладная плазмоника» НИЧ
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент: **Хмыль Александр Александрович**,
доктор технических наук, профессор
кафедры электронной техники и технологии
учреждения образования «Белорусский
государственный университет информатики
и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «15» июня 2018 г. года в 10⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П. Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-92, e-mail: kafme@bsuir.by.

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научном сообществе наблюдается тенденция к междисциплинарным исследованиям. Одним из направлений в рамках такой тенденции является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, которая объединяет такие области научного знания как биомедицина, материаловедение, нанотехнологии, плазмоника и другие. Эффект ГКР был открыт сравнительно недавно и до сих пор не нашел широко практического применения. Важнейшими факторами, ограничивающими применение ГКР-спектроскопии являются недостаточная разработанность и оптимизация требуемых контрольно-измерительных приборов, а также технологии изготовления материалов, необходимых для реализации эффекта ГКР (ГКР-активных субстратов). Однако несмотря на существующие проблемы, внимание к ГКР-спектроскопии в последние годы значительно усилилось. Это обусловлено в первую очередь появлением новых технологических приемов и оборудования для изготовления ГКР-активных субстратов и успехам в оптимизации приборов. Такая ситуация отражает важность работ, проводимых в данном направлении, что в перспективе позволит вывести ГКР-спектроскопию на новый уровень развития.

Существуют различные виды ГКР-активных субстратов, однако, наиболее перспективными из них являются твердотельные ГКР-активные субстраты в связи с тем, что они обеспечивают достаточное усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР), а также удобны для использования на практике по сравнению, например, с жидкими субстратами.

Чрезвычайно важно при изготовлении твердотельных ГКР-активных субстратов учитывать установленные для них требования, среди которых находятся экономическая эффективность и простота изготовления. С этой точки зрения привлекательными становятся ГКР-активные субстраты на основе металлизированного пористого кремния (ПК). К достоинствам указанных субстратов можно также добавить воспроизводимость и стабильность получаемых результатов.

В связи с этим цель магистерской диссертации заключается в формировании наноструктурированных пленок золота на мезо- и макро-ПК, изучении их структурных и оптических параметров для применения полученных материалов в качестве эффективных ГКР-активных субстратов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Для реализации эффекта ГКР требуется наличие наноструктур, демонстрирующих эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Такие структуры должны иметь неровности размером меньше длины волны возбуждающего излучения. Наибольшее усиление в ГКР-спектроскопии наблюдается для поверхностей благородных металлов (Au, Ag и др.), которые обладают наноразмерными шероховатостями (10-150 нм). Самым эффективным плазмонным металлом является серебро. Однако существует ряд недостатков, связанных с использованием наноструктур на основе Ag. Например, известно, что такие наноструктуры со временем могут окисляться, что снижает усиление КР. Поэтому возникает необходимость в предварительном удалении продуктов окисления в растворах различных кислот непосредственно перед их использованием. Еще одним недостатком наноструктур Ag является их высокая антибактериальная активность, что ограничивает нанесение и исследование определенных аналитов на поверхности таких структур. При этом, например, золото лишено перечисленных недостатков за счет его высокой химической стабильности. Более того, наноструктуры золота при определенных условиях демонстрируют эффект ППР в диапазоне длин волн внешнего излучения от видимого (500 нм) до ближнего ИК (800-1200 нм). Известно, что биологические ткани в ближнем ИК диапазоне прозрачны, что позволяет детектировать введенные в них соединения или наночастицы.

В связи с этим актуальной становится задача не столько изучения физических аспектов явления ГКР, сколько разработки и исследования новых материалов и технологий формирования ГКР-активных субстратов. В качестве таких субстратов могут выступать тонкие пленки золота на ПК, так как они могут обеспечить хорошую воспроизводимость их свойств в силу упорядоченности структурных элементов подложки и удобства для использования на практике.

ГКР-активные субстраты используются в качестве инструмента в ГКР-спектроскопии для детектирования, идентификации и изучения структуры следовых количеств веществ в материаловедении. Кроме того, в области применения ГКР-спектроскопии входят биомедицина, экология, пищевая промышленность, криминалистика и многие другие сферы жизнедеятельности человека.

Степень разработанности проблемы

С момента открытия эффекта ГКР света, и особенно в последнее десятилетие, опубликовано большое количество работ по его использованию во многих аналитических приложениях /Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy* // R. Aroca. – Chichester: J. Wiley, 2006. – с. 233./.

