

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Факультет радиоэлектроники
Кафедра микро- и наноэлектроники

А. В. Бондаренко, Е. Б. Чубенко

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано УМО по образованию в области информатики
и радиоэлектроники в качестве пособия для специальностей
1-41 01 02 «Микро- и нанотехнологии и системы»,
1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»*

Минск БГУИР 2019

УДК 620.3(076.5)
ББК 30.6я73
Б81

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра физики полупроводников и наноэлектроники
Белорусского государственного университета (протокол №2 от 14.09.2018);

заведующий кафедрой интеллектуальных систем
Белорусского национального технического университета
кандидат технических наук, доцент А. В. Гулай;

профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий
Белорусского государственного университета
доктор физико-математических наук, доцент П. И. Гайдук

Бондаренко, А. В.

Б81 Гибридные наноструктуры. Лабораторный практикум : пособие /
А. В. Бондаренко, Е. Б. Чубенко. – Минск : БГУИР, 2019. – 64 с. : ил.
ISBN 978-985-543-490-1.

Представлены лабораторные работы, в рамках выполнения которых можно ознакомиться с методами формирования гибридных наноструктур и исследовать их структурные и оптические свойства. В описание каждой лабораторной работы входят теоретические сведения, перечень материалов и оборудования, ход выполнения экспериментов, рекомендации по обработке экспериментальных данных, их представлению и по оформлению отчета, а также контрольные вопросы для проверки знаний.

**УДК 620.3(076.5)
ББК 30.6я73**

ISBN 978-985-543-490-1

© Бондаренко А. В., Чубенко Е. Б., 2019
© УО «Белорусский государственный
университет информатики
и радиоэлектроники», 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Лабораторная работа №1 Наночастицы ядро-оболочка	6
1.1 Теоретическая часть	6
1.1.1 Наночастицы ядро-оболочка	6
1.1.2 Формирование частиц пористого кремния методом магнийтермического восстановления оксида кремния.....	9
1.1.3 Структурные свойства частиц пористого кремния.....	11
1.2 Материалы.....	16
1.3 Оборудование.....	16
1.4 Порядок выполнения работы.....	16
1.5 Содержание отчета	17
1.6 Контрольные вопросы.....	17
Список использованных источников	18
Лабораторная работа №2 Многослойные гибридные наноструктуры.....	20
2.1 Теоретическая часть	20
2.1.1 Многослойные гибридные наноструктуры.....	20
2.1.2 Подходы к формированию многослойных гибридных наноструктур.....	21
2.1.3 Механизмы роста тонких пленок.....	21
2.1.4 Химическое контактно-обменное осаждение меди на кремний	23
2.1.5 Определение толщины пленки меди	27
2.1.6 Формирование тонких пленок методом Ленгмюра – Блоджетт.....	28
2.2 Материалы.....	31
2.3 Оборудование.....	31
2.4 Порядок выполнения работы.....	31
2.5 Содержание отчета	32
2.6 Контрольные вопросы.....	32
Список использованных источников	33
Лабораторная работа №3 Закономерности формирования гибридных наноструктур с использованием пористых подложек	34
3.1 Теоретическая часть	34
3.1.1 Формирование пористого кремния методом электрохимического травления монокристаллического кремния	34
3.1.2 Классификация пористого кремния.....	37
3.1.3 Измерение пористости пористого кремния	38
3.1.4 Осаждение серебра на пористый кремний.....	39
3.1.5 Применение наноструктур на основе металлизированного пористого кремния	40
3.2 Материалы.....	41
3.3 Оборудование.....	41
3.4 Порядок выполнения работы.....	41
3.5 Содержание отчета	42
3.6 Контрольные вопросы.....	42

Список использованных источников.....	42
Лабораторная работа №4 ГКР-спектроскопия с использованием гибридных наноструктур	44
4.1 Теоретические сведения	44
4.1.1 История открытия эффектов комбинационного и гигантского комбинационного рассеяния света	44
4.1.2 Механизмы усиления комбинационного рассеяния.....	46
4.1.3 Виды ГКР-активных структур и методы их получения.....	49
4.2 Рамановская спектроскопия.....	56
4.3 Материалы.....	59
4.4 Оборудование	59
4.5 Порядок выполнения работы	59
4.6 Содержание отчета.....	60
4.7 Контрольные вопросы.....	60
Список использованных источников.....	60

Библиотека БГУИР

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий лабораторный практикум дает возможность на практике ознакомиться с особенностями и преимуществами гибридных наноструктур по сравнению с характеристиками каждого входящего в их состав материала, изучить принципы, лежащие в основе синтеза и формирования гибридных наноструктур, овладеть некоторыми методами контроля и анализа свойств и характеристик таких структур и, таким образом, более эффективно усвоить теоретический материал по дисциплине «Гибридные наноструктуры».

В пособии содержится описание четырех лабораторных работ, тематика которых охватывает такие типы гибридных наноматериалов, как наночастицы ядро-оболочка, многослойные структуры, состоящие из нескольких слоев двумерных пленок, объемные наноструктуры на основе пористой матрицы, содержащей неорганические и органические нанообъекты. В рамках выполнения работ студенты ознакомятся с химическими и электрохимическими подходами к формированию гибридных наноструктур, а также с методами изучения их морфологии и оптических свойств. В описание каждой лабораторной работы входят подразделы, включающие в себя теоретические сведения по теме исследования, перечень материалов и оборудования, ход выполнения экспериментов, рекомендации по обработке экспериментальных данных, их представлению и по оформлению отчета, а также контрольные вопросы, ответы на которые нужно подготовить при защите лабораторных работ.

Для тех, кто планирует в дальнейшем связать свою профессиональную деятельность с разработками и исследованиями в сфере нанотехнологий, ответственное выполнение всех работ настоящего лабораторного практикума позволит в будущем успешно решать прикладные задачи.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

НАНОЧАСТИЦЫ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Цель работы: ознакомиться с методикой формирования частиц пористого кремния путем термического восстановления порошков оксида кремния и изучить их оптические свойства для использования в качестве ядер гибридных наноструктур.

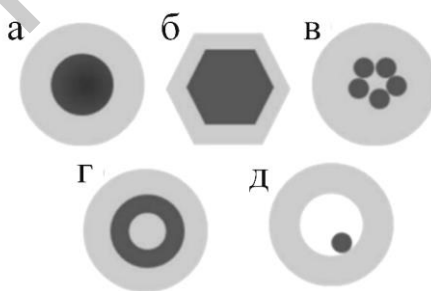
1.1 Теоретическая часть

1.1.1 Наночастицы ядро-оболочка

Наночастицы имеют в своем составе структурные элементы с размерами не более 100 нм, что увеличивает роль поверхностных атомов и явлений, связанных с квантово-размерными эффектами, и поэтому демонстрируют свойства, нехарактерные для объемных материалов.

Из всевозможных видов наночастиц частицы типа ядро-оболочка (англ. *core-shell*) получили наибольшее распространение прежде всего благодаря простоте приготовления и уникальным физико-химическим свойствам. Часто ядро (*core*) и оболочка (*shell*) отличаются не только физически, но и функционально, благодаря чему частица может использоваться для выполнения нескольких функций одновременно.

По структуре наночастицы ядро-оболочка можно разделить на типы, представленные на рисунке 1. Форма наночастиц определяет многие их характеристики: каталитическую и антибактериальную активность, адсорбционные свойства, проводимость, механическую прочность, интенсивность и положение полосы поверхностного плазмонного резонанса.



а – сферическая; б – гексагональная;

в – ядро сложного состава и оболочка из одного материала;

г – наноматрешка; д – перемещающееся ядро в полости оболочки

Рисунок 1 – Структурные типы наночастиц ядро-оболочка

Наночастицы ядро-оболочка имеют множество применений:

1. В биомедицине с приходом нанотехнологий и разработкой способов синтеза наночастиц ядро-оболочка получила новое развитие адресная доставка лекарств в нужное место организма. Для этого лекарство сначала инкапсули-

руют в мезопористый материал, контейнер, который уже имеет специальную поверхность, способную взаимодействовать с мембраной клетки организма. Чтобы выпустить содержимое препарата в клетку, наноразмерный контейнер распадается для создания химически схожих с клеткой супрамолекулярных «ворот». Такой распад может быть стимулирован высокой температурой или электромагнитным излучением. Если наночастицы покрыты флуоресцентно активным материалом, то его свечение под воздействием внешнего возбуждающего излучения позволяет отслеживать их передвижение и таким образом контролировать доставку лекарственных средств. Существует два типа доставки: активная и пассивная. В первом случае наночастицы целенаправленно доставляются в нужное место организма, во втором, благодаря физико-химическим и фармакологическим факторам, – наночастицы с лекарственным средством накапливаются около целевых клеток. Для активной доставки наибольшее применение нашли магнитные флуоресцентные наночастицы. Примерами таких наночастиц являются частицы с ядрами железа, никеля, кобальта и суперпарамагнитными окислами железа и специальной биологически безвредной оболочкой. В пустоты полимерного вещества внедряются лекарства и магнитные наночастицы. Такая система в отличие от непокрытой наночастицы обладает большей биологической совместимостью и, следовательно, может быть использована для доставки лекарства. Данной системой можно управлять даже в пределах живой клетки.

2. Маркировка отдельных клеток. Уникальные люминесцентные и магнитные свойства наночастиц могут быть использованы как по отдельности, так и одновременно для изучения биологических клеток методами ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии. Для маркировки часто применяют квантовые точки: они фотохимически и метаболически стабильны, обладают достаточно яркой фотолюминесценцией и имеют узкий настраиваемый и симметричный спектр. Однако у них есть такие недостатки, как тенденция к фотоокислению, токсичность и низкая растворимость в воде. Эти недостатки могут быть минимизированы путем покрытия их специальными подходящими материалами. В серебряных наночастицах эффект поверхностного плазмона позволяет обнаруживать опухолевые клетки. Аналогичный подход применяется в томографии. Здесь используются магнитные наночастицы с ядром из железа, окиси железа, никеля, кобальта или суперпарамагнитной окиси железа и необходимой для конкретного случая оболочкой. У таких частиц меньше время релаксации, после присоединения к клетке они дают лучший контраст изображения.

3. Биодатчики. Датчики – это устройства, которые измеряют физическую величину и конвертирует ее из аналогового в цифровой сигнал. В биомедицине наночастицы применяются как датчики для обнаружения поврежденных клеток, позволяют изучать свойства ДНК, РНК, глюкозы, холестерина и т. д. Частицу покрывают флуоресцентным веществом, которое может выступать в качестве маркера. Флуоресценция позволяет проследить за частицей, а ее магнитные свойства позволяют нагревать нужное место посредством магнитного

возбуждения. Магнитные нанокomпозиты, покрытые флуоресцентным материалом, металлом, кварцем или полимером, могут выполнять функции биоаналитических датчиков. Покрытые кварцем наночастицы ZnS/Mn используются как датчики ионов Cu^{2+} . Биметаллические наночастицы ядро-оболочка, например, Au/Ag, также нередко применяются для обнаружения рака и опухолевых клеток в теле. Главное ограничение таких частиц – это требование их хорошего «крепления» к антителам. Такие частицы как Fe/Fe₂O₃, с поверхностью, активированной биологически активными белками, могут служить в качестве детекторов поврежденной ДНК.

4. Формирование биологических тканей. Полимерные наночастицы со структурой ядро-оболочка – «полимер – полимер» или «полимер – металл» – применяются подобно биологическим тканям при трансплантациях. Например, при изготовлении зубных скоб в качестве ядра частиц выступает ультравысокомолекулярный полиэтилен, а в качестве оболочки – серебро. Полый TiO₂, покрытый высокоплотными полимерами полиакриламида, позволяет выделять нейромедиаторы из клеток, существующих в головном мозге. Основными свойствами частиц, используемых при трансплантации и регенерации, является сопротивление трению, высокая ударная вязкость и сопротивление коррозии. Для таких целей лучше подходят наночастицы, состоящие из полимеров, биокерамики и других неорганических веществ.

5. Фотокатализ. Магнитные частицы, покрытые функциональным материалом, таким как благородный металл, полупроводник или соответствующий оксид, могут значительно улучшить свои физические свойства (оптические, активность катализатора, электрические, магнитные и тепловые). Химическое превращение CO в CO₂ с использованием нанокатализатора с ядром Au и оболочкой Fe₂O₃ на подложке из SiO₂ протекает намного эффективнее, чем с использованием наночастицы золота без оболочки. Опыты также показали, что результат не сильно зависит от типа оболочки (SiO₂, C, Fe₂O₃) за исключением TiO₂. Аналогично покрытие кварцем металлических ядер наночастиц из Fe, Co, Ni и Ru улучшает катализ при производстве водорода.

6. Наночастицы с ядром или оболочкой, сделанными из полупроводника или металла, одинаково важны в современной микроэлектронике. Полимерные материалы легко обрабатываются, однако имеют малое значение диэлектрической постоянной. Обратными свойствами обладают керамические материалы. Особое место занимает комбинация этих материалов в виде наночастицы ядро-оболочка с керамическим ядром и тонкой оболочкой из полимера, которая обладает большим значением диэлектрической постоянной, чем чистый полимер, одновременно материалы из таких частиц легче обрабатываются. Из-за их высокой диэлектрической проницаемости эти материалы также используются в электронике.

В качестве основы наночастиц ядро-оболочка могут также использоваться пористые материалы. Например, пористый кремний, который является одним из наиболее активно исследуемых наноматериалов. Его структура представляет собой области кремния, пронизанные развитой сетью каналов пор [1].

Наиболее часто для формирования пористого кремния используется электрохимическое анодирование монокристаллического кремния в растворах на основе фтористоводородной кислоты [2], которое будет рассмотрено в рамках выполнения лабораторной работы №3.

Необходимо отметить, что пористый кремний обладает многими свойствами, нехарактерными для объемного кремния. В частности, он может вести себя как прямозонный полупроводник, демонстрируя интенсивную фотолюминесценцию, обусловленную квантовыми эффектами в наноразмерных элементах кремниевого скелета [3]. Использование пористого кремния позволяет решить задачу создания светоизлучающих диодов, интегрированных с другими электронными приборами на кремниевой подложке [4]. Не менее выдающаяся особенность пористого кремния заключается в том, что он, представляя собой материал небиологического происхождения, способен взаимодействовать с биологической системой, то есть в отличие от монокристаллического кремния является биосовместимым материалом [5, 6]. Данная особенность в сочетании с его биодegradацией и высокими адсорбционными свойствами используется в биомедицине для доставки питательных веществ и лекарств [7, 8]. При этом частицы пористого кремния выступают в качестве ядер гибридных наноструктур, которые играют роль носителя молекул веществ, доставляемых в определенную область живого организма. Такие частицы покрываются сложной оболочкой, имеющей средство к целевым клеткам, и при локализации в этих клетках или у их поверхности начинают постепенно растворяться, высвобождая лекарство или питательные вещества.

1.1.2 Формирование частиц пористого кремния методом магнийтермического восстановления оксида кремния

Биомедицинское применение пористого кремния требует разработки такой технологии производства больших объемов этого материала, которая отличалась бы своей экономичностью и простотой [9]. Электрохимическое анодирование не позволяет выполнить эти требования, так как стоимость кремниевых пластин достаточно высока, чтобы обеспечить рентабельность производства. Для решения этой проблемы проводятся исследования по формированию пористого кремния путем восстановления оксида кремния, выделяемого из растений [9–11]. Многие растения отличаются высоким содержанием кремния благодаря поглощению из почвы жидкости, содержащей кремниевые кислоты. Наиболее перспективными в этой области являются объекты, обеспечивающие получение больших объемов кремнийсодержащего сырья: быстрорастущие растения, отходы сельского хозяйства или растения, приспособленные к условиям кислых почв, которые, в частности, распространены в Республике Беларусь. Все вышесказанное определяет актуальность исследований, связанных с получением и изучением свойств частиц пористого кремния, изготавливаемого путем переработки кремнийсодержащих растений.

В настоящее время в реальном производстве наиболее часто используется восстановление оксида кремния в печах с углеродсодержащей средой [12]. Однако такой метод связан с длительным применением высокотемпературных режимов (более 2000 °С), и, соответственно, является экономически неэффективным. Также высокая температура процесса приводит к спеканию кремния, что не позволяет добиться формирования пористой структуры. Кроме того, побочным продуктом такого производства является углекислый газ, ответственный за нежелательный парниковый эффект.

Привлекательный с точки зрения экологии метод, основанный на использовании солнечной энергии, был предложен в работе [13]. Однако этот процесс требует значительных временных затрат и поэтому неэффективен. Также известен метод восстановления оксида кремния активными металлами, в частности, алюминием или магнием. При этом температура процесса снижается в несколько раз по сравнению с технологией восстановления углеродом. Тем не менее в случае использования алюминия побочным продуктом является химически стабильный оксид алюминия. Это приводит к трудностям при очистке полученных кремниевых структур.

