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

УДК 535.375.5:546.824-31:620.3

Мурашко
Валерия Николаевна

Формирование и свойства наноструктурированных пленок из благородных металлов и широкозонных оксидов для самоохлаждающихся фотонных сенсоров

АВТОРЕФЕРАТ
на соискание степени магистра
по специальности 7-06-0717-01 «Нанотехнологии и наноматериалы»

_____
(подпись магистранта)

Научный руководитель
Бондаренко Анна Витальевна
Д.т.н., доцент

_____
(подпись научного руководителя)

Минск 2026

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития сенсорных технологий, все более востребованной становится необходимость повышения надежности результатов анализа химических соединений в предельно низких концентрациях. Одним из наиболее перспективных методов такого анализа является спектроскопия рамановского рассеяния света в сочетании с фотонными сенсорами на основе плазмонных наноструктур из благородных металлов. При этом анализируемое вещество наносится на поверхность фотонного сенсора, который при возбуждении лазером способствует усилению сигнала рамановского рассеяния света от изучаемых молекул. Этот эффект носит название поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (*SERS* – от англ. – *Surface-Enhanced Raman Scattering*) и позволяет детектировать и идентифицировать структуру химических соединений в концентрации, соответствующей единичным молекулам. Однако применение наноструктур металлов в фотонных сенсорах на основе *SERS*-эффекта неизменно связано с их аномально высоким локальным разогревом, который приводит к разрушению исследуемых молекул.

В настоящее время значительное внимание уделяется решению проблемы перегрева фотонных датчиков при воздействии света. Для предотвращения этого нежелательного явления в комбинации с наночастицами благородных металлов или вместо них используются дефектные широкозонные полупроводники, которые в случае *SERS*-анализа обеспечивают усиление сигнала рамановского рассеяния света от детектируемых молекул за счет более эффективного переноса заряда. Однако фотонные сенсоры из широкозонных оксидных полупроводников не обеспечивают столь высокую чувствительность, как наночастицы благородных металлов. Поэтому сочетание атермичности с выраженной чувствительностью является крайне востребованным.

Прогресс в области нанотехнологий позволил существенно расширить возможности по предотвращению нагрева плазмонных наноструктур. Недавно было показано, что подложка из фторида иттрия-лития, легированная иттербием и покрытая плазмонными наночастицами, предотвращает нагрев при лазерном воздействии. Было обнаружено, что это связано с охлаждением наноматериала при возбуждении светом. Предполагается, что использование пленок из широкозонных оксидных полупроводников и плазмонных наночастиц в фотонных сенсорах, функционирующих на плазмонных эффектах, позволит предотвратить их нежелательный разогрев.

В связи с этим цель настоящей диссертации, состояла в разработке методики и установлении закономерностей формирования многокомпонентных наноструктурированных композитных систем на основе благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника на поверхности пористого кремния и изучении структуры и оптических свойств полученных материалов для высокочувствительного анализа химических соединений методом спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (*SERS* – от англ. – *Surface-Enhanced Raman Scattering*).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– выбрать методики формирования наночастиц благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника, легированного редкоземельными элементами;

– исследовать закономерности формирования и структуру полученных материалов;

– изучить оптические свойства полученных материалов;

– разработать рекомендации по дальнейшему применению полученных результатов в *SERS*-спектроскопии.

Работа выполнена самостоятельно и проверена в системе «Антиплагиат». Процент оригинальности соответствует норме, установленной кафедрой МНЭ, и указан в приложении А. Цитирования обозначены ссылками на публикации, указанные в списке использованных источников.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации.

На современном этапе развития сенсорных технологий, все более востребованной становится необходимость повышения надежности результатов анализа химических соединений в предельно низких концентрациях. Одним из наиболее перспективных методов такого анализа является спектроскопия рамановского рассеяния света в сочетании с фотонными сенсорами на основе плазмонных наноструктур из благородных металлов. Плазмонные наноструктуры позволяют добиться эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (*SERS* – от англ. – *Surface-Enhanced Raman Scattering*), который позволяет детектировать и идентифицировать структуру химических соединений в концентрации, соответствующей единичным молекулам. Однако применение наноструктур металлов в фотонных сенсорах на основе *SERS*-эффекта неизменно связано с их аномально высоким локальным разогревом, который приводит к разрушению исследуемых молекул. Поэтому поиск путей преодоления этой проблемы с использованием наноматериалов, снижающих температуру *SERS*-активной подложки является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования.

Цель работы: разработка методики и установление закономерностей формирования многокомпонентных наноструктурированных композитных систем на основе благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника на поверхности пористого кремния и изучение структуры и оптических свойств полученных материалов для высокочувствительного анализа химических соединений методом *SERS*-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– выбрать методики формирования наночастиц благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника, легированного редкоземельными элементами;

– исследовать закономерности формирования и структуру полученных материалов;

– изучить оптические свойства полученных материалов;

– разработать рекомендации по дальнейшему применению полученных результатов в *SERS*-спектроскопии.

