

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

УДК 628.9.037, 543.424.2

Бурко  
Александр Александрович

Формирование и свойства структур на основе наночастиц благородных металлов и пористого кремния для анализа органических молекул методами оптической спектроскопии

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук  
по специальности 1-41 80 01 «Микро- и наноэлектроника»

---

Научный руководитель  
Бондаренко Анна Витальевна  
канд. техн. наук., доцент каф. МНЭ

---

Минск 2022

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, интерес к которой обусловлен возможностью детектирования и исследования органических молекул в субмолярных концентрациях. ГКР-спектроскопия основана на усилении комбинационного (рамановского) рассеяния (КР) от органических молекул, попавших в электромагнитное поле, образованное за счет локализованных поверхностных плазмонов, возбуждаемых на поверхности наночастиц благородных металлов (ГКР-активных субстратов) под действием лазерного излучения с определенными частотами, совпадающими с таковыми поверхностного плазмонного резонанса металла. Известны следующие основные типы ГКР-активных субстратов: твердые подложки и коллоидные растворы. Преимуществом коллоидных растворов является возможность исследования молекул непосредственно в растворе. Однако существуют трудности с обнаружением ГКР-активных частиц в растворе при использовании сфокусированного луча лазера, а еще более сложно установить, где находится частица, на поверхности которой адсорбировались целевые молекулы аналита. Частицы люминесцирующего пористого кремния (ПК) могут выступить в качестве альтернативы применяемым в настоящее время для маркировки ГКР-активных структур быстро обесцвечивающимся молекулам красителей и токсичным квантовым точкам, так как ПК отличается более длительной стабильностью оптических свойств и обладает хорошей биосовместимостью.

Таким образом целью настоящей работы является исследование закономерностей формирования и свойств частиц на основе металлов и ПК для анализа органических молекул методами фотолюминесцентной спектроскопии и ГКР-спектроскопии. Для достижения цели необходимо было решить ряд задач, включая анализ существующих методов формирования ПК и осаждения на него металлов; исследование закономерностей формирования, структурных и оптических свойств частиц на основе наноструктур благородных металлов и ПК; маркировку и анализ органических молекул методами фотолюминесцентной спектроскопии и ГКР-спектроскопии с использованием разработанных частиц ПК/металл.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы магистерской диссертации* заключается в поиске эффективных материалов и структур для комбинации ГКР-спектроскопии люминесцентной спектроскопии для преодоления трудностей, которые возникают при необходимости быстрого определения места локализации целевых молекул в сложных биологических объектах. Применяемые для решения этой проблемы люминесцирующие наночастицы на основе двойных полупроводниковых соединений, которые пришли на смену достаточно быстро обесцвечивающимся молекулам органических красителей, токсичны для живых клеток. ГКР-активные частицы на основе люминесцирующего пористого кремния, который не токсичен для живых клеток, и наноструктур благородных металлов могут стать дешевой и качественной заменой существующим структурам.

*Целью научно-исследовательской работы* является установление закономерностей формирования и изучение морфологии, оптических свойств и влияния на органические молекулы и биологические объекты (клетки) частиц на основе пористого кремния и наноструктур благородных металлов для детектирования и анализа органических молекул методами ГКР-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии. Основными задачами исследования являются:

- разработка режимов и исследование закономерностей формирования частиц на основе пористого кремния и наноструктур благородных металлов;
- изучение их морфологии, оптических свойств и влияния на органические молекулы и биологические объекты (клетки);
- разработка методики детектирования и анализа молекул при помощи частиц на основе пористого кремния и наноструктур благородных металлов и методов ГКР-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

*Объектом исследования* являются частицы на основе пористого кремния и наноструктур благородных металлов, демонстрирующие люминесцентные свойства и ГКР-активность. *Предметом исследования* являются закономерности формирования частиц на основе пористого кремния и наноструктур благородных металлов, их морфологические и оптические свойства, включая люминесценцию и ГКР-активность, а также особенности влияния на молекулы и биологические объекты.