В последнее время наблюдается увеличение количества исследований по восстановлению оксида кремния магнием [9–11], что и будет рассмотрено в данной лабораторной работе. В качестве исходного материала используются порошки оксида кремния, синтезированные из водорослей, бамбука, рисовой шелухи, хвоща и т. п. Температурные режимы при этом варьируются в пределах 630–650 °С. Необходимо отметить, что при температурах выше 535 °С наблюдается частичное спекание пористого кремния, поэтому до сих пор ведутся поиски путей предотвращения этого эффекта. Изготовленные таким образом частицы пористого кремния отличаются разнообразием морфологических форм, их свойства активно изучаются на предмет применения в сферах косметики, ортопедии, тканевой инженерии, а также оральной доставки питательных веществ и лекарств. Исследуется возможность разработки покрытий, содержащих гибридные частицы пористого кремния с лекарственными препаратами, для обеззараживания и заживления открытых ран [14]. Крайне важно в этом случае контролировать содержание препарата в покрытии и уровень pH поврежденной поверхности, который имеет различные значения для здоровой и больной ткани. Частицы пористого кремния, внедренные в покрытие, могут играть роль не только носителей лекарств, но и своеобразных детекторов, благодаря их уникальным оптическим свойствам [15, 16].

Процесс термического восстановления кремния в смеси порошков оксида кремния и магния протекает согласно следующей химической реакции:



На рисунке 2 представлена схема проведения этого процесса, заключающегося в том, что биогенный оксид кремния смешивается с магнием и выдерживается при температуре около 650 °С в вакууме или атмосфере инертного га-

за в течение 2–7 ч. Это приводит к формированию нанокompозита «кремний – оксид магния», который затем промывается в соляной кислоте, растворяющей оксид магния. В результате остается порошок, состоящий из частиц пористого кремния. Следует отметить, что в исходную реакционную смесь необходимо добавлять порошок NaCl, который будет препятствовать спеканию кремния в процессе термической обработки, обеспечивая тем самым более высокую пористость конечного материала. Оптимальное соотношение веществ для проведения термической реакции восстановления кремния следующее: оксид кремния : магний : хлорид натрия – 1,5:1,2:10.



Рисунок 2 – Схема процесса формирования порошка частиц пористого кремния методом термического восстановления

1.1.3 Структурные свойства частиц пористого кремния

Для изучения структурных свойств полученных порошков обычно проводится их комплексный анализ с использованием различных методов определения фазового и элементного составов, а также морфологии поверхности. Далее для ознакомления со структурными особенностями частиц пористого кремния, получаемого методом магнийтермического восстановления диоксида кремния, приводится описание их свойств.

На рисунке 3 представлены примеры дифрактограмм, полученных в результате рентгеноструктурного анализа порошков, изготовленных путем магнийтермического восстановления оксида кремния [17]. В порошке на основе рисовой шелухи присутствуют кристаллиты кремния с гексагональной и кубической кристаллической решеткой. В то же время в порошках на основе бамбука наблюдаются рефлексы, соответствующие только кубической кристаллической решетке кремния. Широкая полоса с низкой интенсивностью на всех ди-

фрактограммах в области 2θ равна $20\text{--}25^\circ$. Это свидетельствует о незначительном окислении кремниевых кристаллитов.

Представленные результаты рентгеновской дифрактометрии дают информацию о фазовом составе порошков. Однако рентгеновская дифрактометрия не может «видеть» атомы веществ, не организованных в кристаллическую решетку. Для того чтобы определить присутствие других элементов в полученных порошках, можно проводить энергодисперсионную рентгеновскую (ЭДР) спектроскопию, которая позволяет установить элементный состав изучаемых материалов, то есть определить их атомарную чистоту. В работе [17] такой анализ был проведен с использованием электронного луча диаметром около 1 мкм при энергии 20 кэВ , который обеспечивал глубину анализа с точностью до $1,3\text{--}1,5\text{ мкм}$. На рисунке 4 изображены ЭДР-спектры, типичные для порошков, изготовленных на основе материалов из рисового и бамбукового сырья. Видно, что для всех порошков характерно доминирующее содержание атомов кремния и кислорода. Данные по содержанию этих элементов представлены в весовых и атомных процентах [17].

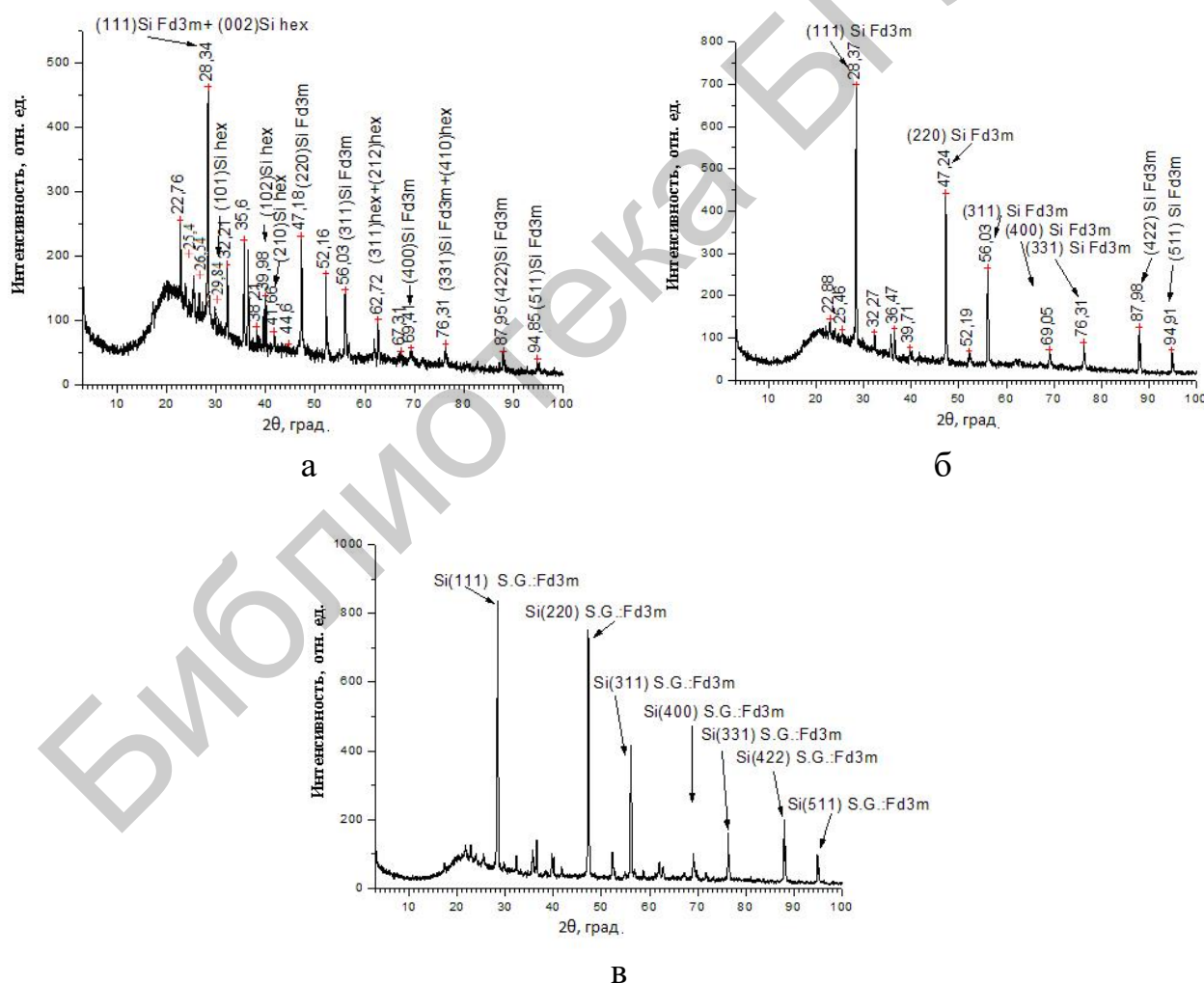


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы порошков, изготовленных методом магнийтермического восстановления диоксида кремния на основе рисовой шелухи (а), междоузлий бамбука (б) и бамбуковой шелухи (в) [17]

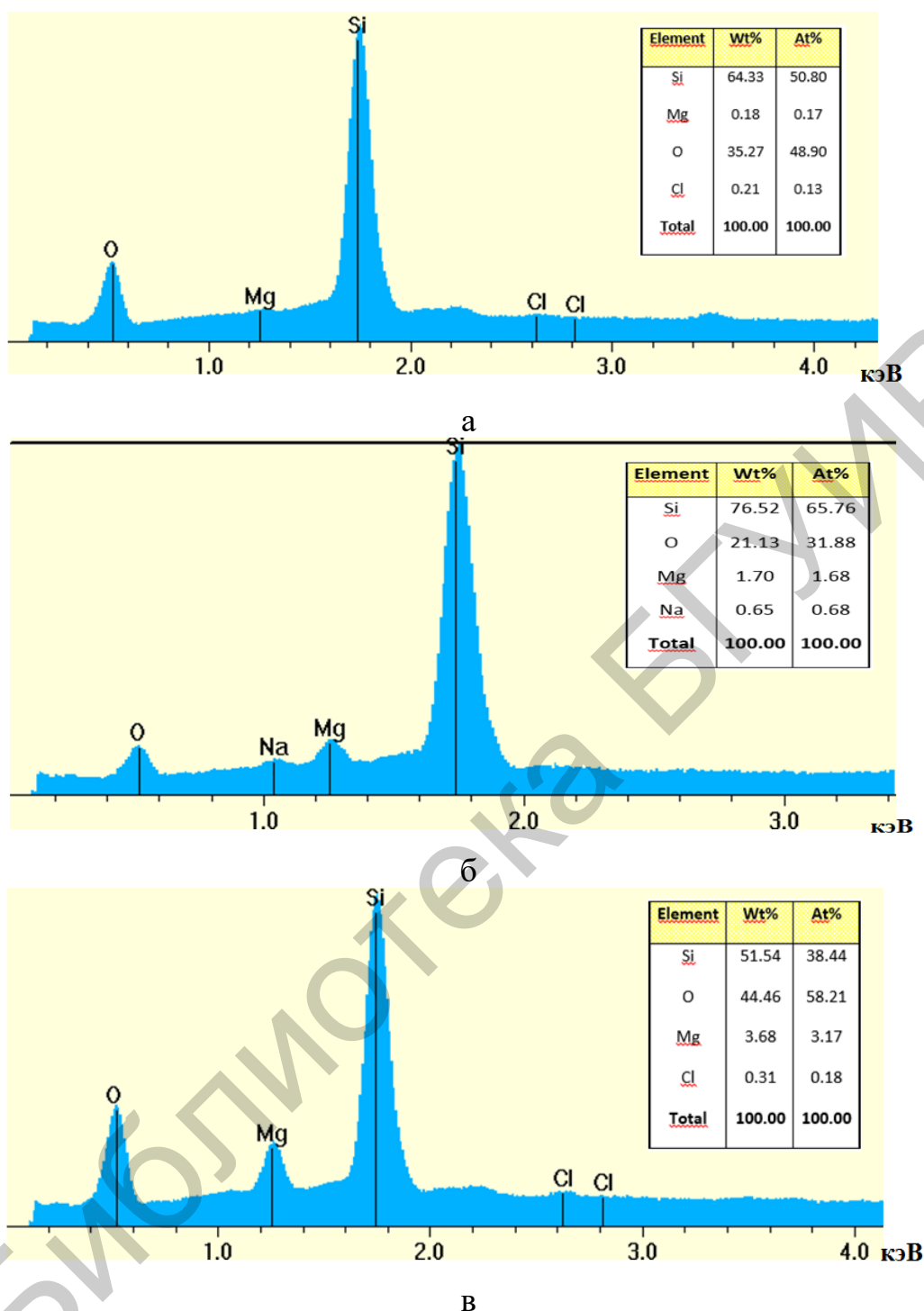


Рисунок 4 – ЭДР-спектры порошков, изготовленных методом магнийтермического восстановления диоксида кремния на основе рисовой шелухи (а), междуузлий бамбука (б) и бамбуковой шелухи (в)

На спектрах также определяются слабые рефлекссы магния, натрия и хлора. Присутствие магния обусловлено двумя причинами. Во-первых, в ходе реакции термического восстановления магний не полностью прореагировал с оксидом кремния. Во-вторых, при последующем промывании нанокompозита в

соляной кислоте оксид магния частично не растворился. Значительное содержание кислорода в большей степени связано с окислением кремниевых нанокристаллитов. Для пористого кремния характерна большая удельная площадь поверхности, которая при выдержке на воздухе покрывается тонким слоем оксида кремния. Присутствие в образце натрия и хлора связано с остатками соли, которая использовалась во время термической обработки и была не полностью растворена и удалена из порошков на стадиях финишной промывки. Таким образом, при выполнении лабораторной работы очень важно уделить особое внимание тщательной промывке образцов.

Необходимо отметить, что наибольшее процентное содержание атомов кремния (65,76 %) характерно для образца на основе шелухи бамбука, а наименьшее (38,44 %) – для порошка, изготовленного с использованием диоксида кремния из междоузлий бамбука. Это связано с тем, что исходный диоксид кремния на основе междоузлий бамбука представляет собой порошок, размеры частиц которого значительно больше размеров частиц порошков, изготовленных из шелухи растительного сырья. Следовательно, удельная площадь поверхности частиц SiO_2 из междоузлий бамбука была не настолько велика, чтобы обеспечить взаимодействие между реагентами, достаточное для его полного восстановления.

Для изучения морфологии экспериментальных образцов в работе [17] был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). На рисунке 5 представлены электронные микрофотографии поверхности частиц порошков, полученных путем магнийтермического восстановления биогенного диоксида кремния. Видно, что порошки состоят из частиц, пронизанных сетью пор с размерами, которые варьируются в диапазоне от 10 до 1000 нм.

Необходимо отметить, что при анализе всех работ по формированию пористого кремния методом магнийтермического восстановления диоксида кремния, полученного и из других растений, размеры частиц варьируются от единиц до двух сотен микрометров. То есть синтез порошков пористого кремния происходит таким образом, что пористый материал разделяется на частицы одинаковых размеров независимо от размеров частиц исходного диоксида кремния.

Образцы пористого кремния, изготовленные с использованием сырья из рисовой шелухи, обычно имеют кремниевые кристаллиты, напоминающие растительные волокна. В то время как образцы на основе шелухи и междоузлий бамбука имеют схожую морфологию и напоминают высокопористую губку. Образцы, полученные из водорослей, часто имеют вид цилиндрических частиц, стенки которых имеют поры. Это связано с тем, что пористый кремний наследует морфологию исходного растительного сырья.

В ходе выполнения лабораторной работы №1 будет изучен процесс получения порошков диоксида кремния из различного растительного сырья, включая полевой хвощ. Однако так как отжиг порошковых смесей занимает длительное время, то в состав работы включен только процесс приготовления смеси порошковых реагентов, ознакомление с муфельной печью и промывка уже готовых отожженных порошковых материалов, предварительно подготовлен-

ных преподавателем. Для ознакомления с процедурой использования пористых частиц в качестве носителей различных молекул будет изучен процесс их пропитки растворами, содержащими органические молекулы (молекулы жирных кислот), а также процесс регистрации спектров люминесценции полученных гибридных материалов. Это позволит увидеть, каким образом меняются оптические свойства материалов при формировании гибридных наноструктур.