Возросший интерес к методу возник во многом благодаря достижениям в разработке ГКР-активных субстратов. Не смотря на большое количество существующих видов ГКР-активных субстратов, их можно разделить на две большие группы: жидкие коллоидные субстраты /Le Ru, E.C.; Etchegoin, P.G. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects* // E. C. Le Ru, P.G. Etchegoin – Elsevier: Oxford, UK, 2008 – с. 663./ и твердотельные субстраты. Жидкие коллоидные субстраты характеризуются высоким фактором усиления КР, а также позволяют объективно исследовать структуру длинных молекул, таких как, например, ДНК. Существенным недостатком таких субстратов является их тенденция к агрегации, что приводит к снижению воспроизводимости и интенсивности ГКР-сигнала. С другой стороны, твердотельные субстраты лишены указанного недостатка и не уступают по усилению КР жидким коллоидным субстратам. На сегодняшний день существует несколько методов изготовления твердотельных субстратов, включая химические, электрохимические, литографические. Так, например, авторы работы /Cottat M. et al. *Soft UV nanoimprint lithography-designed highly sensitive substrates for SERS detection* // *Nanoscale research letters*. – 2014. – Т. 9. – №. 1. – С. 623./ использовали мягкую литографию на основе ультрафиолетового излучения для приготовления массива золотых наноцилиндров. Отмечается также, что с помощью импульсной лазерной абляции возможно получать серебряные и золотые наночастицы на поверхности кремния /1. Mikac L. et al. *Metal nanoparticles deposited on porous silicon templates as novel substrates for SERS* // *Croatica Chemica Acta*. – 2015. – Т. 88. – №. 4. – С. 437-444; 2. Fazio E. et al. *SERS activity of pulsed laser ablated silver thin films with controlled nanostructure* // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2011. – Т. 42. – №. 6. – С. 1298-1304./.

Существенным недостатком описанных методов является необходимость использования дорогостоящего оборудования, что усложняет технологический процесс изготовления и снижает экономическую эффективность ГКР-активных субстратов.

В связи с этим, одним из перспективных направлений в разработке твердотельных ГКР-активных субстратов на сегодняшний день явился металлизированный ПК, вследствие простой технологии изготовления и

экономической эффективности /Panarin, A. Yu, Terekhov, S.N., Kholostov, K.I., Bondarenko, V.P. SERS-active substrates based on n-type porous silicon // *Applied Surface Science*. – 2010. – Т. 256. – С. 6969-6976./ Так, например, авторы работы /Bandarenka H. V. et al. Formation regularities of plasmonic silver nanostructures on porous silicon for effective surface-enhanced raman scattering // *Nanoscale research letters*. – 2016. – Т. 11. – №. 1. – С. 262./ сообщают об изготовлении ГКР-активных субстратов на основе серебра на ПК методом химического контактно-обменного осаждения. Уровень сигнала ГКР и чувствительность таких структур оказались сравнимыми с лучшими жидкими коллоидными субстратами и способными при этом длительное время сохранять свои свойства. Отмечается также, что эффект ГКР был получен на макро-ПК, покрытом золотом /Khajehpour K. J. et al. Gold nanothorns–macroporous silicon hybrid structure: a simple and ultrasensitive platform for SERS // *Chemical Communications*. – 2012. – Т. 48. – №. 43. – С. 5349-5351./ Авторы работы /Fukami K. et al. Gold nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy, prepared by electrodeposition in porous silicon // *Materials*. – 2011. – Т. 4. – №. 4. – С. 791-800./ также использовали мезо-ПК как шаблон для заполнения пор золотом с целью использования полученных золотых столбиков в ГКР-спектроскопии.

Цель и задачи исследования

Целью диссертации является формирование наноструктурированных пленок золота на мезо- и макро-ПК, изучение их структурных и оптических параметров для применения полученных материалов в качестве эффективных ГКР-активных субстратов.

Для достижения поставленной цели требуется решить **следующие задачи:**

- разработать методику формирования ПК на кремниевых подложках электронного и дырочного типов проводимости.
- разработать методику формирования наноструктур золота на ПК.
- изучить морфологию, фазовый и элементный составы и оптические свойства наноструктурированных пленок золота на ПК.
- установить оптимальные режимы формирования ПК и наноструктурированных пленок золота на его поверхности для изготовления ГКР-активных субстратов с максимальным фактором усиления КР.