*Научная значимость* заключается в исследовании свойств комбинации наночастиц металлов, которые используются для детектирования, идентификации и анализа органических молекул методом ГКР-спектроскопии

и частиц пористого (наноструктурированного) кремния, демонстрирующего стабильную эффективную фотолюминесценцию и обладающего свойством биосовместимости, исследование возможности их экспресс-визуализацию (быстрое обнаружение) в растворах и биологических средах, что в свою очередь приведет к повышению точности, сокращению времени и упрощению процедуры анализа жидких сред методом ГКР-спектроскопии.

*Практическая значимость* заключается в разработке режимов формирования структур, предназначенных для применения в качестве наноматериалов для анализа органических молекул при помощи ГКР-спектроскопии. Отличительной особенностью данных структур является простота формирования, возможность варьирования параметров фотолюминесценции и ГКР-активности.

Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Микро- и наноэлектроника».

В результате выполнения аналитических исследований были рассмотрены методы формирования пористого кремния, основные закономерности формирования и свойства наноструктур на его основе, также рассмотрены методы покрытия наноструктур металлическим покрытием. Описана физика процесса ГКР-спектроскопии.

На защиту выносятся следующее *положения*:

1. Наночастицы порошков, изготовленных путем измельчения слоев пористого кремния (ПК), полученного электрохимическим травлением слабо легированного монокристаллического кремния дырочного типа проводимости при 60 мА/см<sup>2</sup> в электролите из HF (45 %), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH и H<sub>2</sub>O, смешанных в объемном соотношении 1:1:1, характеризуются расщеплением полосы фотолюминесценции при ее возбуждении электромагнитным излучением с длиной волны 473 нм с образованием двух максимумов на 550 и 590 нм и незначительным смещением в область более коротких волн относительно полосы фотолюминесценции исходного ПК с максимумом на 605 нм без потери интенсивности свечения, что позволяет использовать их в качестве основы биосовместимых материалов для визуализации *in vitro* клеточных структур методом люминесцентной спектроскопии, не требующей применения ультрафиолетового света в отличие от известных аналогов на основе ПК.

2. Осаждение серебра в течение 30 минут из водно-спиртовых растворов 50-150 мкМ AgNO<sub>3</sub> на поверхность наночастиц порошка из пористого

кремния (ПК) происходит по химическому контактно-обменному механизму и позволяет формировать наночастицы Ag/ПК со средним диаметром, увеличивающимся от 25 до 40 нм за счет роста толщины серебряного покрытия при повышении концентрации соли серебра, которые при воздействии излучением с длиной волны 473 нм сохраняют 40–45% эффективности фотолюминесценции исходного ПК и демонстрируют активность в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, позволяющую обнаруживать тестовое органическое соединение ДТНБ в растворах при концентрации  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  М, что на 1–2 порядка лучше, чем предел детектирования аналогичных структур, описанных в литературе.

3. Выдержка наночастиц Ag/ПК со средним диаметром 25 нм, демонстрирующих одновременно свойства фотолюминесценции и ГКР-активности, в буферных растворах с клетками бактерий типа *Bacillus clausii* в течение 15 минут приводит к их адсорбции на поверхности клеточных мембран и/или проникновению в цитоплазму, не вызывающих гибели бактериальных клеток, что позволяет в 10 раз повысить контрастность изображения при визуализации бактерий методом люминесцентной спектроскопии и определить молекулярные связи соединений, входящих в состав клеточных структур, при помощи ГКР-спектроскопии путем воздействия оптическим излучением видимого диапазона одной длины волны (473 нм), что невозможно с использованием существующих контрастирующих наночастиц.

Все основные результаты и выводы получены соискателем самостоятельно. Разработка, расчеты и верификация полученных результатов проводилась соискателем лично. Во время работы над диссертацией соискателем проводились экспериментальные исследования для выполнения задач, поставленных в данной работе. Анализ экспериментальных результатов проводился совместно с научным руководителем кандидатом технических наук Бондаренко А.В.

Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были не однократно представлены на республиканских и международных конференциях.

По теме исследования в период с 17.03.2021 г. по 31.12.2021 выполнялся грант Министерства Образования Республики Беларусь ГБЦ 21-3163М.

Часть результатов диссертационной работы была опубликована в 7 работах, 3 из которых представлены в материалах международных научно-практических и научно-технических конференций и 4 статья.

Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 59 наименований. Общий объем диссертации составляет 64 страниц.

Библиотека БГУИР

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определены основные направления исследований и обоснованы актуальность выбранного направления и темы исследования по формированию наноструктур на основе наночастиц благородных металлов и кремниевых наноструктур и исследованию их структурных и оптических свойств.

В **первой главе** приведены результаты анализа научно-технической литературы по теме диссертации, в которой рассмотрены основные подходы к формированию люминесцирующего пористого кремния и наночастиц на его основе. Также рассмотрены методы модификации частиц путем покрытия металлом в водных растворах. Изучены механизмы возникновения эффекта ГКР и характеристики структур, наиболее способствующих для появления этого эффекта.

Во **второй главе** описаны методы и материалы, используемые для: формирования частиц люминесцирующего ПК, иммерсионного покрытия частиц металлом. Дано описание проводимых исследований, их теоретических принципов, а также используемого оборудования для проведения соответствующих исследований.

В **третьей главе** представлены результаты исследований морфологии и оптических свойств полученных структур. Исследовано влияние удельного сопротивления и плотности тока анодирования кремниевых пластин на интенсивность и положение полосы ФЛ.

При возбуждении на длине волны 473 нм у ПК, полученного на пластинах с большим удельным сопротивлением, наблюдается полоса ФЛ с максимумом в области 605 нм. При использовании пластин с меньшим удельным сопротивлением наблюдалось снижение интенсивности полосы ФЛ в 3 раза и смещения ее максимума в более длинноволновую область (на 723 нм). Показано, что с увеличением плотности тока анодирования возрастает интенсивность полосы ФЛ. При увеличении плотности тока от 30 до 60 мА/см<sup>2</sup> у пластин с большим сопротивлением интенсивность полосы ФЛ возросла в 1,8 раза, а у пластин с низким сопротивлением – в 1,4 раза.

Измельчение ПК до состояния порошка привело к смещению полосы его ФЛ в область более коротких длин волн, также к ее расщеплению с появлением двух максимумов при 550 и 589 нм. Это может быть связано с неравномерным распределением пористых частиц по размерам, разницей в площади их поверхности (а соответственно, в насыщенности поверхностными состояниями), абсорбцией в открывшихся порах органических соединений из

окружающей среды и т.п. Анализ спектров ФЛ порошков ПК после добавления соли серебра в раствор с ними показал, что происходит частичное гашение ФЛ. При этом с увеличением концентрации соли серебра эффект гашения ФЛ усиливается. Это может являться следствием утолщения слоя металла на поверхности частиц ПК, что согласуется с данными, полученными при анализе, СЭМ-изображений частиц. На спектрах ФЛ, полученных при использовании Confotec NR500 имеются полосы на 486 нм, 506 нм и 511 нм, которые относятся к КР от полученных частиц на длине волны 473 нм. Полоса 486 нм свидетельствует о наличии связей монокристаллического кремния, а полосы 506 нм и 511 нм относятся к аморфному углероду.

В четвертой главе была исследована ГКР-активность и фотолюминесцентная визуализация полученных структур. Установлено, что для всех типов частиц на основе серебра и ПК, характерны ГКР-активность и ФЛ свойства. Установлено, что при увеличении концентрации интенсивность полосы ФЛ снижается, что является следствием увеличения массы металла на частицах ПК. ГКР-активность частиц также непосредственно связана с закономерностью осаждения наноструктур металлов на ПК, описанной выше. При этом массы металла и плотности его наночастиц, полученных на первой стадии осаждения, не хватает для создания условий максимальной ГКР-активности. На этапе увеличения плотности наночастиц металла ГКР-активность максимальна в связи с уменьшением расстояния между ними. При их коалесценции в более крупные структуры зазор между ними вновь увеличивается, а размеры превышают нанометровый диапазон, что неблагоприятно сказывается на ГКР-активности.

Установлено, что усиление сигнала от аналита характерно для участков локализации частиц серебро/ПК. В областях, где частицы отсутствуют, спектры аналита практически не наблюдались. Также был определен предел детектирования для каждого из трех типов полученных частиц серебро/ПК, который составил  $10^{-7}$  М в случае ГКР-активных подложек, полученных на начальной стадии осаждения серебра и стадии коалесценции, и  $10^{-8}$  М – на стадии уплотнения покрытия из серебряных наноструктур.