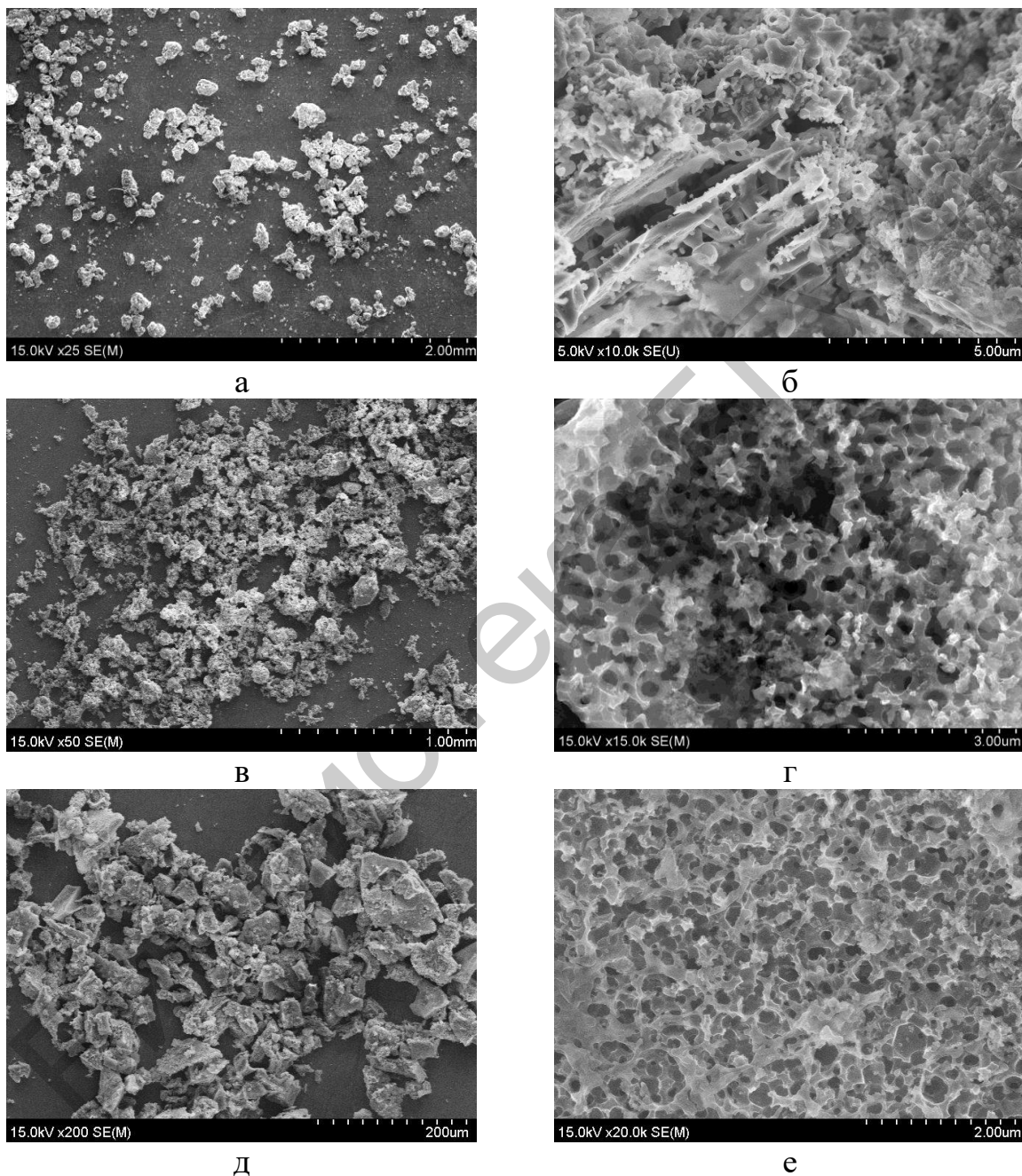


Рисунок 5 – Микрофотографии частиц порошков пористого кремния, полученных путем магнийтермического восстановления диоксида кремния на основе рисовой шелухи (а, б), бамбуковой шелухи (в, г) и бамбуковых междоузлий (д, е)

1.2 Материалы

1. Оксид кремния (SiO_2).
2. Магний (Mg).
3. Хлорид натрия (NaCl).
4. Соляная кислота (HCl).
5. Жирные кислоты (олеиновая, пальмитиновая, стеариновая).
6. Смесь дихромата калия и серной кислоты ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$).
7. Фильтровальная бумага.
8. Дистиллированная вода.
9. Химическая посуда.
10. Покровные стекла.

1.3 Оборудование

1. Муфельная печь Nabertherm L9/12/P300 с возможностью нагрева до температуры $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и точностью задания температуры $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ для проведения термического отжига.
2. Технологическая комната с лабораторными вытяжными шкафами.
3. Прецизионные лабораторные весы Sartorius-CP225D, обеспечивающие взвешивание образцов с точностью до $0,01\text{ мг}$.
4. Установка для исследования спектров фотолюминесценции на основе монохроматора-спектрографа SOLAR MS 7504i, оснащенного охлаждаемой кремниевой ПЗС-матрицей в качестве детектора и ксеноновой газоразрядной лампой с монохроматором SOLAR DM 160 в качестве источника возбуждающего излучения.

1.4 Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с конструкцией весов Sartorius-CP225D и методикой взвешивания на них образцов порошковых материалов.
2. Определить массу порошков хлорида натрия, оксида кремния и магния, необходимую для получения путем магнийтермического восстановления 250 мг кремния исходя из оптимальной пропорции компонентов для проведения реакции.
3. При помощи весов подготовить порошки хлорида натрия, оксида кремния и магния в необходимом количестве. Смешать и растереть порошки в керамической ступке до однородного состояния.
4. Разместить полученную смесь в керамических лодочках для отжига.
5. Произвести отжиг при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч в атмосфере инертного газа (предварительно выполняется преподавателем). Охладить полученный материал до комнатной температуры.
6. Приготовить однородную взвесь из полученного материала и 50 мл дистиллированной воды в пластиковом химическом стакане. Произвести удале-

ние побочных продуктов термического восстановления путем выдержки взвеси в 50 мл соляной кислоты в течение 30 мин.

7. Произвести отделение полученного порошка от раствора с помощью фильтровальной бумаги. Произвести три цикла промывки порошка в дистиллированной воде. Высушить порошок при температуре 50 °С.

8. Подготовить три образца порошка на покровных стеклах для регистрации спектров фотолюминесценции.

9. Ознакомиться с конструкцией установки для исследования спектров фотолюминесценции. Произвести регистрацию спектров фотолюминесценции подготовленных порошков.

10. Подготовить отчет о выполнении лабораторной работы.

1.5 Содержание отчета

1. Введение с обоснованием актуальности темы лабораторной работы (что такое порошки пористого кремния, свойства, применение) и обозначением цели работы.

2. Методика проведения экспериментов: материалы, оборудование, описание экспериментальных операций и порядок их выполнения.

3. Теоретическая часть: формулы химических реакций, протекающих при термической обработке экспериментальных образцов и их выдержке в соляной кислоте. Расчет массы образцов порошков диоксида кремния и магния.

4. Результаты исследований в виде фотографий экспериментальных образцов, сделанных на различных этапах выполнения работы, и спектров их фотолюминесценции. Объяснение (предположение причин возникновения) физических явлений, которые наблюдались в процессе выполнения работы (присутствие запаха, воспламенение, гидрофобность образцов и т. п.).

5. Заключение (что сделано, краткое описание полученных результатов, выводы по результатам).

6. Список использованных источников.

1.6 Контрольные вопросы

1. Объясните принцип изготовления частиц пористого кремния методом магнийтермического восстановления оксида кремния.

2. Перечислите основные свойства наночастиц пористого кремния, обеспечивающие возможность их применения в гибридных наночастицах ядро-оболочка.

3. Какие еще существуют методы получения наночастиц пористого кремния? Назовите их достоинства и недостатки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Heat treatment effect on porous silicon / V. Labunov [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1986. – Vol. 137. – P. 123–134.
2. Labunov, V. Investigation of porous silicon formation during anodic treatment in aqueous HF / V. Labunov, I. Baranov, V. Bondarenko // *Thin Solid Films*. – 1979. – Vol. 64. – P. 479–483.
3. Cullis, A. G. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham // *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – P. 335–338.
4. Integrated optical waveguide fabricated with porous silicon / V. P. Bondarenko [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 19. – P. 463–464.
5. Canham, L. T. Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques / L. T. Canham // *Adv. Mater.* – 1995. – Vol. 7. – P. 1033–1036.
6. The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eye / S. P. Low [et al.] // *Biomaterials*. – 2009. – Vol. 30. – P. 2873–2880.
7. Porous silicon in drug delivery devices and materials / J. Anglin [et al.] // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 2008. – Vol. 60. – P. 1266–1277.
8. Mesoporous silicon microparticles for oral drug delivery: Loading and release of five model drugs / J. Salonen [et al.] // *J. Controlled Release*. – 2005. – Vol. 108. – P. 362–374.
9. Manufacture of mesoporous silicon from living plants and agricultural waste: an environmentally friendly and scalable process / L. Batchelor [et al.] // *Silicon*. – 2012. – Vol. 4. – P. 259–266.
10. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas / Z. Bao [et al.] // *Nature*. – 2007. – Vol. 446. – P. 172–175.
11. Mesoporous silicon engineered by the reduction of biosilica from rice husk as a high-performance anode for lithium-ion batteries / A. Xing [et al.] // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – P. 10 145–10 149.
12. Koch, E. C. Special materials in pyrotechnics: VI. Silicon – An old fuel with new perspectives // E. C. Koch, D. Clement // *Propell. Explos. Pyrotech.* – 2007. – Vol. 32. – P. 205–212.
13. Murray, J. P. Silicon and solar-grade silicon production by solar dissociation of Si_3N_4 / J. P. Murray, G. Flamant, C. J. Roos // *Solar Energy*. – 2006. – Vol. 80. – P. 1349–1354.
14. Wound management using porous silicon / S. J. P. McInnes [et al.] // In: Canham L. (eds.) *Handbook of Porous Silicon*. Springer, Cham. – 2016. – P. 1433–1452.
15. Combination of iCVD and porous silicon for the development of a controlled drug delivery system / S. J. P. McInnes [et al.] // *Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – Vol. 4. – P. 3566–3574.

16. Cosmetic compositions containing fluorescent minerals : appl. US pat. №20020012681, IPC A 61 K 8/26, A61Q 1/08, A61Q 1/02, A61K 2800/434 / L. George [et al.]. – Publ. date 31.01.2002.

17. Структурные свойства частиц пористого кремния, формируемых методом магнийтермического восстановления диоксида кремния, изготовленного из кремнийсодержащих растений / А. Д. Сыман [и др.] // Доклады БГУИР. – 2016. – №1(95). – С. 19–25.

Библиотека БГУИР

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 МНОГОСЛОЙНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Цель работы: исследовать закономерности химического осаждения меди на монокристаллический кремний, изучить структурные параметры полученных слоев меди; ознакомиться с методикой формирования пленок Ленгмюра – Блоджетт.

2.1 Теоретическая часть

В настоящей работе будут на практике изучены способы формирования слоев гибридных наноструктур из жидкой фазы, в частности, химическое контактно-обменное осаждение и метод Ленгмюра – Блоджетт. В качестве подложки для формирования слоев будет использован образец пластины монокристаллического кремния, на которой будут сформированы слои меди и органических молекул.

2.1.1 Многослойные гибридные наноструктуры

Прежде чем приступить к рассмотрению методов, которые будут применены в лабораторной работе, необходимо ознакомиться с понятием многослойных гибридных наноструктур.

Многослойные гибридные наноструктуры – слоистые материалы (пленки, фольги, покрытия), состоящие из чередующихся органических и неорганических нанослоев (тонких пленок) с толщиной слоев менее 100 нм.

Компонентами таких наноструктур является широкий круг органических и неорганических материалов: металлы; соединения металлов; полупроводниковые материалы; диэлектрики. Пример многослойной гибридной наноструктуры представлен на рисунке 6.

Среди особенностей строения многослойных гибридных наноструктур можно выделить следующие: малая толщина слоев; плотное сопряжение слоев из различных материалов; большое количество слоев. Благодаря этим особенностям многослойные гибридные наноструктуры составляют уникальный класс материалов, сочетающих в себе все качества слоистых систем и специфические свойства нанообъектов, что позволяет придавать им выдающиеся магнитоэлектрические, механические, теплофизические свойства. В качестве примеров применения многослойных наноструктур можно привести приборы на основе гигантского магнетосопротивления, защитные покрытия, дифракционные элементы в рентгеновской оптике, упругие пленочные элементы в микромеханике, солнечные элементы и многое другое.

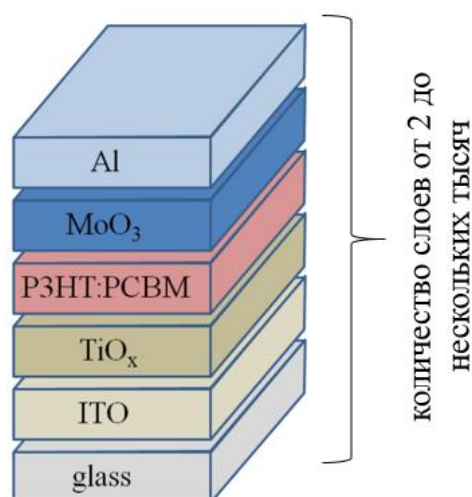


Рисунок 6 – Пример многослойной гибридной наноструктуры

2.1.2 Подходы к формированию многослойных гибридных наноструктур

Существует два основных подхода к формированию многослойных наноструктур. Каждый подход может быть реализован различными методами (рисунок 7).



Рисунок 7 – Подходы и методы формирования многослойных гибридных наноструктур

2.1.3 Механизмы роста тонких пленок

При формировании слоев гибридных наноструктур их осаждение протекает в соответствии с одним из механизмов, которые схематически представлены на рисунке 8. Механизм роста пленок сильно зависит от различия между по-

стоянными решеток кристаллической подложки и осаждаемого материала, а также степени смачиваемости подложки осаждаемым материалом. Далее кратко описаны условия формирования пленок для каждого из трех механизмов.

Послойный механизм роста тонких пленок (Франка – Ван дер Мерве) имеет место, если осаждаемый материал хорошо смачивает подложку и постоянные решеток практически совпадают. При этом на подложке происходит послойный двухмерный рост пленки.

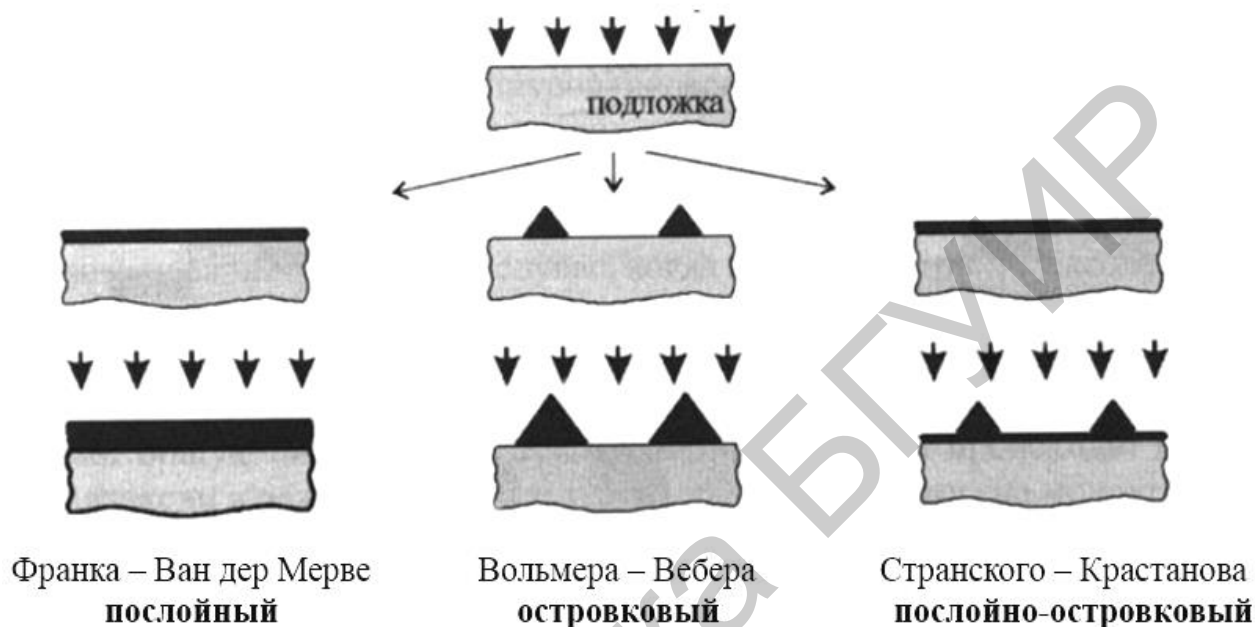


Рисунок 8 – Механизмы роста тонких пленок

Островковый механизм роста тонких пленок (Вольмера – Вебера) наблюдается в случае, если осаждаемый материал не смачивает подложку и постоянные решеток сильно различаются. При этом на подложке происходит локальный островковый (трехмерный) рост, материал стягивается в наноостровки на поверхности подложки.

Рост тонких пленок в соответствии с послойно-островковым механизмом Странского – Крастанова происходит, если осаждаемый материал смачивает подложку и имеется рассогласование постоянных кристаллических решеток в несколько процентов. При этом на начальном этапе происходит послойный рост материала на подложке, в результате чего формируется механически напряженный из-за рассогласования решеток слой. С увеличением его толщины в нем начинают рваться связи между атомами, и некоторые атомы частично освобождаются. При этом происходит перераспределение поверхностной энергии, что приводит к образованию трехмерных островков. При образовании островков кристаллическая решетка частично распрямляется, происходит релаксация механических напряжений и общая энергия системы уменьшается, что соответствует более устойчивому равновесному состоянию.

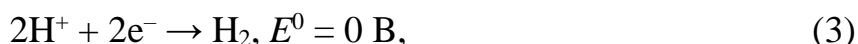
Одной из задач лабораторной работы №2 является определение механизма роста, по которому протекает формирование слоев меди и органических молекул.