Объектом исследования являются наноструктурированные пленки золота на ПК.

Предметом исследования выступают закономерности формирования этих пленок, их свойства и активность в ГКР-спектроскопии.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Теоретическая и методологическая основа исследования

Теоретической и методологической основой исследований являются разработки отечественных и зарубежных авторов, методические материалы, труды отечественных и зарубежных ученых в области формирования ПК, металлизированного ПК и использование их в ГКР-спектроскопии.

Разработка методики формирования ПК и осаждения на его поверхность золота проводилась путем анализа научной литературы отечественных и зарубежных авторов. На основании полученных данных проводилось построение плана экспериментов. Изготовление ПК осуществлялось с помощью электрохимического анодирования кремниевых пластин. Осаждение золота на ПК проводилось с помощью химического контактно-обменного метода. Изучение структуры полученных материалов проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и статистического графического анализа СЭМ фотографий. Оптические свойства образцов исследовались с помощью оптической спектроскопии на отражение в видимом диапазоне спектра и ГКР-спектроскопии.

Информационная база исследования для изготовления ПК и наноструктур золота на ПК сформирована на основе научных публикаций известных зарубежных ученых (*L. Canham, F. Giorgis, L. Mikas, J. Kneipp*) и ученых Республики Беларусь (В.П. Бондаренко, А.В. Бондаренко, А.Ю. Панарин, С.Н. Терехов).

Инструментальной базой исследования являются: весы *Sartorius CP225D*; сканирующие электронные микроскопы *FESEM Hitachi-S4800, FESEM JEOL JSM 6700F, FEG-SEM JEOL JSM-7600F*; сканирующий ближнепольный оптический микроскоп *WITec alpha 300 S*, 3D сканирующий конфокальный рамановский микроскоп *Confotec NR 500*, дифрактометр ДРОН-3М, цифровой вольтметр В7-27, источник питания Б5-50, спектрофотометр *Shimadzu UV-3600*.

Научная новизна магистерской диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработанные режимы изготовления ПК и режимы осаждения золота на ПК позволяют получать ГКР-активные субстраты с воспроизводимыми свойствами, благодаря чему обеспечиваются измерения с девиацией ГКР-сигнала не более 10 %, а также способные детектировать и идентифицировать молекулы органических соединений в субмолярной концентрации.

2. Проведены новые комплексные исследования структуры и оптических свойств пленок золота на ПК, которые носят фундаментальный характер и позволят разработать твердотельные ГКР-активные субстраты, отличающиеся улучшенными характеристиками по сравнению с известными коммерчески доступными аналогами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Формирование наноструктурированных пленок золота на пористом кремнии в растворах, содержащих цианоаурат калия и фтористоводородную кислоту, происходит путем постепенного замещения островками золота кремниевых кристаллитов пористого кремния по механизму химического контактно-обменного осаждения, который связан с первоначальным окислением и последующим травлением кремния и контролируется структурными параметрами пористого кремния.

2. Наноструктурированные пленки золота на мезопористом кремнии состоят из островков золота диаметром от 20 до 60 нм, расположенных на расстоянии 2 – 10 нм друг от друга, что позволяет детектировать молекулы, адсорбированные на их поверхности из растворов с микромолярной концентрацией, методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света с уменьшенной в два раза девиацией сигнала по сравнению с известными аналогами на основе золотых нанообъектов.

3. Химическое осаждение золота на макропористый кремний с диаметром пор 400 - 1000 нм и толщиной 1,1 мкм позволяет конформно покрыть его поверхность наноструктурированной пленкой золота, состоящей из плотно упакованных частиц диаметром 40 – 60 нм, которые демонстрируют эффект гигантского комбинационного рассеяния света и позволяют увеличить интенсивность сигнала на 40 процентов по сравнению с наноструктурированными пленками золота на мезопористом кремнии.

Теоретическая значимость

Разработана и оптимизирована методика изготовления наноструктурированных плёнок золота на ПК. Установлены режимы, позволяющие получать наноструктурированные плёнки на поверхности ПК, обладающие высоким фактором усиления ГКР, характеризующиеся стабильностью и воспроизводимостью сигнала во времени. Установлен механизм химического осаждения наноструктурированных плёнок золота на ПК, исследована их структура и оптические свойства.