Объект исследования: многокомпонентные наноструктурированные композитные системы на основе благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника на поверхности пористого кремния.

Предмет исследования: закономерности формирования, структурные и оптические свойства наноструктурированных композитных систем на основе благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника на поверхности пористого кремния.

Научная новизна. Разработана методика формирования наноструктурированных покрытий на основе наноструктур широкозонного оксидного полупроводника (TiO_2), легированного редкоземельными элементами (Er и Yb), и благородного металла (Ag). Изготовлены экспериментальные образцы структур с различной концентрацией легирующих примесей. Исходя из результатов анализа спектров отражения, установлено, что увеличение концентрации редкоземельных элементов приводит к повышению коэффициента поглощения полученных наноструктур. Также исследование рамановских спектров в стоксовой и антистоксовой областях показало, что с увеличением концентрации редкоземельных элементов снижается интенсивность рамановского спектра. Кроме того, обнаружено, что это приводит к повышению интенсивности антистоксовых пиков (особенно вблизи –144 $см^{-1}$). Исследование полученных наноструктур по отношению к химическим соединениям методом *SERS*-спектроскопии позволило провести анализ их чувствительности в сравнении с *SERS*-активными подложками, не содержащими TiO_2:Er^{3+},Yb^{3+}, и монокристаллическим кремнием. Наибольшую *SERS*-активность показал образец с общим содержанием легирующих примесей, соответствующим 2 массовым %, продемонстрировав увеличение *SERS* отклика в 13 раз.

Научная значимость полученных результатов заключается в установлении новых закономерностей формирования указанных наноматериалов на кремниевых пластинах, определении их структурных параметров и оптических свойств.

Практическая значимость результатов заключается разработке нового функционального материала, перспективного для применения в фотонных сенсорах, позволяющих снизить риски разрушения исследуемых молекул во время воздействия лазерного излучения при *SERS*-анализе.

Экономическая значимость работы состоит в увеличении точности и повышении эффективности работы фотонных сенсоров, функционирующих на эффекте *SERS*, за счет минимизации температуры нагрева их поверхности.

Положение, выносимое на защиту: легирование наноструктур диоксида титана со средним размером 34 нм ионами эрбия и/или иттербия, входящих в состав *SERS*-активных подложек, которые в качестве плазмонной составляющей содержат наночастицы серебра диаметром от 5 до 10 нм,

позволяют добиться снижения температуры их нагрева вплоть до 22 ℃ и предотвращения изменения конформации белка лизоцима при его детектировании методом *SERS*-спектроскопии.

Методы исследования: спектральное сканирование (спектрофотометрия), рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

Личный вклад магистранта заключается в проведении всех исследований, описанных в диссертации.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы определяется поставленными целью и задачами, а также последовательностью выполнения исследования. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации – 62 страницы. Работа содержит 22 рисунка, 1 приложение. Библиографический список включает в себя 65 наименований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе проведен анализ современного состояния исследований в области формирования наноструктурированных пленок для сенсоров, функционирующих на основе *SERS*-эффекта. Рассмотрены физические основы рамановского рассеяния и механизмы *SERS*-эффекта, включающие в себя электромагнитный и химический. Проанализированы преимущества и недостатки *SERS*-спектроскопии, одной из ключевых проблем которой является локальный перегрев «горячих точек». Обоснован выбор материалов, которые наиболее часто применяются для изготовления *SERS*-активных подложек: благородные металлы (Ag, Au), являющиеся классическими плазмонными усилителями, и широкозонные оксидные полупроводники (в частности, диоксид титана TiO_2) – как материалы, обеспечивающие химическое усиление и потенциал для фотонного охлаждения за счет антистоксовой люминесценции при легировании редкоземельными элементами (Yb^{3+}, Er^{3+}). Описаны методы получения наночастиц («сверху-вниз» и «снизу-вверх»), а также особенности формирования пористого кремния как эффективной подложки с развитой поверхностью.

Во второй главе описана методика проведения эксперимента. Для синтеза наночастиц диоксида титана использовался гидротермальный метод с последующим отжигом. Наночастицы серебра формировались на поверхности TiO_2 методом фотовосстановления нитрата серебра под УФ-излучением. Пористый кремний получали методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме. Формирование композитной пленки на подложке осуществлялось методом центрифугирования.

Исследование морфологии структур проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оптических свойств – спектрофотометрией, структурных характеристик – рамановской спектроскопией. Локальная температура оценивалась методом рамановской термометрии по сдвигу фононной моды кремния и соотношению интенсивностей стоксовых и антистоксовых компонент.