2.1.4 Химическое контактно-обменное осаждение меди на кремний

Методы осаждения пленок из газовой фазы детально рассматриваются в курсе лекций по дисциплине «Гибридные наноструктуры». Теоретические основы и практические аспекты методов электрохимического и химического осаждения из жидкой фазы были изучены в рамках школьной программы по химии и дисциплины «Электрохимия» в университете. Поэтому в ходе выполнения лабораторной работы №2 будет проведено ознакомление именно с теми методами, которые не рассматривались детально ранее. Особое внимание будет уделено формированию пленок металла на поверхности подложки из кремния, так как он по-прежнему остается основным материалом микроэлектроники и нанотехнологий.

Необходимо отметить, что метод химического контактно-обменного осаждения в зарубежной научно-исследовательской литературе называется «иммерсионным» осаждением, так как термин «иммерсия» (англ. *immersion*) обозначает «погружение» и связан с методикой осаждения металла [1–5]. Для получения металлического осадка на поверхности подложки ее необходимо погрузить в водный раствор соли осаждаемого металла. При этом источником электронов восстановления ионов металла до атомарной формы являются атомы материала подложки. В отечественной литературе такой метод нанесения металлов на подложку называется химическим осаждением [6, 7].

Простой пример такого химического осаждения можно продемонстрировать, опустив железную пластину в водный раствор сернокислой меди. Через некоторое время поверхность пластины покроется медным осадком. В электрохимическом ряду напряжений металлов железо расположено слева от меди, то есть является более активным элементом и способно вытеснять медь из раствора. Рассмотрим аналогичный процесс для монокристаллического кремния. В воде кремний окисляется, то есть вытесняет водород, отдавая его катионам электроны для восстановления:



где E^0 – стандартный электродный потенциал.

В случае погружения монокристаллического кремния в раствор соли металла, расположенного справа от водорода, то есть имеющего положительный стандартный электродный потенциал, первичной будет реакция восстановления металла [8]. Например, при использовании раствора, содержащего катионы меди, частная реакция восстановления металла протекает следующим образом:



Для этого метода характерны: низкая температура процесса; отсутствие необходимости приложения внешнего электрического поля; осаждение металла на кремний любого типа проводимости и уровня легирования; минимальное содержание реагентов в растворе для осаждения и селективность осаждения на кремниевые структуры.

Необходимо отметить, что в случае химического осаждения металлов из водных растворов их солей происходит окисление кремния, то есть имеет место разрушение подложки в отличие от всех ранее перечисленных методов.

Исследования химического осаждения металлов на поверхность полупроводников стали проводить на начальных этапах развития технологии изготовления интегральных микросхем (ИМС). Это было в первую очередь связано с необходимостью создания электрических контактов и межэлементных соединений. В частности, предварительное осаждение меди из водных растворов нитрата меди с добавками HF широко использовалось для декорирования *p-n*-переходов [9]. Интерес к глубокому изучению механизма этого процесса появился в связи с развитием сверхбольших интегральных схем (СБИС). Было обнаружено, что на этапе предварительной обработки в воде или HF часто происходит загрязнение монокристаллического кремния медью даже при очень малых концентрациях ионов меди в растворах. Присутствие остаточных частиц меди негативно влияло на работу СБИС в силу малых размеров кремниевых элементов и их плотной упаковки. Поэтому механизм осаждения на поверхности монокристаллического кремния именно меди – основной примеси-загрязнителя с высокой способностью восстанавливаться из растворов – подвергся наиболее пристальному вниманию.

В начале 1990-х гг. был опубликован ряд работ, посвященных анализу причин появления частиц меди на монокристаллическом кремнии после предварительной очистки. В статье [8] был предложен механизм химического осаждения частиц меди на монокристаллический кремний из растворов, содержащих следовые количества ионов меди. Согласно выражению (4) ионы меди, находящиеся у границы раздела твердой и жидкой фаз, восстанавливаются до атомарного состояния, забирая электроны у атомов кремния. В воде монокристаллический кремний окисляется благодаря присутствию в растворе OH⁻-групп в соответствии с реакцией (2). Одновременно происходит выделение газообразного водорода (3). В присутствии добавок HF (что характерно для некоторых растворов химической очистки) оксид кремния растворяется. В случае малых концентраций HF протекают следующие реакции:



При использовании концентрированной HF отсутствует стадия образования тетрафторида кремния:



Было показано, что медь осаждается на поверхность монокристаллического кремния в виде отдельных частиц. В присутствии добавок HF под частицами меди в результате локального травления кремния формировались углубления, что приводило к росту частиц меди не только вверх, но и в глубь монокристаллического кремния.

Более поздние работы по изучению химического осаждения металлов на монокристаллический кремний преимущественно проводились с целью создания электрических контактов и межэлементных соединений [10–15]. Основное внимание снова было направлено на осаждение меди, так как этот металл является основным материалом электрических контактов и межэлементных соединений в современных устройствах микро- и наносистемной техники.

Перед химическим осаждением пластину монокристаллического кремния предварительно выдерживали в слабом растворе HF для удаления пленки SiO₂, которая препятствует осаждению меди. Затем образец погружали в водный раствор соли меди. Исследования показали, что использование хлоридов, бромидов или фторидов неэффективно для формирования пленок меди, так как ионы галогенов ингибируют процесс химического осаждения меди. Поэтому предпочтение отдавалось сернокислой меди (CuSO₄), концентрация которой в растворе варьировалась в пределах 0,1–500 мМ.

Было установлено, что тип проводимости монокристаллического кремния влияет на форму частиц меди. При использовании *p*-Si медь осаждается в виде наношипов, а в случае *n*-Si частицы металла имеют сферическую форму. Было показано, что количество центров зарождения частиц меди определяется энергетически активными местами на границе раздела «подложка – раствор», которые возникают в случаях поверхностных дефектов кристаллической решетки монокристаллического кремния. Масса осажденной меди непосредственно зависела от концентрации ионов Cu²⁺ в растворе. При низких концентрациях (1 ppm) формировались отдельные частицы диаметром около 50 нм. Повышение содержания соли меди приводило к увеличению частиц в объеме и дальнейшему их слиянию в несплошную медную пленку.

Рентгеноструктурный анализ таких пленок показал, что независимо от ориентации поверхности монокристаллического кремния медь преимущественно осаждалась в виде кристаллов (111), однако на дифрактограммах присутствовал также и слабый пик Cu (200) [13].

Было показано, что постоянное окисление кремния под медью вызывает замедление осаждения металла. При достижении критического значения толщины оксида кремния, при котором прекращалась поставка электронов от атомов кремния, процесс осаждения останавливался. Поэтому начали использовать добавки HF, что позволило ускорить процесс осаждения. Это было обусловлено

сравливанием SiO_2 под частицами меди и обеспечением доступа раствора к чистому монокристаллическому кремнию для поставки новых электронов восстановления. В дальнейшем происходило частичное отделение пленки меди от монокристаллического кремния из-за возникновения напряженностей на границе раздела «медь – кремний», в результате чего образовывалась полость, в которую проникал раствор, и атомы меди восстанавливались на монокристаллическом кремнии под отслоившейся пленкой. Происходило зарождение новых частиц и их дальнейшее увеличение в размерах. В работе [14] эта особенность роста пленки меди на монокристаллическом кремнии при химическом осаждении рассмотрена как причина синусоидальных колебаний потенциала, снятого в процессе выдержки образца в растворе в течение нескольких суток.

При выполнении настоящей лабораторной работы в качестве исходных подложек будут использованы пластины монокристаллического кремния электронного и дырочного типов проводимости и различного уровня легирования с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и (111). Для осаждения пленок меди будут использоваться фторопластовые ячейки (рисунок 9). Раствор для осаждения – смесь сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), фтористоводородной кислоты (HF) и полиэтиленгликоля (ПЭГ 2000) в дистиллированной воде. Время осаждения меди будет различным.

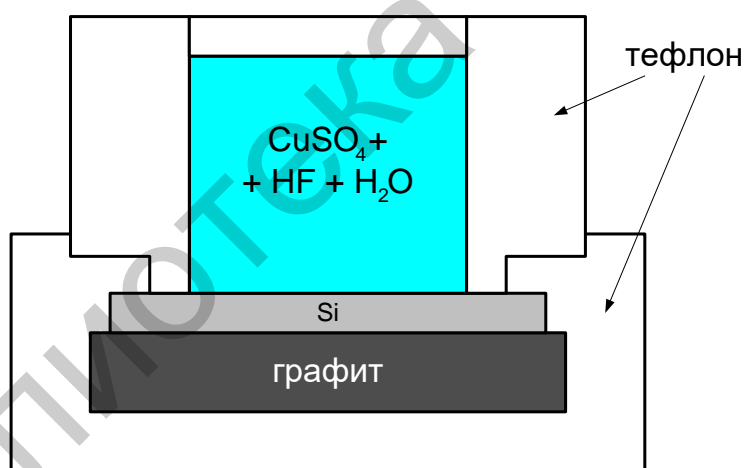


Рисунок 9 – Конструкция фторопластовой ячейки для осаждения пленок меди на образцы кремниевых пластин

Для определения массы осажденной меди и растворившегося кремния необходимо будет провести измерения массы образцов на следующих этапах процесса:

- до нанесения химически стойкого лака (ХСЛ) определяется масса исходного образца m_1 ;
- после осаждения пленки меди и снятия ХСЛ определяется масса m_2 образца с пленкой меди.

2.1.5 Определение толщины пленки меди

Для определения толщины полученной пленки меди на монокристаллическом кремнии необходимо произвести измерения на интерференционном микроскопе МИИ-4 после осаждения пленки меди и снятия ХСЛ. При этом будет измеряться высота медной ступеньки над поверхностью исходного образца d_1 (рисунок 10).

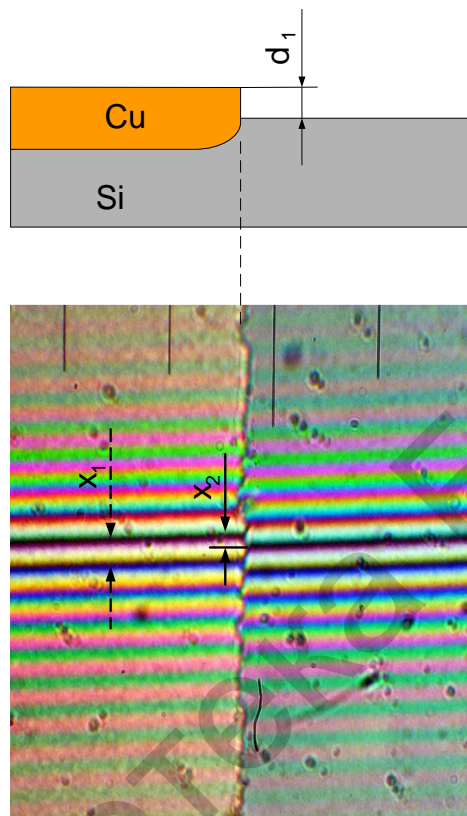


Рисунок 10 – Микрофотография интерференционной картины на границе ступеньки меди и кремния

На рисунке 10 также представлена интерференционная картина на границе медной ступеньки с поверхностью кремния. Расстояние l между интерференционными полосами эквивалентно 0,27 мкм. При этом интерференционные полосы можно сдвигать или раздвигать для установления наиболее четкой картины. Высота ступеньки d пропорциональна величине сдвига между полосами. Для оценки величины сдвига замеряется количество делений на сдвиге x_1 и между полосами x_2 . Высота ступеньки меди рассчитывается по формуле

$$d_1 = x_1 \cdot l / x_2. \quad (8)$$

Погрешность измерений на МИИ-4 составляет не более 20 нм. После этого необходимо рассчитать плотность пленки меди по формуле

$$\rho_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / V, \quad (9)$$

где m_{Cu} – масса осажденной меди, $m_{Cu} = m_2 - m_1$;
 V – объем, занимаемый пленкой меди, $V = d_{Cu} \cdot (S_{яч} - S_{ХСЛ})$;
 $S_{яч}$ – площадь активного отверстия ячейки, $S_{яч} = \pi \cdot D_{яч}^2 / 4$;
 $S_{ХСЛ}$ – площадь, занимаемая полоской ХСЛ;
 $D_{яч}$ – диаметр активного отверстия ячейки для осаждения.

2.1.6 Формирование тонких пленок методом Ленгмюра – Блоджетт

Для создания многослойной гибридной наноструктуры после формирования слоя меди на монокристаллическом кремнии на поверхность подложки далее будет наноситься пленка из органических молекул. Для этого образец будет погружаться в ванну с водой, на поверхности которой находится пленка из молекул жирных кислот. Такая пленка будет формироваться путем приготовления смеси жирной кислоты и растворителя, молекулы которого испаряются после нанесения капли такой смеси на поверхность воды. Это позволит на практике ознакомиться с основными принципами осаждения пленок органических молекул методом Ленгмюра – Блоджетт. По своей сути такой метод является технологией получения моно- и мультимолекулярных пленок путем переноса на поверхность твердой подложки пленок Ленгмюра (монослоев амфифильных соединений, образующихся на поверхности жидкости). Пример строения амфифильной молекулы представлен на рисунке 11.

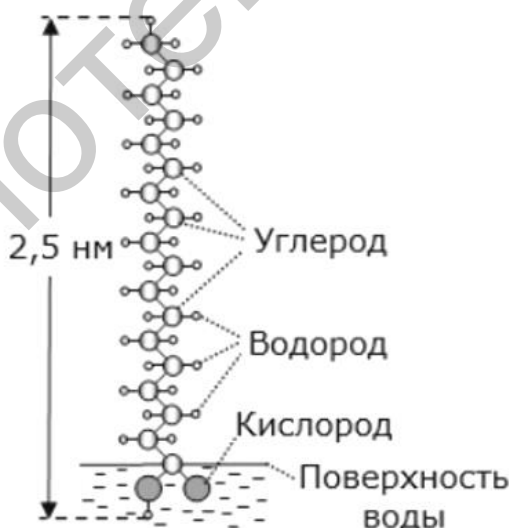


Рисунок 11 – Пример амфифильной молекулы (стеариновая кислота)

Как было указано, при использовании этого метода амфифильные молекулы смешиваются с летучим растворителем. Смесь наносится на поверхность воды в специальной ванне (рисунок 12), после чего происходит испарение растворителя. Амфифильная молекула ориентируется таким образом, что ее гидрофильный конец располагается в воде, а гидрофобный – в воздухе (рисунок 13).

В результате формируется мономолекулярный слой на поверхности воды. Затем в ванну вводится подложка. При вертикальном погружении подложки в воду сквозь поверхностную пленку амфифильные молекулы химически присоединяются к поверхности подложки.

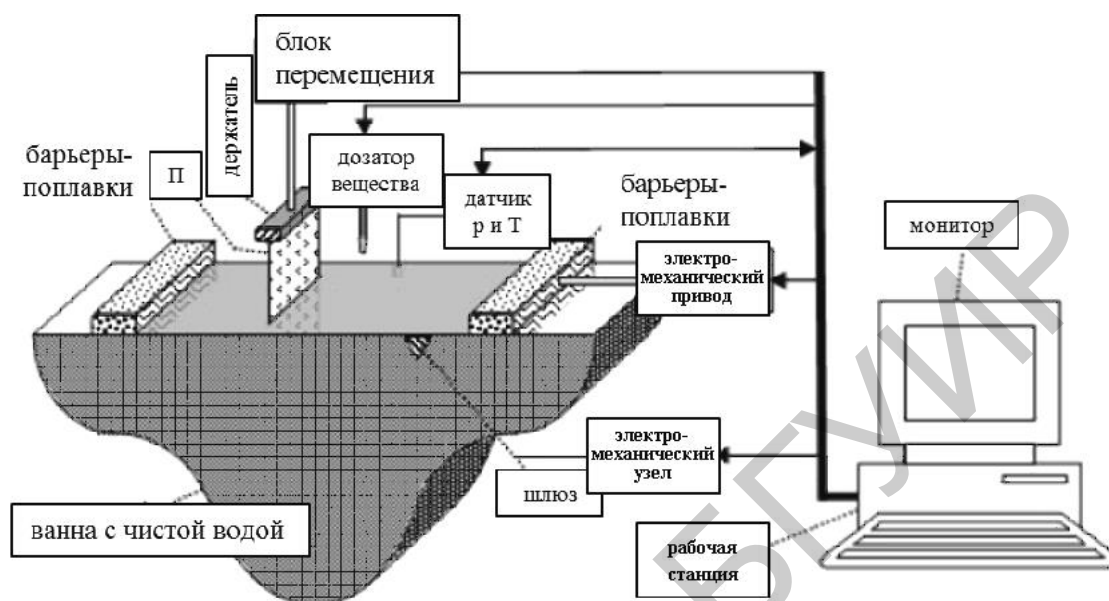


Рисунок 12 – Блок-схема технологического комплекса для нанесения мономолекулярных пленок методом Ленгмюра – Блоджетт

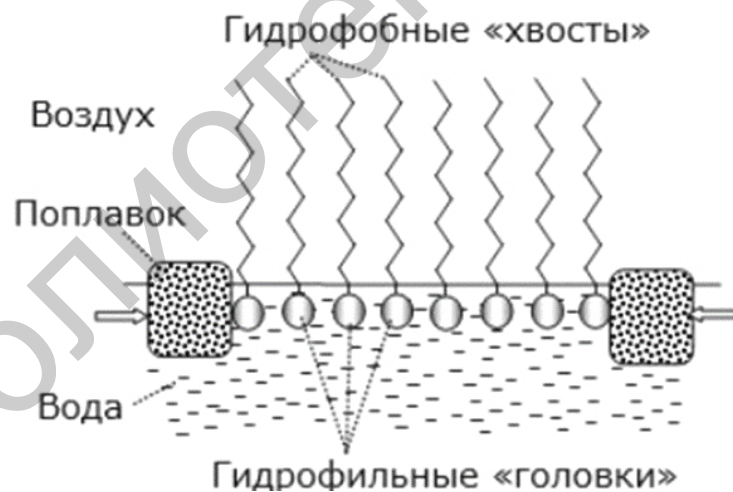


Рисунок 13 – Расположение амфифильных молекул на поверхности воды и сжатие их слоя поплавками

Среди достоинств метода необходимо отметить следующее:

1. Формируются хорошо упорядоченные монокристаллические молекулярные пленки с заданной толщиной.