Практическая значимость

Результаты работы могут быть использованы для разработки простого и недорогого метода детектирования, идентификации и изучения структуры следовых количеств веществ в материаловедении, биомедицине, экологии, пищевой промышленности, криминалистике и многих других.

Результаты диссертационной работы могут быть внедрены в учебный процесс на кафедре микро- и нанoeлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по дисциплине «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике».

Апробация и внедрение результатов исследования

Основные положения диссертации и результаты исследований изложены в девяти опубликованных работах, которые докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Шестая республиканская конференция по аналитической химии с международным участием, 16-19 Мая 2018, Минск, Беларусь; *Open Readings* 2018, 20-23 Марта, 2018, Вильнюс, Литва; *Porous Semiconductors-Science and Technology* 2018, 11-16 Марта 2018, Ла Гранд Мотт, Франция; *The 2017 E MRS Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 Сентября, 2017, Варшава, Польша; *19-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*, 27-31 Августа, 2017, Паланга, Литва; *Physics, chemistry and applications of nanostructures : proceedings of the International Conference Nanomeeting-2017*, 30 Мая - 02 Июня 2017, Минск, Беларусь; *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2017)»*, 23-26 Августа 2017, Черновцы, Украина; *MRS Fall meeting & Exhibit*, 26 ноября – 01 декабря 2017, Бостон, Массачусетс; *International Conference on Chemistry & Materials Science*, 27-29 декабря 2017, Афины, Греция.

Публикации

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в десяти опубликованных работах, включая две статьи в рецензируемых научных журналах, семь статей в сборниках материалов конференций и один тезис в сборнике докладов конференций.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения, а также библиографического списка. Общий объем диссертации – 66 страниц. Работа содержит 3 таблицы, 22 рисунка. Библиографический список включает 99 использованных источников и 10 публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

Во **введении** рассмотрено современное состояние исследований в области ГКР-спектроскопии, определены основные направления работы и представлено обоснование актуальности темы диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В нем проведен анализ современного состояния исследований в области ГКР-спектроскопии. Кроме того, рассмотрены основные виды ГКР-активных субстратов, их преимущества и недостатки. Анализ литературных данных показал, что в настоящее время большинство контрольно-измерительных приборов и методов изготовления ГКР-активных субстратов характеризуются сложностью и высокой стоимостью. При этом использование достаточно простых и экономически эффективных методов формирования ГКР-активных субстратов, таких как, например, жидких коллоидных субстратов, приводит к невоспроизводимости сигнала ГКР. Существует также необходимость в оптимизации параметров контрольно-измерительных приборов и ГКР-активных субстратов для решения различных прикладных задач.

Во второй главе изложена технология изготовления наноструктур золота на мезо- и макро-ПК, а также приведено описание использованных методов исследования структуры и оптических свойств полученных материалов.

Процесс изготовления ПК заключался в электрохимическом анодировании кремниевых пластин в растворах электролитов на основе фтористоводородной (плавиковой) кислоты HF . Для изготовления мезо-ПК использовалась кремниевая пластина КЭС (100) с удельным сопротивлением $\rho = 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и кристаллографической ориентацией (100). В качестве электролита был выбран водно-спиртовой раствор, содержащий одну объемную часть 45% HF , три объемной части деионизованной воды и одну объемную часть изопропилового спирта. Электрохимическое анодирование проводилось при плотностях тока $j = 100, 60, 30 \text{ мА/см}^2$. Время анодирования подбиралось таким образом, чтобы толщина слоя ПК была равна 1 и 5 мкм.

Изготовление макро-ПК проводилось согласно технологическому процессу, аналогичному процессу формирования мезо-ПК, но с некоторыми изменениями. В качестве исходной подложки использовалась кремниевая пластина, легированная бором, с удельным сопротивлением $\rho = 12/24 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и кристаллографической ориентацией (100). Электрохимическое анодирование кремниевых пластин в данном случае проводилось в электролите на основе раствора, содержащего 10 объемных частей 45% HF и 46 объемных частей диметилсульфоксида ($DMSO$). Анодирование проводилось при $j = 8 \text{ мА/см}^2$. Время анодирования составило 4 мин.