В третьей главе представлены результаты исследований. Морфологический анализ показал, что частицы TiO_2 представляют собой агрегаты сферических наночастиц (~20 нм), а частицы Ag имеют размер от 5 до 10 нм. Толщина слоя пористого кремния составила 1,1 мкм.

Спектры отражения продемонстрировали наличие интерференции Фабри-Перо, подтверждающей однородность слоя, и пик плазмонного резонанса серебра на длине волны 430 нм. Увеличение концентрации легирующих примесей редкоземельных элементов приводило к снижению отражения в ближней ИК-области.

Анализ рамановских спектров выявил доминирование мод анатаза TiO_2. Ключевым результатом стало наблюдение аномально высокой интенсивности антистоксовых компонент для образцов с легированием, что свидетельствует об активном участии электрон-фононного взаимодействия и поглощении фононов решетки (эффект фотонного охлаждения).

Термодинамические измерения показали, что образец с минимальным легированием (1 %) нагревается до 230 °C из-за отсутствия эффективных каналов диссипации энергии. В то же время, образцы с концентрацией примеси 2 %, 3 % и 5 % демонстрируют температуру, близкую к комнатной, что подтверждает эффективность разработанной структуры в подавлении локального перегрева.

Исследование *SERS*-активности на примере детектирования лизоцима показало (рисунок 1), что классические серебряные подложки вызывают термическую деградацию аналита (появление фона аморфного углерода).

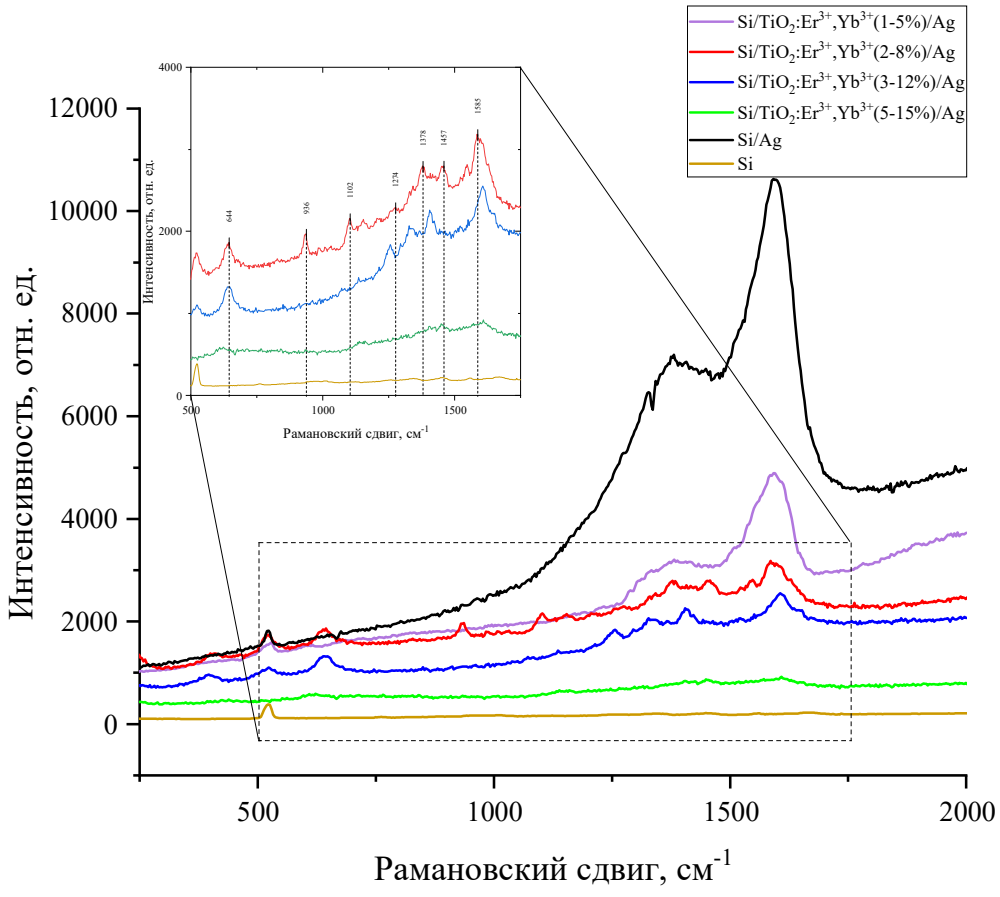


Рисунок 1 – Рамановские спектры исследуемого аналита на полученных структурах в сравнении с *SERS*-активной подложкой и Si

Разработанная структура $Si/TiO_2:Er^{3+},Yb^{3+}/Ag$ с концентрацией легирующих редкоземельных металлов, соответствующей 2 %, обеспечила наилучший баланс: полное подавление углеродного фона горения при сохранении интенсивных характеристических полос белка. Рассчитанный аналитический коэффициент усиления (*AEF*) составил 13 по сравнению с контрольным образцом.