2. Возможно формирование пленок на поверхности подложек из немонотонного кристаллического материала (стекло, плавленый кварц, золото, серебро, окисленный алюминий и т. п.).

3. Нанесение пленок можно повторять многократно.

4. Изменяя состав пленок, можно формировать сверхрешетки молекулярных кристаллов.

Последнее особенно ценно для оптических и оптоэлектронных применений (от слоя к слою заметно изменяется показатель преломления).

На рисунке 14 представлен пример формирования пленок методом Ленгмюра – Блоджетт при вертикальном погружении подложки. Поверхность подложки (П) имеет химическое сродство с гидрофобными концами амфифильных молекул. При вертикальном погружении подложки в воду сквозь поверхностную пленку амфифильные молекулы химически присоединяются к поверхности подложки П. В результате формируется мономолекулярный слой (ММС), а при повторном погружении – бимолекулярный слой (БМС).

В качестве технологических преимуществ метода можно привести отсутствие необходимости вакуума и высоких температур. Кроме того, метод значительно дешевле, чем другие технологии нанесения тонких пленок.

Жидкостью, на поверхности которой образуются мономолекулярные пленки, могут быть другие вещества, например, ртуть. Эта возможность значительно расширяет спектр молекулярных пленок, которые могут быть нанесены методом Ленгмюра – Блоджетт.

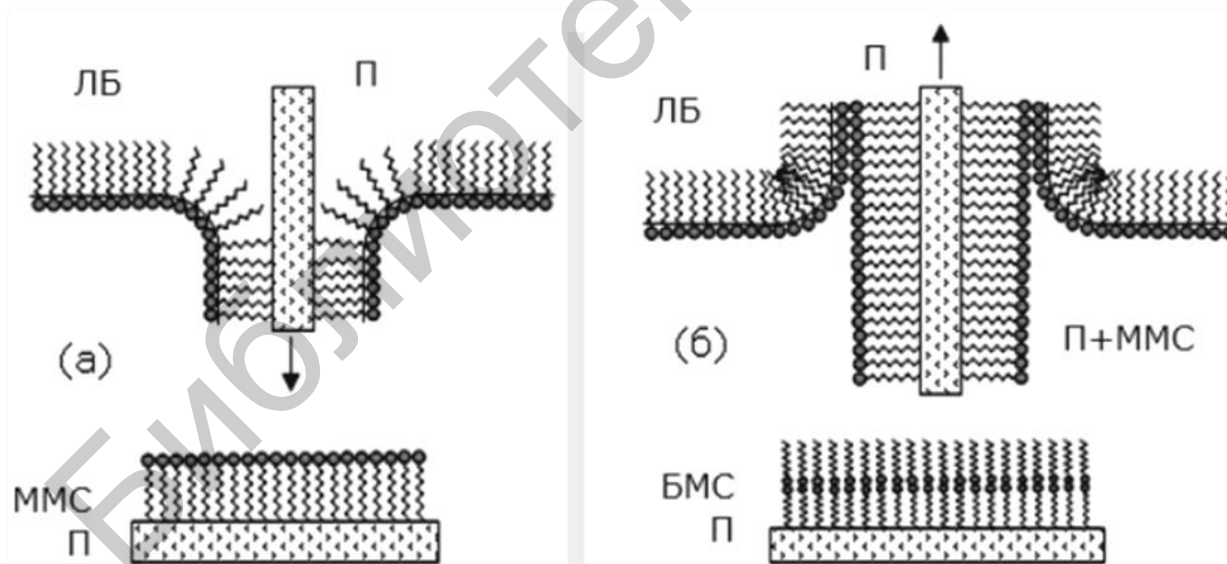


Рисунок 14 – Формирования пленок методом Ленгмюра – Блоджетт при вертикальном погружении подложки

2.2 Материалы

1. Медь сернокислая (CuSO_4).
2. Фтористоводородная кислота (HF).
3. Полиэтиленгликоль (ПЭГ 2000).
4. Диоксан ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$).
5. Олеиновая кислота.
6. Фильтровальная бумага.
7. Дистиллированная вода.
8. Химическая посуда.
9. Кремниевые пластины.

2.3 Оборудование

1. Технологическая комната с лабораторными вытяжными шкафами.
2. Электрохимическая фторопластовая ячейка.
3. Штангенциркуль.
4. Прецизионные лабораторные весы Sartorius-CP225D, обеспечивающие взвешивание образцов с точностью до 0,01 мг.
5. Оптический микроскоп ПЛАНАР МИКРО 200Т-01 для изучения морфологии слоев меди.
6. Оптический микроскоп ЛОМО МИИ-4 для определения толщины слоев меди.

2.4 Порядок выполнения работы

1. Подготовить образцы кремниевых пластин и определить их массу m_1 (в отчете описать методику подготовки образцов).
2. Нанести полоску ХСЛ на поверхность образца кремниевой пластины, определить площадь полоски ХСЛ с использованием штангенциркуля. Оставить образцы кремния до высыхания ХСЛ на 30 мин на воздухе.
3. Приготовить 200 мл водного раствора, содержащего 0,025 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,56 М HF и 0,0025 М полиэтиленгликоля (ПЭГ) 2000 (в отчете привести расчет массы реагентов, химическую формулу ПЭГ).
4. Ознакомиться с конструкцией химической ячейки, определить площадь ее активного отверстия; разместить образец кремниевой пластины в ячейке (в отчете привести схематическое изображение ячейки).
5. Произвести химическое контактно-обменное осаждение меди на поверхность образца кремниевой пластины (в отчете привести химические реакции, протекающие в процессе осаждения). Промыть ячейку дистиллированной водой, высушить и извлечь образец из ячейки.
6. Удалить ХСЛ; определить массу образцов m_2 .
7. Ознакомиться с методикой изучения морфологии поверхности слоев меди с использованием оптического микроскопа ПЛАНАР МИКРО 200Т-01.

8. Ознакомиться с методикой определения толщины слоя меди с использованием оптического микроскопа ЛОМО МИИ-4. Определить высоту ступеньки слоя меди над поверхностью кремния d_1 .

9. Ознакомиться с методикой подготовки раствора для формирования пленок Ленгмюра – Блоджетт из молекул олеиновой кислоты.

10. Подготовить отчет о выполнении лабораторной работы. В отчете, кроме указанных в пунктах 1, 3–5 данных, привести фотографии образцов, рассчитать плотность слоя меди.

2.5 Содержание отчета

1. Введение с кратким описанием методов формирования многослойных наноструктур с использованием жидких растворов, их достоинств и недостатков и обозначением цели работы.

2. Методики расчетов и проведения экспериментов: материалы; оборудование (схема химической ячейки); методика расчета массы реагентов; описание методик определения кинетики осаждения меди, расчета плотности слоя меди; описание экспериментальных операций и порядок их выполнения.

3. Теоретическая часть: формулы химических реакций, протекающих на различных этапах обработки образцов. Расчет массы реагентов исходя из заданного молярного соотношения.

4. Результаты исследований в виде фотографий экспериментальных образцов, сделанных на различных этапах выполнения работы. Расчет толщины и плотности слоя меди. Объяснение полученных результатов (например, сравнить плотности объемной меди и полученных пленок и объяснить их разные значения; если наблюдалось уменьшение массы образца после осаждения меди, то есть невозможно рассчитать плотность пленки, то объяснить, почему так происходит, учитывая растворение кремния при осаждении меди).

5. Заключение (что сделано, краткое описание полученных результатов, выводы по результатам).

6. Список использованных источников.

2.6 Контрольные вопросы

1. Объясните принцип химического осаждения меди на кремний из водных растворов сернокислой меди и фтористоводородной кислоты.

2. Объясните принцип измерения толщины тонких пленок с использованием МИИ-4.

3. Объясните принцип осаждения пленок Ленгмюра – Блоджетт.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tsuboi, T. Metal deposition into a porous silicon layer by immersion plating: influence of halogen ions / T. Tsuboi, T. Sakka, Y. H. Ogata // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 4501–4506.
2. Tsuboi, T. Effect of dopant type on immersion plating into porous silicon layer / T. Tsuboi, T. Sakka, Y. H. Ogata // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 147. – P. 6–13.
3. Harraz, F. A. Effect of chloride ions on immersion plating of copper onto porous silicon from a methanol solution / F. A. Harraz, T. Sakka, Y. H. Ogata // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 47. – P. 1249–1257.
4. Metal deposition onto a porous silicon layer by immersion plating from aqueous and nonaqueous solutions / F. A. Harraz [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149. – P. C456–C463.
5. Re-dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating / J. Sasano [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 559. – P. 125–130.
6. Капица, М. Химическая металлизация диэлектрика / М. Капица // *Технологии в электронной промышленности.* – 2005. – №6. – С. 35–39.
7. Петрова, Т. П. Химические покрытия / Т. П. Петрова // *Соросовский образовательный журнал.* – 2000. – Т. 6, №11. – С. 57–62.
8. Morinaga, H. Mechanism of metallic particle growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical processing / H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – Vol. 141. – P. 2834–2841.
9. Whoriskey, P. J. Two chemical stains for marking p-n junctions in silicon / P. J. Whoriskey // *J. Appl. Phys.* – 1958. – Vol. 29. – P. 867–868.
10. Lee, M. K. A Cu seed layer for Cu deposition on silicon / M. K. Lee, H. D. Wang, J. J. Wang // *Solid-State Electron.* – 1997. – Vol. 41. – P. 695–702.
11. Mechanism of copper deposition on silicon from dilute hydrofluoric acid solution / G. J. Norga [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol. 144. – P. 2801–2810.
12. Gole, J. L. Patterned metallization of porous silicon from electroless solution for direct electrical contact / J. L. Gole, L. T. Seals, P. T. Lillehei // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147. – P. 3785–3789.
13. Magagnin, L. Selective deposition of thin copper films onto silicon with improved adhesion / L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2001. – Vol. 4. – P. C5–C7.
14. Periodic and chaotic oscillations of the electrochemical potential of p-Si in contact with an aqueous (CuSO_4+HF) solution, caused by electroless Cu deposition / T. Nagai [et al.] // *Chaos.* – 2006. – Vol. 16. – P. 037106.
15. Dhingra, S. Selective deposition of a thin copper film for metallization on silicon by the chemical bath process / S. Dhingra, R. Sharma, P. J. George // *Solid-State Electron.* – 1999. – Vol. 43. – P. 2231–2234.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖЕК

Цель работы: ознакомиться с методиками:

- формирования пористого кремния (ПК) путем электрохимического анодирования монокристаллического кремния;
- изучения структурных свойств пористого кремния;
- химического осаждения благородных металлов на пористый кремний из водных растворов их солей.

3.1 Теоретическая часть

В настоящее время монокристаллический кремний остается основным материалом технологий производства устройств микро- и наносистемной техники. Основной движущей силой этих технологий является минимизация размеров элементов устройств, что обуславливает необходимость в уменьшении размеров кремниевых структур вплоть до нанометрового диапазона и приобретении опыта работы с ними. Для наноструктурированных размерных кремниевых структур характерна феноменальная перемена свойств по сравнению с монокристаллическим кремнием. Одной из разновидностей наноструктурированного кремния является пористый кремний, который демонстрирует уникальные электрофизические и химические свойства, отличные от свойств монокристаллического кремния и определяемые наличием в кристаллической матрице кремния сети наноразмерных пор с сильно развитой внутренней поверхностью. Изучение и внедрение пористого кремния значительно расширяет функциональность кремния в сфере нанотехнологий. В частности, пористый кремний используется в качестве формообразующей подложки для получения наноразмерных объектов с заданными структурными параметрами. Кроме того, развитая поверхность пористого кремния обеспечивает улучшение адгезии осаждаемых на них пленок металлов.

3.1.1 Формирование пористого кремния методом электрохимического травления монокристаллического кремния

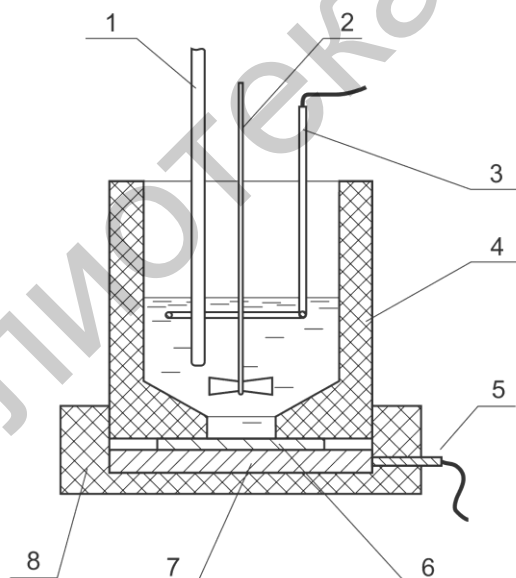
Основным способом получения пористого кремния является электрохимическое анодирование [1]. Этот метод позволяет формировать в кремнии поры размером от единиц нанометров до нескольких микрометров в зависимости от уровня легирования подложки, ее кристаллографической ориентации и режимов анодирования. Немаловажное значение имеет также и конструкция ячейки, в которой происходит процесс формирования пористого кремния.

Ячейка для проведения электрохимического анодирования состоит из ванны, выполненной из химически инертного материала, наполненной рас-

твором фтористоводородной кислоты (HF), в который помещают пластину монокристаллического кремния и платиновый электрод. Для инициирования электрохимического растворения на пластину кремния подают положительный (анодный) относительно платинового электрода потенциал. Электрохимическое анодирование проводят при определенной плотности анодного тока, что позволяет получать требуемые пористость и толщину пористого кремния и воспроизводить их от процесса к процессу.

Если кремниевая пластина просто погружается в ванну на токоподводящем зажиме, остающемся над поверхностью электролита, то пористый слой образуется на всех поверхностях пластины, контактирующих с электролитом, включая ее кромку. При этом имеет место неравномерное распределение плотности тока по поверхности пластины. Ее более глубоко погруженная часть находится под меньшим потенциалом, чем верхняя, из-за омического падения потенциала в объеме самой пластины. В результате имеет место понижение поверхностной плотности анодного тока от верхней части пластины к нижней, что приводит к соответствующей неравномерности свойств пористого слоя. Этот эффект наиболее сильно проявляется в высокоомных слаболегированных кремниевых пластинах.

Формирование пористого слоя с лучшей однородностью и только с одной стороны достигается в электрохимической ячейке с плоским электрическим контактом по всей поверхности кремниевой пластины (рисунок 15).

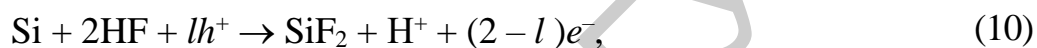


- 1 – термодатчик; 2 – крыльчатка механической мешалки;
 3 – платиновый вспомогательный электрод; 4 – верхняя фторопластовая часть ячейки;
 5 – вывод рабочего электрода; 6 – рабочий электрод (подложка);
 7 – графитовый электрод; 8 – фторопластовое основание ячейки

Рисунок 15 – Конструкция двухэлектродной электрохимической ячейки для формирования слоев пористого кремния

В такой однокамерной ячейке с электролитом соприкасается только одна сторона кремниевой пластины, а графитовый токоподводящий контакт прижимается к ее обратной стороне. Для сильнолегированного кремния (сопротивление ниже нескольких миллиом-сантиметров ($\text{мОм}\cdot\text{см}$)) достаточно хорошая однородность пористого слоя по анодируемой поверхности обеспечивается без специальной подготовки обратной токопроводящей поверхности пластины. Для высокоомного кремния на нее необходимо нанести пленку металла или подлегировать ее с целью улучшения электрического контакта и обеспечения равномерного протекания тока. Перемешивание электролита в процессе анодирования, удаляющее с поверхности пузырьки газообразных продуктов реакции, также улучшает однородность формируемого пористого слоя.