Изготовление ГКР-активных субстратов проводилось методом химического осаждения Au на ПК. Образцы мезо- и макро-ПК помещались в водный раствор цианоаурата калия 0,01 М (II) $KAu(CN)_2$ и 0,15 М HF . После образования на поверхности ПК пленки золота образцы тщательно промывались деионизованной водой, а затем высушивались в атмосфере воздуха рабочей зоны. Время осаждения золота варьировалось от 30 до 70 мин для всех полученных образцов мезо- и макро-ПК.

После формирования пленки золота на ПК, полученные образцы вымачивались в растворе аналита *Rhodamine 6G* ($R6G$) с концентрацией молекул 10^{-6} М в течение двух часов, а затем высушивались на воздухе.

Определение пористости полученных образцов ПК проводилось гравиметрическим методом с использованием весов *Sartorius CP225D*.

Морфология и химический состав образцов золота на ПК исследовался с помощью СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью *FESEM Hitachi-S4800*. Анализ полученных СЭМ фотографий проводился с помощью программы статистического графического анализа изображений *ImageJ*. Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Регистрация спектров отражения проводилась с помощью спектрофотометра *Shimadzu UV-3600* при использовании модуля в виде интегрирующей сферы

ISR-2200. Регистрация спектров ГКР проводилась с помощью установок *Witec alpha 300S* при использовании лазеров 532 нм.

В **третьей главе** изучались закономерности химического осаждения золота на ПК и структура полученных материалов.

В настоящей главе были установлены закономерности формирования и механизм химического осаждения золота из водных растворов на поверхность ПК. Выяснилось, что путем изменения режимов электрохимического анодирования и параметров кремниевой подложки, существует возможность получать ПК различных классов пористости. Для изготовленных в ходе работы образцов мезо-ПК характерно возрастание среднего диаметра Ферета пор с увеличением пористости, что согласуется с законом Фарадея. Вследствие этого плотность пор на поверхности образцов незначительно уменьшается. Значения средних диаметров пор для полученных материалов с пористостью 49, 59 и 72% составили 20, 28 и 45 нм, а плотность пор – 5,3, 3,1 и $2,8 \cdot 10^{10}$ см⁻², соответственно. При этом средний диаметр пор для макро-ПК составляет 600 нм, что на порядок выше, чем для мезо-ПК.

Химическое осаждение золота из водного раствора соли $KAu(CN)_2$ с *NF* позволило получить на поверхности мезо- и макро-ПК наноструктурированные пленки золота различной морфологии. Выяснилось, что наночастицы золота на поверхности ПК имеют преимущественно сферическую форму. В ходе работы выдвинуто предположение о росте пленки *Au* по послойно-островковому механизму. Основанием для предположения явилась кинетика процесса формирования пленки, который начинается с зарождения зерен *Au* и приводит к формированию квазинепрерывной пленки. Следует также отметить, что осаждение золота в течение 30 мин на образец мезо-ПК с наименьшей пористостью позволило получить квазинепрерывную пленку *Au* на его поверхности. При этом увеличение пористости привело к формированию наночастиц *Au* размером порядка 70 нм. Однако наблюдается нарушение описанной закономерности формирования золотого покрытия на образцах мезо-ПК с различной пористостью на более поздних стадиях формирования пленки *Au*.

В случае макро-ПК морфология золотого покрытия задается присутствующим в структуре микропористым слоем, что обуславливает однородность покрытия уже на начальных стадиях его формирования. Однако на более поздних этапах осаждения *Au* микропористый слой растворяется, а формирование пленки *Au* продолжается аналогично механизму росту пленки на мезо-ПК.

Наконец, на основании полученных результатов установлено, что путем варьирования таких условий, как пористость ПК и время осаждения *Au*

возможно регулировать размеры наночастиц Au и плотность покрытия золотом поверхности ПК, что при правильном их сочетании позволит получать субстраты с относительно высокой плотностью ГКР-активных областей, то есть изготавливать эффективные ГКР-активные субстраты. При этом схожесть полученной структуры образцов Au на макро-ПК с металлическими нанополостями должна обеспечить дополнительный вклад в усиление КР.

В четвертой главе исследуются оптические свойства полученных материалов.