Таким образом, экспериментально доказано, что предложенная гибридная наноструктура позволяет проводить высокочувствительный *SERS*-анализ термочувствительных молекул без их разрушения, решая проблему локального перегрева фотонных сенсоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения научно-исследовательской работы достигнута поставленная цель – создана наноструктурированная плёнка на основе благородного металла и широкозонного оксидного полупроводника, позволяющая получать поверхностно усиленный рамановский сигнал без повреждения термочувствительного аналита.

Анализ современных исследований показал, что фотонные сенсоры востребованы в различных сферах. Особый интерес вызывают сенсоры на основе *SERS*-эффекта, однако они имеют ряд недостатков, один из которых – сильный локальный разогрев, приводящий к деструкции аналита. В качестве решения предложена структура, сочетающая высокую чувствительность и атермичность.

Разработана методика формирования наноструктурированной плёнки на основе наночастиц серебра и диоксида титана, легированного редкоземельными элементами.

Проведённые исследования показали, что полученная структура обладает свойством атермичности в сравнении с контрольными образцами, в качестве которых использовались *SERS*-активные подложки без широкозонного оксида. Разработанная подложка показала повышенную интенсивность в антистоксовой области, а также обеспечила значительное подавление углеродного фона горения. Установлено, что образцы с концентрацией легирующих примесей, равной 2 %, обладают значительным потенциалом, так как подавляют интенсивность углеродного фона, при этом сохраняя высокой интенсивность рамановских пиков аналита. Данные подложки обеспечивают усиление *SERS*-отклика от аналита в 13 раз без его разрушения.

Научная значимость полученных результатов заключается в установлении новых закономерностей формирования указанных наноматериалов на кремниевых пластинах, определении их структурных параметров и оптических свойств.

Практическая значимость результатов заключается разработке нового функционального материала, перспективного для применения в фотонных сенсорах, позволяющих снизить риски разрушения исследуемых молекул во время воздействия лазерного излучения при *SERS*-анализе.

Экономическая значимость работы состоит в увеличении точности и повышении эффективности работы фотонных сенсоров, функционирующих на эффекте *SERS*, за счет минимизации температуры нагрева их поверхности.

Таким образом, легирование наноструктур диоксида титана со средним размером 34 нм ионами эрбия и/или иттербия, входящих в состав *SERS*-

активных подложек, которые в качестве плазмонной составляющей содержат наночастицы серебра диаметром от 5 до 10 нм, позволяют добиться снижения температуры их нагрева вплоть до 22 ℃ и предотвращения изменения конформации белка лизоцима при его детектировании методом *SERS*-спектроскопии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ НАУЧНОЙ СТЕПЕНИ

1. Pham N. B. Effective Plasmonic Enhancement of Up-conversion Photoluminescence fromα-$NaGdF_4$:Yb^{3+},Er^{3+} Nanoparticles by Gold Dendrites / T.,Burko A., Murashka V.,Bandarenka H., Dauletbekova A., Mamatkulov K.,Arzumanyan G. // подано в ACSPhotonics.

2. Кошкарова В.М. ГКР-активные наноструктуры Au/Ag/макропористый кремний для детектирования бактерий в апельсиновом соке, Кошкарова В.М., Борисюк А.А., Лапутько Д.Д., Мурашко В.Н., Григорьева А.В., Шапель А.А., Бондаренко А.В. // Сборник тезисов докладов X Международной конференции «Электромагнитные свойства наноматериалов», 8-12 июня 2026 года г. Минск, Беларусь.

3. Podelinska A. XANES analysis sheds new light on the structural properties of up converting TiO_2 nanoparticles doped with rare earth elements / A. Podelinska, E. Neilande, V. Pankratova, J. Grechenkov, V. Pankratov, A. Burko, D. Laputsko, V. Murashko, A. I. Popov, H. Bandarenka, D. Bocharov // 12th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2024) : Book of Abstracts, Riga, Latvia, June 16–21, 2024 / Institute of Solid State Physics, University of Latvia. – Riga, 2024. – P 130.

4. Dubkov S., Gromov D., Malahov N., Novikov D., Tarasov A., Gavrilov S., Scryleva E., Murashka V., Koshkarova V., Bandarenka H.V. Silver mask-mediated synthesis and plasmonic nanoparticles decoration of ZnO nanosheaves // J. Compos. Sci. – 2025. – Vol. 9, № 12. – P. 686. – DOI: 10.3390/jcs9120686.