Химические превращения, ответственные за локальное электрохимическое растворение кремния в HF , предполагают участие в них дырочно(h^+)-электронного(e^-) обмена, протекающего по следующей схеме:



где l – количество элементарных зарядов, участвующих в обмене на каждой ступени.

Растворение кремния требует наличия в зоне реакции ионов фтора (поступающих со стороны раствора) и дырок (поступающих со стороны кремния). Поскольку дырки в полупроводнике необходимы для электрохимического травления и формирования пор, эти процессы для кремния p - и n -типов проводимости будут идти по-разному. Для полупроводника n -типа необходимо стимулировать генерацию дырок освещением, ударной ионизацией или туннелированием носителей заряда [2]. В кремнии p -типа упорядоченность пор оказывается тем выше, чем выше уровень легирования кремния. Именно поэтому для формирования высокоупорядоченных массивов пор в кремнии предпочитают использовать сильнолегированный монокристаллический кремний дырочного типа проводимости (p^+ -Si) [3].

Газообразный водород и растворимое соединение H_2SiF_6 являются основными продуктами реакций. При анодной обработке в HF пузырьки водорода прилипают к поверхности кремния, что приводит к неоднородности пористого слоя по глубине в различных местах поверхности пластины. Эффективному удалению пузырьков способствует введение в раствор смачивающих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Такими свойствами обладают спирты $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Особенности формирования пористого кремния эксплуатируются для контроля толщин диффузионных и эпитаксиальных слоев в процессе декориро-

вания электронно-дырочных и концентрационных переходов. При анодировании в темноте области кремниевых структур, обладающие дырочной проводимостью, становятся пористыми и темнеют, в отличие от областей электронной проводимости, которые не анодируются и остаются светлыми. Такая селективность анодирования областей дырочной проводимости обусловлена высокой концентрацией дырок, ответственных за растворение кремния.

Необходимо отметить, что возможно локальное формирование областей пористого кремния в монокристаллическом кремнии по требуемому рисунку. Для этого используются тонкопленочные маски из Si_3N_4 или других устойчивых к действию HF материалов.

3.1.2 Классификация пористого кремния

Согласно принятой Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) классификации, как и прочие пористые материалы, в зависимости от диаметра пор пористый кремний делится на следующие классы:

- Микропористый кремний представляет собой высокопористую кремниевую губку, размер пор которой не превышает 2 нм. Такая структура типична для пористых слоев, сформированных в слаболегированном кремнии p - и n -типов проводимости в условиях освещения. Диаметр пор и размеры кремниевых кристаллитов при формировании микропористого кремния являются саморегулируемыми параметрами.

- Мезопористый кремний характеризуется диаметром пор от 2 до 50 нм, а его пористость может достигать 85–90 %. Он формируется в сильнолегированном кремнии (удельное сопротивление материала ниже 0,05 Ом·см) обоих типов проводимости (n^+ -Si, p^+ -Si) при использовании высокой плотности анодного тока. В этом случае поры представляют собой упорядоченные слабо разветвленные каналы, уходящие перпендикулярно поверхности в глубину кремниевой пластины. Детальное рассмотрение процесса образования мезопористого кремния можно найти в работах [2, 3]. Мезопористый кремний наиболее часто используется в качестве основы для создания наноструктурированных материалов [4, 5]. Это связано с тем, что упорядоченная структура мезопористого кремния позволяет задавать форму и размеры элементов материалов, вводимых в пористый слой или наносимых на него.

- Макропористый кремний обычно формируется на p - или n -Si низкого уровня легирования. Пластины n -Si необходимо освещать с задней стороны для генерации дырок. Диаметр пор макропористого кремния можно изменять в пределах от 50 нм до нескольких десятков микрон. Особенность такого материала состоит в том, что его поры представляют собой упорядоченную систему параллельно расположенных цилиндров правильной формы. Пористость макропористого кремния обычно составляет менее 20 %.

Все описанные структурные формы пористого кремния характеризуются сильно развитой поверхностью, площадь которой для микропористого кремния

может превышать 600–800 м²/см³, мезопористого – 100–600 м²/см³, макропористого – несколько квадратных метров на кубический сантиметр. Развитая внутренняя поверхность пористого кремния, обладающая сложной морфологией, имеет большое количество «оборванных» связей (поверхностных состояний), к которым могут присоединяться ионы водорода и фтора из раствора, используемого при анодной обработке. Для свежеприготовленного пористого кремния характерно присутствие в его составе SiH_x и SiF_x (x = 1, 2, 3) [6]. Непродолжительная выдержка пористого кремния в атмосфере воздуха приводит к окислению поверхности пор и образованию O_x-Si-H, O-Si-O групп [7].

3.1.3 Измерение пористости пористого кремния

Для измерения пористости пористого кремния наиболее часто применяют отличающийся простотой гравиметрический метод. Для этого образец взвешивается до и после формирования пористого кремния. В ходе выполнения настоящей лабораторной работы толщина пористого кремния на сколе образца измеряется при помощи микроскопа МЕТАМ ЛВ-32 с точностью до 150 нм. Затем пористость пористого кремния (p , %) вычисляется по формуле

$$p = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{Si}} d_{\text{ПК}} S_{\text{ПК}}} \cdot 100 \% , \quad (13)$$

где m_1 – масса образца до анодирования, г;
 m_2 – масса образца после анодирования, г;
 $d_{\text{ПК}}$ – толщина ПК, см;
 $S_{\text{ПК}}$ – площадь ПК, см²;
 ρ_{Si} – плотность кремния, 2,32 г/см³.

Абсолютная погрешность измерения пористости ПК (Δp , %) вычисляется по формуле

$$\Delta p = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_{\text{Si}} d_{\text{ПК}} S_{\text{ПК}}}\right)^2 2\Delta m^2 + \left(-\frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{Si}} d_{\text{ПК}}^2 S_{\text{ПК}}}\right)^2 \Delta d^2} , \quad (14)$$

где Δm – абсолютная погрешность измерения массы;
 Δd – абсолютная погрешность измерения толщины.

Относительная погрешность измерения пористости ПК (δp , %) вычисляется по формуле

$$\delta p = \frac{p}{\Delta p} \cdot 100 \% . \quad (15)$$

3.1.4 Осаждение серебра на пористый кремний

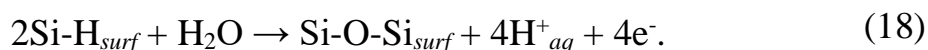
После формирования и изучения слоев пористого кремния в рамках выполнения лабораторной работы будет произведено химическое контактно-обменное осаждение серебра на его поверхность. Рассмотрим механизм этого осаждения, который аналогичен механизму осаждения меди, изученному в предыдущей работе. Известно, что восстановление катионов серебра до атомарной формы происходит за счет присоединения электронов:



Источниками электронов восстановления при использовании подложек на основе кремния являются непосредственно атомы этого полупроводникового материала. Благодаря положительному окислительно-восстановительному потенциалу серебра, катионы этого металла способны окислять поверхность кремния, забирая у него электроны. Поэтому при погружении кремния в водные растворы солей серебра происходит одновременное восстановление атомов металла и образование под ними диоксида кремния:



Очевидно, что длительная выдержка монокристаллического кремния в водных растворах солей серебра обуславливает формирование сплошного слоя SiO_2 , который препятствует контакту реагентов из раствора и атомов кремния, что приводит к прекращению восстановления металла. Это ограничивает количество и равномерность распределения осадка на подложке даже при высокой концентрации катионов серебра в исходном растворе. В случае применения пористого кремния значительный вклад в процесс восстановления атомов серебра вносит присутствие на его развитой поверхности Si-H_x групп, которые возникают в результате гидратирования связей атомов кремния, оборванных в процессе электрохимического вытравливания пор. Si-H_x характеризуются повышенной реакционной активностью и легко окисляются, также поставляя электроны для восстановления серебра:



Таким образом, пористый кремний играет роль не только формообразующей подложки, которая способствует возникновению на поверхности серебряного осадка шероховатостей наноразмерного диапазона, но и является источником гораздо большего числа центров зарождения и электронов восстановления атомов серебра по сравнению с монокристаллическим кремнием.

3.1.5 Применение наноструктур на основе металлизированного пористого кремния

Пристальное внимание научного сообщества к исследованию закономерностей процессов формирования и определению свойств наноструктурированных пленок металлов, получаемых путем осаждения из растворов на пористый кремний, обусловлено возможностью их широкого практического применения.

Датчики на основе пористого кремния, покрытого палладием или медью методом химического осаждения, используют изменение вольт-амперных характеристик (ВАХ) пористых мембран при различной влажности и характеризуются повышенной чувствительностью по сравнению с чистым пористым кремнием [8, 9]. Осаждение платины из растворов позволяет создавать из пористого кремния каталитически активные мембраны водородных топливных элементов [10].

Химическое осаждение пленок меди с применением растворов солей меди широко используется для декорирования диффузионных и эпитаксиальных слоев [11].

Наноструктурированные пленки металлов используются в качестве чувствительных субстратов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, уникальной особенностью которой является возможность детектирования предельно низких концентраций химических веществ и биологических объектов [12–14]. Для достижения максимальной интенсивности ГКР-сигнала крайне важно контролировать структурные параметры наноструктурированных пленок металлов. Используя пористый кремний в качестве подложки, можно легко задавать эти параметры, варьируя пористость и размеры кремниевых кристаллитов. Наиболее сильным плазмонным металлом является серебро. Часто используют наноструктурированные пленки золота, благодаря инертности которого обеспечивается стабильность ГКР-активности субстрата при его длительном хранении [14]. При выполнении лабораторной работы №3 формируются подложки на основе пористого кремния и серебра, у которых в рамках лабораторной работы №4 будет изучена ГКР-активность.

Одно из очень перспективных направлений применения пленок, формируемых химическим осаждением металлов на пористом кремнии, связано с изготовлением новых наноструктурированных форм пленок металлов. Такие пленки могут быть получены путем замещения кремниевых кристаллитов пористого кремния металлом. Для этого используется химическое осаждение металлов на пористый кремний из фторсодержащих растворов. Пример формирования пористой никелевой пленки таким методом был представлен в работе [15]. В результате была сформирована пленка пористого никеля, повторяющего структуру исходного пористого кремния с нанометровыми размерами пор и элементов остова. Полученная пленка пористого никеля продемонстрировала магнитные свойства, не характерные для известных наноструктурированных магнитных материалов.

3.2 Материалы

1. Пластины монокристаллического кремния.
2. Фтористоводородная кислота (HF).
3. Фильтровальная бумага.
4. Дистиллированная вода.
5. Химическая посуда.
6. Изопропиловый и этиловый спирты.
7. 0,1 М водный раствор серебра азотнокислого (AgNO_3).

3.3 Оборудование

1. Технологическая комната с лабораторными вытяжными шкафами.
2. Электрохимическая фторопластовая ячейка.
3. Прецизионные лабораторные весы Sartorius-CP225D, обеспечивающие взвешивание образцов с точностью до 0,01 мг.
4. Блок питания Б5-49.
5. Вольтметр В7-27.
6. Микроскоп металлографический МЕТАМ ЛВ-32.

3.4 Порядок выполнения работы

1. Подготовить образец кремниевой пластины и определить его массу m_1 при помощи лабораторных весов.
2. Провести химическую обработку поверхности образца кремниевой пластины.
3. Удалить с поверхности образца кремниевой пластины слой диоксида кремния.
4. Разместить образец кремниевой пластины в электрохимической ячейке и провести электрохимическое анодирование (в соответствии с режимом, указанным преподавателем).
5. Промыть дистиллированной водой и извлечь образец кремниевой пластины из электрохимической ячейки. Высушить образец под потоком теплого воздуха.
6. Определить массу образца кремниевой пластины после формирования пористого кремния m_2 при помощи лабораторных весов.
7. Расколоть образец кремниевой пластины с пористым кремнием таким образом, чтобы получился зеркальный скол.
8. Ознакомиться с конструкцией и порядком работы на микроскопе МЕТАМ ЛВ-32 и произвести измерение толщины слоя пористого кремния.
9. Вырезать образец пористого кремния прямоугольной формы.
10. Подготовить раствор для химического осаждения серебра (состав раствора определяется преподавателем), в отчете указать состав раствора, который был использован в работе.

11. Выдержать образец пористого кремния в растворе для осаждения серебра в течение периода времени, заданного преподавателем. Извлечь образец из раствора, промыть в дистиллированной воде и высушить на воздухе при температуре 21 °С.

12. Подготовить отчет о выполнении лабораторной работы. В отчете, кроме указанных в пунктах 1, 6, 10 данных, привести фотографии образцов, рассчитать пористость пористого кремния.

3.5 Содержание отчета

1. Введение.

2. Методическая часть: материалы; оборудование; методика расчета пористости и погрешностей; описание экспериментальных операций и порядок их выполнения.

3. Теоретическая часть, включая формулы химических реакций, протекающих на различных этапах обработки образцов.

4. Результаты исследований в виде фотографий экспериментальных образцов, сделанных на различных этапах выполнения работы. Толщина пористого кремния. Расчет пористости и погрешностей. Объяснение полученных результатов.

5. Заключение (что сделано, сжатое описание полученных результатов, выводы по результатам).

6. Список использованных источников.

3.6 Контрольные вопросы

1. Назовите классификацию пористых материалов по размеру пор.

2. Объясните принцип электрохимического анодирования кремния.

3. Опишите конструкции ячеек для электрохимического анодирования, их достоинства и недостатки.

4. Назовите особенности электрохимического анодирования кремния в зависимости от типа легирующей примеси и уровня легирования.

5. Опишите механизм осаждения металлов с положительным окислительно-восстановительным потенциалом из водных растворов их солей на пористый кремний.

6. Для чего используется пористый кремний при осаждении металлов?

Список использованных источников

1. Нанoeлектроника : учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 2 : Нанотехнология / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева. – Минск : БГУИР, 2003. – 48 с.

2. Лабунов, В. А. Формирование пористого кремния на кремнии n^+ -типа проводимости / В. А. Лабунов, В. П. Бондаренко, Л. К. Глиненко // Известия АН БССР. – 1983. – №1. – С. 55–59.

3. Lehmann, V. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon / V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2000. – Vol. 69–70. – P. 11–22.
4. Herino, R. Nanocomposite materials from porous silicon / R. Herino // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2000. – Vol. 69–70. – P. 70–76.
5. Granitzer, P. Porous silicon – a versatile host material / P. Granitzer, K. Rumpf // *Materials.* – 2010. – Vol. 3. – P. 943–998.
6. Grosman, A. Chemical composition of fresh porous silicon / A. Grosman, C. Ortega // *Properties of porous silicon* / L. T. Canham; ed. by L. T. Canham. – London, INSPEC, 2004. – P. 145–153.
7. Canham, L. T. Chemical composition of ‘aged’ porous silicon / L. T. Canham // *Properties of porous silicon* / L. T. Canham; ed. by L. T. Canham. – London, INSPEC, 2004. – P. 154–157.
8. A study of hydrogen detection with palladium modified porous silicon / V. Polishchuk [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 375. – P. 205–210.
9. Hydrogen sensing characteristics of Cu–PS–Si structures / T. D. Dzhafarov [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 35. – P. 3122–3126.
10. Hayase, M. Catalyst layer formation onto mesopore porous silicon layer for miniature fuel cells / M. Hayase, D. Saito // *Power MEMS.* – 2005. – Vol. 5. – P. 128–131.
11. Whoriskey, P. J. Two chemical stains for marking p-n junctions in silicon / P. J. Whoriskey // *J. Appl. Phys.* – 1958. – Vol. 29. – P. 867–868.
12. Lee, M. K. A Cu seed layer for Cu deposition on silicon / M. K. Lee, H. D. Wang, J. J. Wang // *Solid-State Electron.* – 1997. – Vol. 41. – P. 695–702.
13. A comparative study of surface-enhanced Raman scattering from silver-coated anodic aluminium oxide and porous silicon / S. N. Terekhov [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2011. – Vol. 42. – P. 12–20.
14. Gold nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy, prepared by electrodeposition in porous silicon / K. Fukami [et al.] // *Materials.* – 2011. – Vol. 4. – P. 791–800.
15. Nickel displacement deposition of porous silicon with ultrahigh aspect ratio / C. Xu [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – Vol. 154. – P. D170–D174.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 ГКР-СПЕКТРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Цель работы: ознакомиться с методиками:

- работы на 3D-сканирующем лазерном рамановском микроскопе;
- анализа растворов органических веществ методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопии).