В рамках главы были получены спектры отражения и спектры ГКР для наноструктур Au на мезо- и макро-ПК. Выяснилось, что полученные спектры отражения согласуются с теорией Ми для сферических металлических наночастиц. При этом полоса ППР для образцов Au на мезо-ПК находится в диапазоне от 480 до 485 нм. Наноструктурированные пленки золота на мезо-ПК, состоящие из островков золота диаметром от 20 до 60 нм и расположенные на расстоянии 2 – 10 нм друг от друга, позволили получить спектры ГКР молекул R6G в микромолярной концентрации. При этом наиболее интенсивный сигнал показал образец 2.2. Интенсивность колебательной полосы 1363 см^{-1} для R6G на этом образце составила 991 отн. ед. Более того, для всех образцов наблюдается уменьшенная в два раза девиация сигнала ГКР по сравнению с известными аналогами на основе золотых нанообъектов.

Для наноструктур Au на макро-ПК характерно снижение интенсивности отраженного сигнала более чем на 20% и неизменность интенсивности и положения полос ППР в сравнении с результатами для образцов на основе мезо-ПК. Полученные результаты могут быть также объяснены в рамках теории Ми для сферических металлических наночастиц. Конформное покрытие золотом поверхности макро-ПК с диаметром пор 400-1000 нм и средней толщиной 1,1 мкм позволило получить наноструктурированную пленку золота, состоящую из плотно упакованных частиц диаметром 40 – 60 нм и демонстрирующую эффект ГКР с увеличенной на 40% интенсивностью сигнала по сравнению с наноструктурированными пленками золота на мезо-ПК. При этом максимальную интенсивность ГКР демонстрировал образец 6. Интенсивность колебательной полосы 1363 см^{-1} для R6G на этом образце составила 1649 отн. ед. Однако неоднородность поверхности в виде пор микрометрового размера привела к повышению девиации сигнала ГКР.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что, среди исследуемых образцов, наиболее эффективными применительно к ГКР-спектроскопии выступили наноструктуры Au на макро-ПК, в частности, изготовленные путем химического осаждения Au в течение 50 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе магистерской диссертации были изготовлены и исследованы структурные и оптические свойства ГКР-активных субстратов на основе наноструктурированных плёнок золота на ПК. Использование ПК в качестве матриц для изготовления ГКР-активных субстратов путем химического контактно-обменного метода осаждения золота из водного раствора его соли обеспечило достаточно высокую чувствительность аналитического метода ГКР, сравнимую с чувствительностью известных субстратов. Обнаружено, что пористая формообразующая структура ПК придает поверхности осаждаемого металла морфологию и размеры шероховатостей, необходимые для обеспечения высокого фактора усиления ГКР.

Анализ СЭМ фотографий показал, что формирование наноструктурированных пленок золота на мезо- и макро-ПК происходит по послойно-островковому механизму роста пленки. При этом установлено влияние морфологии ПК на формируемые пленки золота. Подложки на основе мезо-ПК позволяют получать на их поверхности как наночастицы золота, так и квазинепрерывные пленки с наноразмерными шероховатостями. При этом использование подложек в виде макро-ПК обеспечивают конформность покрытия по всей поверхности макропористой структуры.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ показал однородность полученных образцов по химическому составу.

Рентгеноструктурный анализ полученных материалов показал, что пленка *Au* на мезо- и макро-ПК имеет поликристаллическую структуру.

Оптическая спектроскопия на отражение позволила определить положение и интенсивность полосы ППР для исследуемых структур. Выяснилось, что полученные результаты могут быть описаны в рамках теории Ми для сферических металлических наночастиц.

Разработанная методика формирования наноструктурированных пленок золота на ПК и анализ спектров ГКР на примере *R6G* с концентрацией молекул 10^{-6} М позволили определить влияние типа ПК, пористости ПК и времени осаждения золота на усиление КР. Установлены зависимости интенсивности колебательной полосы 1363 см^{-1} на спектре *R6G* от условий осаждения золота на ПК. Обнаружено, что наноструктурированные пленки золота на мезо-ПК позволяют в два раза снизить девиацию сигнала ГКР по сравнению с известными аналогами на основе золотых нанообъектов. Однако максимальное усиление КР наблюдается при использовании наноструктурированных пленок золота на макро-ПК. Интенсивность сигнала ГКР для них на 40% выше по сравнению с наноструктурированными пленками золота на мезо-ПК. При