В пятой главе исследовалось взаимодействие микроорганизмов с частицами серебро/ПК была установлена возможность визуализации грамположительных бактерий. Наиболее эффективная визуализация достигается с применением частиц, полученных в растворе с концентрацией серебра 50 мкМ, что обусловлено наименьшим размером частиц и максимальной ФЛ. Увеличение концентрации нитрата серебра приводит к описанному выше увеличению структур металла в размерах, что приводит к

значительно укрупнению частиц серебро/ПК и затрудняет их проникновение через мембрану в клетку. Кроме того, коалесцировавшие структуры серебра препятствуют прямому взаимодействию поверхности ПК, которая обладает лучшей биосовместимостью, чем металлы, с клетками и не позволяет частицам серебро/ПК закрепиться на мембране. Эти факторы в комбинации с низкой эффективностью ФЛ приводят к ухудшению визуализации. Спектр частиц серебро/ПК содержит полосы, относящиеся к аморфному углероду. Плеченный суммарный спектр бактерий, смешанных с частицами серебра/ПК имеет ряд полос КР, соответствующих связям белков и липидов входящих в состав бактерий. Данный спектр в большей степени соответствует литературным спектрам бактерий, полученным при помощи коллоидных частиц серебра. Полученные КР спектры от смеси бактерий и частиц серебро/ПК свидетельствуют о наличии ГКР-активности полученных частиц в сочетании с бактериальной средой в качестве аналита. Полученные спектры соответствуют спектрам бактерий, что свидетельствует о возможности применения полученных структур для анализа биологических сред.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К основным научным результатам, полученным в ходе выполнения настоящего исследования, можно отнести следующие моменты:

1. Установлены и исследованы закономерности, а также разработан технологический процесс формирования наноструктур на основе наночастиц благородных металлов и люминесцирующего пористого кремния. Данная технология позволяет получать структуры без использования дорогостоящего оборудования, с высокой воспроизводимостью, возможностью варьирования фотолюминесцентных свойств и ГКР-активности в широких пределах.

2. Установлено, что частицы на основе наноструктур благородных металлов и люминесцирующего пористого кремния, демонстрируют ГКР-активность, с коэффициентом усиления 830, возможностью визуализации грамположительных бактерий.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Tkach, A. Polyvinyl alcohol enhances acetylation of ascorbic acid in superparamagnetic-graphene oxide nanoparticles ultrasonically complexed with acetylsalicylic acid / A. Tkach [et al.] // ACS Applied Nanomaterials, 2020.
2. Yarantseva, N.D. Detection of ibuprofen and aspirin on silver nets by surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy / N.D. Yarantseva [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1866. – P. 12007–12013.
3. Bandarenka, H.V. 3D Silver Dendrites for Single-molecule Imaging by Surface-enhanced Raman Spectroscopy / H.V. Bandarenka [et al.] // ChemNanoMat. – 2021. – Vol. 7, Iss. 2. – P. 141-149.
4. Tkach, A. Potent E. coli M-17 Growth Inhibition by Ultrasonically Complexed Acetylsalicylic Acid–ZnO–Graphene Oxide Nanoparticles / A. Tkach [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 778-792.

### Тезисы на научных конференциях

1. Burko, A. Fabrication and characterization of Pd nanoparticles on porous silicon / A. Burko [et al.] // International Conference “Porous Semiconductors: Science and Technology”, 2020, Pisa, Italy, 01-P1-16/ 100.
2. Burko, A. Optical properties of coatings based on plasmonic and up-conversion nanoparticles for solar cells / A. Burko [et al.] // Book of abstracts 23th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2021 (Palanga, 23 – 27 August, 2021, Lithuania). – 2021. – P. 88.
3. Burko, A. Copper interconnections with high adhesion to silicon for MEMS technology / A. Burko [et al.] // Book of abstracts 23th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2021 (Palanga, 23 – 27 August, 2021, Lithuania). – 2021. – P. 86.