4.1 Теоретические сведения

4.1.1 История открытия эффектов комбинационного и гигантского комбинационного рассеяния света

Эффект комбинационного рассеяния (КР) света был открыт в 1928 г. практически одновременно двумя группами ученых. Советские ученые Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг обнаружили эффект комбинационного рассеяния света в кристаллах. Индийские ученые Ч. В. Раман и К. С. Кришнан искали комптоновскую компоненту рассеянного солнечного света в жидкостях и парах. Неожиданно для себя они обнаружили явление КР света (рисунок 16). При дальнейших исследованиях выяснилось, что КР света вызвано неупругими столкновениями фотонов и молекул исследуемого вещества, в ходе которых они обмениваются энергией. В результате этого в спектре рассеянного света присутствует слабое излучение, частота которого сдвинута по отношению к частоте ν первичного, возбуждающего излучения. При этом оказалось, что в спектре имеется несколько симметричных относительно частоты возбуждающего излучения линий с частотами $\nu - \Delta\nu_i$ (стоксовы линии) и $\nu + \Delta\nu_i$ (антискотковские линии) [1]. Различие в частотах $\Delta\nu$ характерно для рассеивающего вещества и равно частотам собственных колебаний его молекул (рисунок 17) [2]. По спектрам КР света можно идентифицировать вещества, исследовать динамику кристаллической решетки, определять химические связи и группы в молекулах, изучать изомерию, фазовые переходы в образцах, адсорбцию, обнаруживать микропримеси [1].

Эффект гигантского КР (ГКР) впервые наблюдали М. Флейшман, П. Хендра в 1974 г. [3], когда для увеличения площади поверхности, а следовательно, и количества адсорбированных молекул, доступных для рассеяния света, использовали шероховатую поверхность серебряного электрода. В 1977 г. Жанмер и Ван Дайн [4] и Албрехт и Крейгтон [5] независимо друг от друга установили, что усиление сигнала вызвано повышением эффективности КР, а не увеличением количества адсорбированных молекул исследуемого вещества.

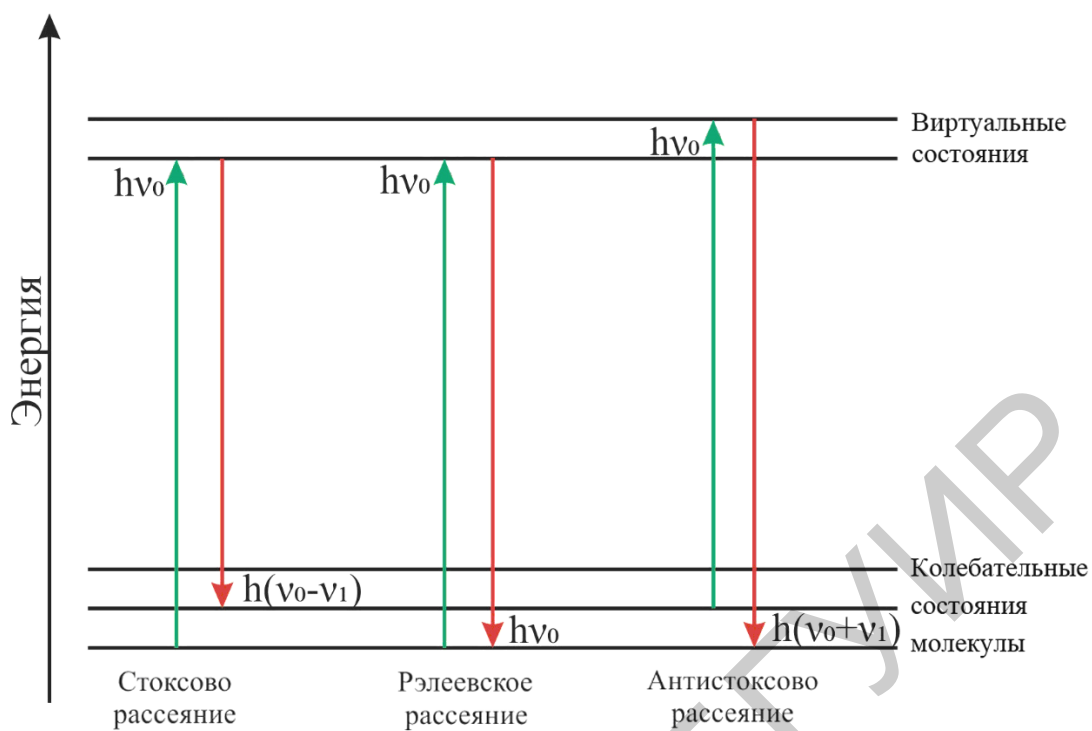


Рисунок 16 – Энергетическая диаграмма Яблонского для комбинационного рассеяния

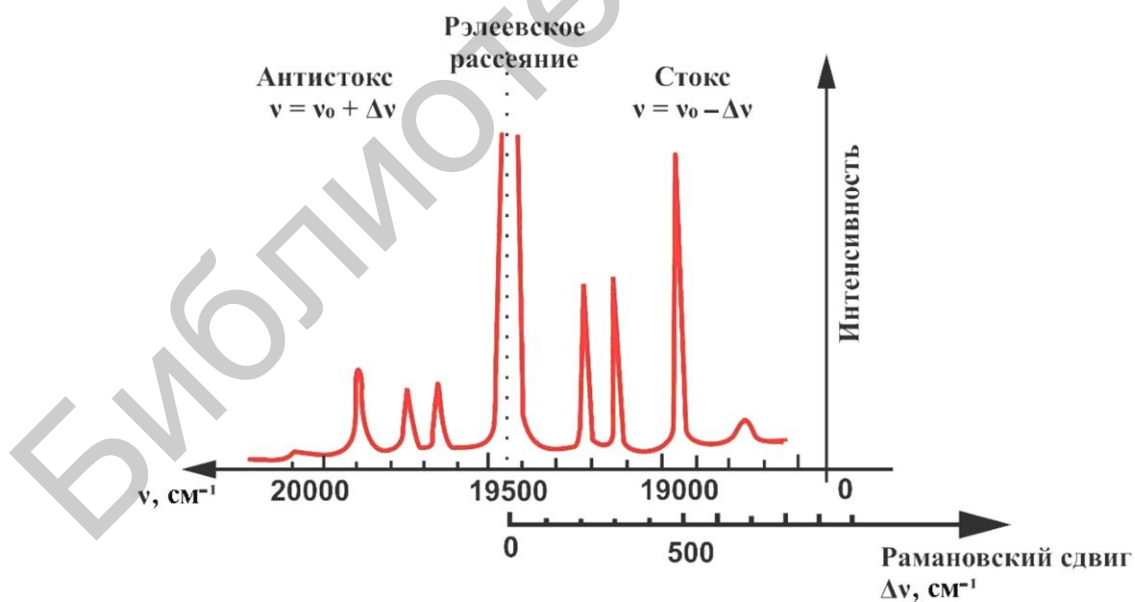


Рисунок 17 – Пример спектра комбинационного рассеяния

Почти все ранние исследования ГКР проводились на примере пиридина на шероховатых серебряных электродах. С тех пор эффект ГКР изучен для огромного числа молекул, адсорбированных на серебре, золоте, меди, литии, натрии, калии, индии, алюминии, платине и родии. Однако серебро является наиболее изученным и эффективным металлом для ГКР. Кроме огромного интереса к спектроскопии КР-поверхностей, обнаружение ГКР стимулировало исследования в классической электростатической и электромагнитной теории, особенно применительно к наночастицам, в решении задачи излучающих мультиполей вблизи металлических поверхностей, в оптике наноструктур и генерации поверхностных плазмонов. В результате интереса к ГКР число теоретических и экспериментальных исследований оптических свойств металлических структур и молекул, расположенных рядом с ними, значительно возросло. Открытие ГКР также активизировало интерес к свойствам водных золей металлов. Кроме того, открытие ГКР помогло собрать в единую область исследований такие эффекты, как повышенная эмиссия решетками [7], световое излучение от металлических частиц, возбуждаемое неупругим туннелированием электронов [8], аномальное поглощение в островковых пленках [9], а также возбуждение поверхностных плазмонов. И, наконец, открытие ГКР подтолкнуло физиков к работе в таких областях, как электрохимия, исследование переноса заряда, а также химические аспекты адсорбции [10].

4.1.2 Механизмы усиления комбинационного рассеяния

Эффект ГКР состоит в огромном (в 10^{10} – 10^{15} раз) возрастании эффективного сечения КР-света молекулами, адсорбированными на поверхности металлов, например, серебра (Ag) и золота (Au), а также меди (Cu) [11]. К настоящему времени общепринятыми считаются два механизма усиления сигнала КР: 1) электромагнитный механизм, связанный с увеличением напряженности электрического поля E вблизи шероховатой металлической поверхности; 2) химический (молекулярный) механизм, который связан с увеличением молекулярной поляризуемости [12].

Однако в литературе можно найти другие теории ГКР, которые разделяются на следующие категории в зависимости от основного физического механизма, положенного в основу теории:

- Объяснение ГКР как резонансного КР, возникающего при сдвиге и уширении электронных уровней молекулы при ее адсорбции. Одним из механизмов, который может приводить к уширению и сдвигу электронных уровней адсорбированных молекул, является взаимодействие с электромагнитными модами поверхности – поверхностными плазмонами. Другим возможным механизмом сдвига уровней является образование комплекса «молекула – металл» (химическая связь).

- Теория модулированного поверхностного отражения, основанная на предположении, что колебания заряда химической связи молекулы с металлом

модулируют коэффициент отражения металлической поверхности за счет модуляции восприимчивости комплекса «молекула – металл».

- Микроскопические теории эффекта ГКР, основанные на рассмотрении процессов возбуждения и релаксации электронных и вибронных состояний в металле и молекуле.

Электромагнитная теория базируется на явлении резонансного возрастания «локального», то есть действующего на адсорбированную молекулу светового поля, возникающего в системе близко расположенных наночастиц благородных металлов. Это же явление ответственно за специфические оптические свойства высокодисперсных металлических суспензий – например, мелкодисперсного золота. Именно теория локального усиления электромагнитного поля полнее всего описывает всю совокупность экспериментов по ГКР. Например, механизмы, на которых базируются описанные теории, никак не связаны со степенью шероховатости поверхности, поэтому теории предсказывают эффект ГКР также и на гладкой поверхности металла. Этот вывод находится в противоречии с экспериментом. В электромагнитной же теории действующего поля наличие геометрически ограниченных металлических структур на поверхности металла или в объеме пленок является ключевым фактором, определяющим эффект ГКР [11].

Физическая суть эффекта ГКР с точки зрения модели может быть объяснена следующим образом [13]. Шероховатая металлическая поверхность может быть упрощенно представлена как совокупность субмикроскопических металлических частиц, например, в форме эллипсоидов (или сфероидов) со случайными размерами (меньшими длины волны света), хаотически распределенных по поверхности металла. Размеры этих частиц должны быть в то же время достаточно большими по сравнению с межатомным расстоянием, чтобы в них имелся свободный электронный газ в зоне проводимости. Локализованные колебания электронной плотности таких эллипсоидов обладают осциллирующими дипольными моментами, которые взаимодействуют друг с другом через кулоновское поле, образуя коллективные моды. Такие коллективные колебания свободного электронного газа называются плазмонами. Возбуждение поверхностных плазмонов светом называется поверхностным плазмонным резонансом (ППР) для планарных структур с бегущими волнами и локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР) для наноразмерных металлических частиц. Благодаря этому шероховатые металлические поверхности должны обладать максимумами оптического поглощения, соответствующими возбуждению продольных и поперечных (по отношению к поверхности) мод плазмонных колебаний. Такие резонансы вполне аналогичны оптическим полосам поглощения тонких (толщиной $\sim 0,1$ нм) островковых пленок Ag, Au, Cu, состоящих, как показывает электронная микроскопия, из наночастиц, поперечные размеры которых значительно меньше длины волны видимого света. Эти дополнительные полосы поглощения, которые отсутствуют у металлов в объеме, лежат в желто-красной (или в ближней) ИК-области спектра. Было выяснено, что они обусловлены возбуждением под действием световой волны про-

дольных (по отношению к поверхности) коллективных электронных колебаний в металлических наночастицах или локализованных поверхностных плазмонах. Соответствующие частоты «перпендикулярных» колебаний лежат для этих металлов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и вследствие сильного межзонного поглощения в этом диапазоне дополнительных резонансов там не наблюдается [13].

Максимальная величина электромагнитного усиления для изолированных серебряных и золотых сфероидов составляет порядка 10^6 – 10^7 [14]. Теория предсказывает большее усиление электромагнитных полей для серебряных и золотых наноструктур на участках с острым рельефом, а также в областях с большой кривизной поверхности. Например, было показано, что электромагнитный фактор усиления ГКР может увеличиваться до 10^{11} в случае «заострения» одного из концов сферы. Более того, в случае расположения металлических частиц на расстоянии не более 1 нм друг от друга можно обеспечить значительное увеличение фактора усиления вплоть до 10^{11} [15].

Несмотря на то что электромагнитная теория усиления может объяснить ряд важных особенностей эффекта ГКР, она неспособна объяснить некоторые специфические свойства данного явления. До настоящего времени остается необъясненным факт детектирования одиночных молекул с помощью КР. Наиболее высокий из теоретически рассчитанных факторов усиления ГКР примерно на два порядка меньше, чем наилучший из экспериментально наблюдаемых факторов усиления нерезонансного ГКР (порядка 10^{14}). Это позволяет сделать вывод об одновременном действии одного или нескольких дополнительных механизмов усиления [16].

Химический механизм связан с увеличением молекулярной поляризуемости адсорбированной молекулы в результате сильного взаимодействия с поверхностью металла. В работе [17] обсуждается несколько различных предположений о природе химического механизма ГКР, также иногда называемого «эффектом первого слоя» в связи с тем, что в этом случае необходим прямой контакт между молекулой и металлом. Некоторые авторы [18, 19] полагают, что эффект химического усиления наиболее значителен для молекул, адсорбированных в местах дефектов на металлической поверхности. Эта так называемая модель «адатома» предполагает дополнительное усиление сигнала КР для молекул, адсорбированных в специальных активных местах атомно-размерных шероховатостей. Другие авторы [20, 21] предлагают модель, связанную с переносом заряда. Данная модель включает в себя эффект ГКР, при котором электронные уровни адсорбированной молекулы сдвинуты и уширены взаимодействием с поверхностью или вследствие новых (перенос-зарядовых) электронных переходов в системе «металл – молекула».

Основным отличием между электромагнитным и химическим механизмами является то, что в последнем случае молекула должна иметь прямой контакт с металлической поверхностью. Данный механизм зависит от места адсорбции, геометрии связывания и энергетических уровней молекулы. Для отдельных систем «аналит – поверхность» усиление может быть достаточно

велико. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адсорбция молекул на гладкой поверхности приводит примерно к 15–65-кратному усилению сигнала комбинационного рассеяния для пиридина. В целом фактор усиления для процессов, связанных с переносом заряда, составляет порядка $10-10^3$. Химическое усиление позволяет получить полезную информацию о взаимодействии между металлом и адсорбированной молекулой. Однако это усиление не является основным механизмом и применимо только в отдельных случаях [22].

Существует еще один механизм, который может вносить дополнительный вклад в усиление ГКР, связанный с квантовой электродинамикой. Изменение эффективного поперечного сечения КР происходит вследствие перераспределения плотности фотонных состояний вблизи металлических наночастиц, что может приводить к дополнительному усилению. Теоретические расчеты предсказывают, что сочетание двух механизмов (электромагнитного и квантово-электродинамического), даже без учета химического, может обеспечить фактор усиления больше чем 10^{14} [23].

Таким образом, можно выделить три основных эффекта, необходимых для реализации ГКР:

- эффект поверхности (*S*): ГКР является методом спектроскопии поверхности, то есть молекулы должны касаться поверхности или располагаться непосредственно вблизи нее; это главное условие для применения ГКР – переход молекул из объема к поверхности непрерывно обсуждается и является нерешенной проблемой в практической реализации ГКР;

- эффект усиления (*E*): усиление сигнала обеспечивается плазмонным резонансом на металлической подложке; термин «плазмонный резонанс» – это сокращение для семейства эффектов, связанных с взаимодействием электромагнитного излучения с металлами; кроме того, чаще всего в ГКР используются металлы в виде наноструктур, получаемые путем осаждения из металлических коллоидных растворов, а также методами нанолитографии или самоорганизации;

- комбинационное рассеяние (*R*): заключается в измерении комбинационного сигнала молекул (ГКР зондов или аналитов); спектроскопия КР света – это изучение неупругого рассеяния света и применимо к молекулам она дает представление об их химической структуре (в частности колебательной) [24].