этом наиболее эффективной применительно к спектроскопии ГКР явилась наноструктурированная пленка золота, изготовленная при времени осаждения золота 50 мин. Тем не менее, вследствие неоднородности поверхности макро-ПК в виде пор микрометрового размера наблюдается увеличение девиации сигнала ГКР.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки экономически эффективного метода детектирования, идентификации и изучения структуры веществ в субмолярной концентрации для решения задач материаловедения, биомедицины, экологии, пищевой промышленности, криминалистики и многих других областей жизнедеятельности человека. Дальнейшая работа будет направлена на уменьшение девиации сигнала ГКР для субстратов на основе макро-ПК и увеличение сигнала ГКР для субстратов на основе мезо-ПК.

Результаты диссертационной работы могут быть также внедрены в учебный процесс на кафедре микро- и нанoeлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по дисциплине «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике».

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

- [1-А.] Bandarenka H., et. al. Progress in development of SERS substrates based on metal-coated porous silicon / H. Bandarenka, K. Girel, S. Zavatski, A. Panarin, S. Terekhov // *Materials*. – 2018. – Т. 11. – №. 5. – С. 852.
- [2-А.] Завацкий С. А., Бондаренко А. В. Гравиметрические методы определения пористости анодно обработанного кремния: особенности реализации и оценка точности // *Доклады БГУИР*. – 2017. № 8 (110). с. 21–25.
- [3-А.] Zavatski S., Khinevich N., Bondarenko V. Structure and SERS activity of gold nanoparticles formed by chemical deposition on porous silicon // *Physics, chemistry and applications of nanostructures : proceedings of the International Conference Nanomeeting-2017 : 30 мая - 02 июня 2017, Минск, Беларусь*, – с. 240-243.
- [4-А.] Zavatski S., Bandarenka H., Girel K., Khinevich N., Bondarenko V. Gold-Coated Macroporous Silicon for Highly Sensitive SERS-Spectroscopy // *MRS Fall meeting & Exhibit*, 26 ноября – 01 декабря, 2017, Бостон, Массачусетс – NM06.09.13 – Режим доступа: <https://www.mrs.org/fall2017-symposium-sessions?Code=NM06>. – Дата доступа: 27.05.2018.
- [5-А.] Zavatski S., Khinevich N., Girel K., Bondarenko V., Bandarenka H. Fabrication and study of properties of gold-coated porous silicon for application in SERS // *The 2017 E-MRS Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 сентября, 2017, Варшава, Польша – S.P2. 15. - Режим доступа: <https://www.european-mrs.com/materials-nanoelectronics-nanophotonics-emrs>. – Дата доступа: 27.05.2018.
- [6-А.] Zavatski S., et. al. Corrosive deposition of metals on porous silicon / S. Zavatski, N. Khinevich, K. Girel, V. Bondarenko, A. Smirnov, H. Bandarenka // *Porous Semiconductors-Science and Technology 2018*, 11-16 марта 2018, Ла Грант Мотт, Франция. – Abstract book. - с. 271-272.
- [7-А.] Khinevich N., et. al. SERS and fluorescence-based ultrasensitive detection of organic dye using combination of gold colloid and silvered porous silicon / N. Khinevich, S. Zavatski, H. Bandarenka, A. Tamuleviciene, S. Tamulevicius, I. Mukha // *Open Readings 2018*, 20-23 марта, 2018, Вильнюс, Литва. - Abstract book. – с. 240.
- [8-А.] Беляцкий В.Н., Изучение порошков и разбавленных растворов мельдония методом поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии (SERS) / В.Н. Беляцкий, А.В. Бондаренко, О.Н. Ринейская, С.А. Завацкий, Н.В. Хиневи́ч // *Сборник статей Шестой республиканской конференции по аналитической химии с международным участием*, 16-19 Мая 2018, Минск, Беларусь, - ст. 115-117.
- [9-А.] Zavatski S., Bandarenka H., Girel K., Bondarenko V. Deposition of gold nanoparticles on the porous silicon and study of their structure and optical properties for SERS applications // *19-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*, 27-31 августа, 2017, Паланга, Литва - с.63.
- [10-А.] Bandarenka H., Girel K., Zavatski S., Khinevich N., Bondarenko V. SERS-activity of porous silicon coated with nanostructures of noble metals // *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2017)»*, 23-26 августа 2017, Черновцы, Украина – с. 671.