4.1.3 Виды ГКР-активных структур и методы их получения

Известно [25, 26], что для реализации эффекта ГКР необходимы металлические структуры с неровностями меньше длины волны возбуждающего света. Такие структуры, позволяющие усилить КР, часто называют ГКР-активными субстратами. Наибольшее усиление наблюдается для поверхностей благородных металлов, которые обладают наноразмерными шероховатостями (10–150 нм). Для достижения максимального эффекта усиления ГКР-активные субстраты должны удовлетворять набору требований: высокий фактор усиления, хорошая воспроизводимость от образца к образцу, стабильный ГКР-сигнал во

время измерений, простой процесс изготовления, возможность использования для нескольких анализов. Кроме того, ГКР-субстраты должны быть инертными при хранении и устойчивыми к механическим воздействиям. При изготовлении ГКР-активных субстратов стараются решить две задачи: формирование наноструктур с максимальным фактором усиления, а также с воспроизводимым ГКР-сигналом, что является крайне важным для применения таких систем в качестве аналитической техники [27].

Для получения ГКР-активных субстратов используются как химические, так и физические подходы. В химических методах металлические частицы на поверхности подложки получают путем восстановления из растворов солей металлов. В этом случае размер и форма металлических частиц управляются путем изменений условий эксперимента (температуры, времени и т. д.), а также путем добавления поверхностно-активных веществ, которые также играют важную роль в контроле размера и формы частиц. Для синтеза металлических наночастиц химическими методами характерны проблемы с воспроизводимостью и стабильностью. Физические методы включают термическое напыление, лазерную абляцию и литографические методы. Физические методы требуют дорогостоящего оборудования. Морфология полученных как химическими, так и физическими методами наноструктур является важным фактором для повышения эффективности усиления КР [28].

К настоящему времени в литературе описано более ста различных видов ГКР-активных субстратов и их все можно разделить на три основные группы: шероховатые металлические электроды, металлические наночастицы в растворе (коллоидные растворы), планарные металлические структуры, такие как, например, массивы металлических наночастиц на твердой подложке (стекло, кремний, металл и др.) [29].

Шероховатые металлические электроды (рисунок 18) были первыми субстратами, для которых наблюдался эффект ГКР. Эти ГКР-активные субстраты могут быть получены путем использования окислительно-восстановительных циклов (ОВЦ) или многократной анодизации серебряных электродов в присутствии электролита [30]. Серебро растворяется на поверхности электрода в результате реакции окисления в течение первой половины цикла:

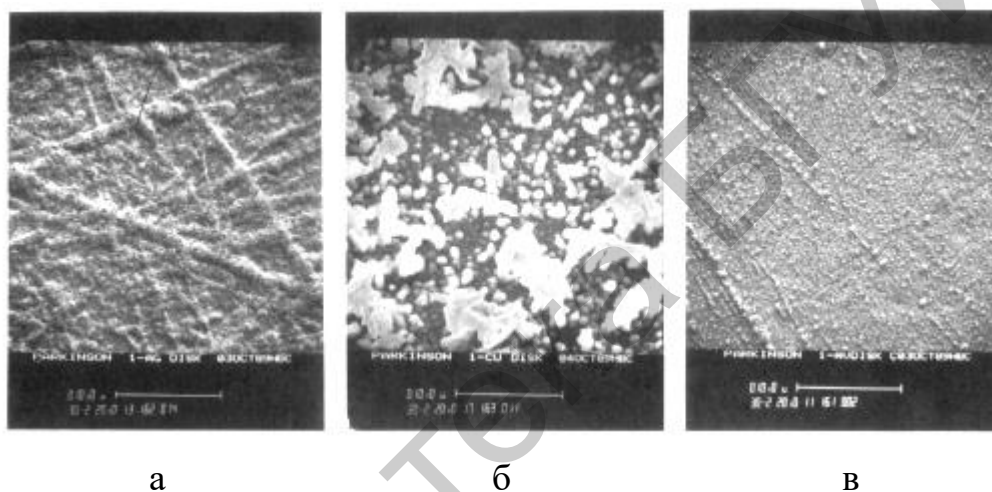


Во время второй половины цикла серебро восстанавливается согласно реакции



Этот окислительно-восстановительный цикл обычно приводит к образованию на поверхности электрода шероховатостей с размерами 25–500 нм. Наиболее важными факторами, влияющими на структуру электродов и, следовательно, усиление сигнала ГКР, являются число ОВЦ, количество заряда, прошедшего через электрод во время ОВЦ, концентрация и природа электролита.

Шероховатые металлические электроды являются ГКР-активными субстратами, проявляющими очень стабильную и воспроизводимую ГКР-активность. Другим их преимуществом является возможность регулирования потенциала поверхности для изучения процессов переноса заряда между исследуемой молекулой и металлической поверхностью. Однако шероховатые золотые и серебряные электроды не обеспечивают такой экстремально большой фактор усиления, как другие типы ГКР-активных субстратов. Например, для пиридина был достигнут фактор усиления не выше 10^5 – 10^6 [31].



а – серебро; б – золото; в – медь

Рисунок 18 – Электронные микрофотографии поверхности электродов из различных металлов [32]

Другим типом ГКР-активных субстратов являются **гидрозоли (коллоиды) металлов**, которые состоят из изолированных, взвешенных в воде наночастиц, чья форма близка к сферической (рисунок 19). Плазмонные характеристики этих наночастиц изменяются в зависимости от их размера, формы, состава и степени кристалличности. Создание наночастиц металлов, обладающих заданными размерами и физико-химическими свойствами в нанометровом диапазоне размеров, является сегодня одной из динамично развивающихся областей современной нанотехнологии. Главной задачей является получение мелкодисперстных наночастиц заданной размерности с необходимой устойчивостью в растворах и к воздействию внешних факторов [36]. Обычно коллоиды готовятся методом химического восстановления соли соответствующего металла в растворе, содержащем восстанавливающие агенты (тетрагидридоборат или цитрат

натрия). Свежеприготовленные коллоидные частицы изолированы вследствие кулоновского отталкивания одноименно заряженных ионов металла на поверхности частиц. Однако со временем коллоидные частицы могут объединяться. Для предотвращения коалесценции в растворы вводятся стабилизирующие агенты, которые покрывают поверхность частиц и препятствуют агрегации. В некоторых случаях роль восстановителя и стабилизатора играет одновременно одно химическое соединение [29].

Еще одним методом приготовления коллоидов металлов является лазерная абляция металлической фольги в водной или органической среде при высокой мощности лазерного излучения [37]. Преимуществами этого метода является то, что элементный состав мишени полностью отражается в составе получаемых наночастиц, а также получаемые коллоидные растворы являются сверхчистыми и они не содержат побочных продуктов реакций. Свойства наночастиц зависят от параметров лазера и условий окружения. К недостаткам метода относят низкую производительность и большую дисперсию получаемых наночастиц по размерам (примерно от 1–5 нм до 100–500 нм) [38].

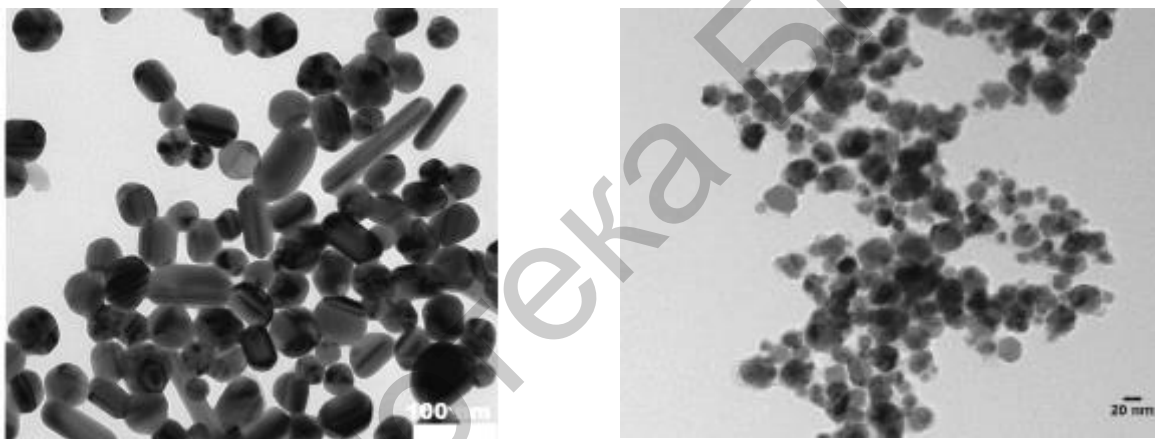


Рисунок 19 – Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа серебряных коллоидных частиц [33, 34]

Разработаны и другие способы получения наночастиц металлов, например, синтез наночастиц с помощью плазмы, а также термолиз, при котором наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы или металлоорганические соединения [39].

Для изготовления ГКР-активных субстратов на основе металлических коллоидных наночастиц обычно используют серебро или золото. Несмотря на то что серебро обладает самыми сильными плазмонными свойствами, долгое время для ГКР-спектроскопии использовались преимущественно золотые наночастицы. Коллоидные растворы золотых наночастиц более легко стабилизировать в течение длительных периодов времени, чем серебряные наночастицы. Это отчасти объясняет их более широкое использование и коммерческую до-

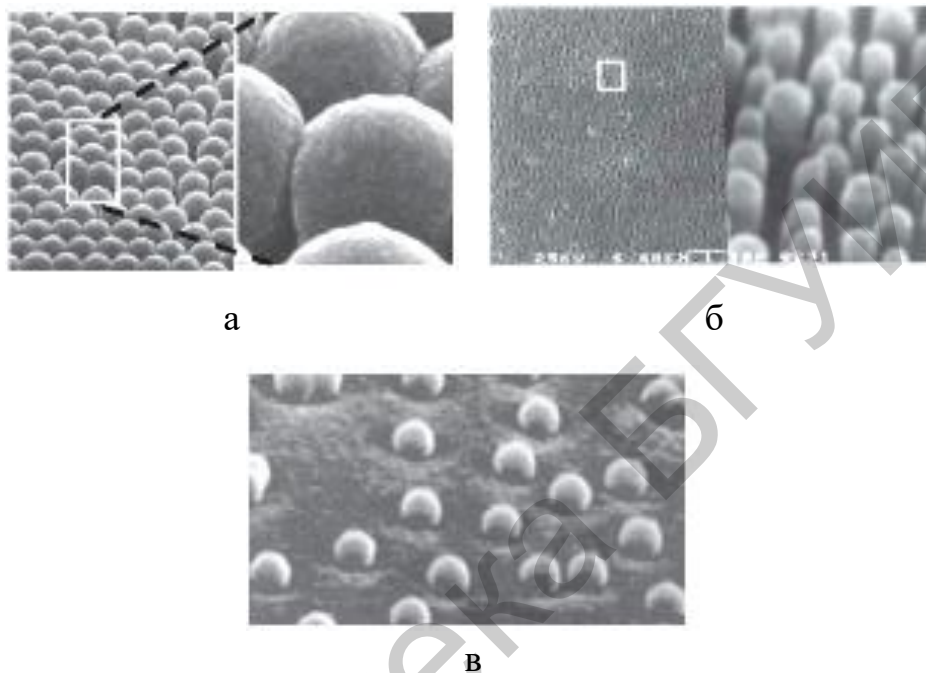
ступность, в то время как серебряные коллоидные частицы должны быть приготовлены, как правило, в лаборатории, непосредственно перед использованием, так как они не могут долго сохранять свои свойства. Кроме того, золотые коллоидные наночастицы широко используются в биологии на протяжении многих лет, и накоплено большое количество данных по их синтезу и свойствам. Золотые коллоидные частицы используются в качестве метки антител (англ. *immunogold labeling*) для улучшения качества изображения в электронной микроскопии. Также золото является гораздо более стабильным в условиях окружающей среды, чем серебро, будучи менее подвержено окислению [29].

Существует несколько преимуществ в использовании коллоидных растворов в качестве субстратов для спектроскопии ГКР, в первую очередь, из-за простоты приготовления и хороших поверхностных характеристик, а также из-за возможности контролировать размер и форму наночастиц. Главным недостатком коллоидных частиц является тенденция к их спонтанной агрегации после добавления аналита и их нестабильность. Это часто приводит к плохой воспроизводимости ГКР-спектров. В то же время процесс агрегации также является предпосылкой для возникновения большого усиления КР. Основным критерием для получения ГКР-активности является агрегация золей металлов, приводящая или к фрактальной агрегации или к нитевидным структурам. В течение последних нескольких лет особое внимание уделяется формированию композитных частиц (биметаллических частиц), которые объединяют в себе свойства золотых и серебряных коллоидных частиц, включая металлические наночастицы ядро-оболочка. Такие наночастицы позволяют настраивать плазмонный резонанс и предлагают подходящие свойства для использования их как ГКР-субстраты [40]. Также для ГКР-спектроскопии используют не только системы «металл – металл», но и «металл – полупроводник», «металл – диэлектрик» [41, 42].

Планарные металлические структуры (рисунок 20) – очень распространенный тип ГКР-активных субстратов. Простейший способ получить планарный ГКР-субстрат – это высушить коллоидный раствор на поверхности твердой подложки (стекло, кремниевая пластина). Нанесение коллоидного раствора на поверхность подложки может быть проведено различными способами – от нанесения капли до окунания подложки в коллоидный раствор с контролируемой скоростью. К сожалению, такие методы не позволяют хорошо контролировать получаемую структуру и расположение частиц, в том числе их плазмонные свойства. Однако это можно рассмотреть и как их преимущество, так как в таких условиях формируются все возможные структуры для возникновения плазмонного резонанса [29, 43]. Другим популярным методом получения планарных ГКР-активных субстратов является формирование шероховатых металлических поверхностей химическими или физическими методами. К таким методам относятся химическое и электрохимическое осаждение, метод термоллиза, метод ионной бомбардировки, огрубление серебряной фольги азотной кислотой [44].

Благодаря развитию нанотехнологий появилось большое количество принципиально новых техник для изготовления планарных ГКР-активных суб-

стратов. Приемы нанотехнологии могут решить две основные проблемы в развитии метода ГКР для аналитических применений. Одной из них является создание упорядоченной структуры с контролируруемыми размерами шероховатостей, которые обеспечивали бы экстремально большой фактор усиления. Другой проблемой является обеспечение воспроизводимости параметров таких субстратов. Комбинируя различные методы нанотехнологий возможно приблизиться к решению этих проблем.



а – массив наносфер, покрытых серебром;
б – массив наностолбиков, полученный с использованием субмикронной литографии и плазменного травления; в – наносферы, покрытые серебром

Рисунок 20 – Примеры планарных ГКР-активных субстратов [35]

Одним из распространенных способов получения ГКР-активных субстратов является наносферная литография (рисунок 21). Этот метод основан на самоорганизации слоев наносфер на твердой подложке с последующим осаждением на них из газовой фазы металлов, таких как серебро или золото. После чего маска из наносфер удаляется. Так как металл осаждается в пространстве между сферами, то после удаления сфер образуется периодическая наноструктура из металлических треугольников и шестигранников (зависит от количества слоев наносфер). В статье [45] показано, что подобные наноструктуры могут обеспечивать фактор усиления вплоть до 10^8 . Кроме того, и сами наносферы, покрытые слоем металла, также могут быть использованы как ГКР-активные субстраты [46].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ по формированию ГКР-активных субстратов, где используется наноструктурирован-

ная поверхность подложки, на которую осаждается металл. Основная причина интереса связана в первую очередь с тем, что таким методом можно получить большое количество относительно недорогих ГКР-подложек.

В качестве наноструктурированной поверхности могут выступать такие материалы, как пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [47], ПК [48], пористый оксид титана [49], наностолбики ZnO [50].

Так, например, в статье [51] использование нанопористого оксида алюминия, декорированного наночастицами серебра, позволило получить ГКР-активный субстрат с хорошей воспроизводимостью сигнала по поверхности. В работе [52] ПАОА использовали для формирования серебряных наностолбиков различного диаметра. Сформированные таким образом столбики имели диаметр от 35 до 110 нм. Для наностолбиков диаметром 95 нм был достигнут фактор усиления, равный $2,4 \cdot 10^6$.

Некоторые исследования направлены на получение возобновляемых ГКР-активных субстратов. Например, в работе [53] авторы использовали массив нанотрубок TiO_2 , которые были покрыты серебром с помощью техники вакуумно-плазменного напыления. Основная идея состояла в том, что благодаря фотокаталитическим свойствам пористого оксида титана, исследуемое вещество (аналит) после измерения спектров разрушается под действием УФ-излучения, что, возможно, позволит использовать такой ГКР-субстрат повторно. Однако использование такой основы может привести к разрушению аналита во время измерения, что не позволит получить качественный спектр.

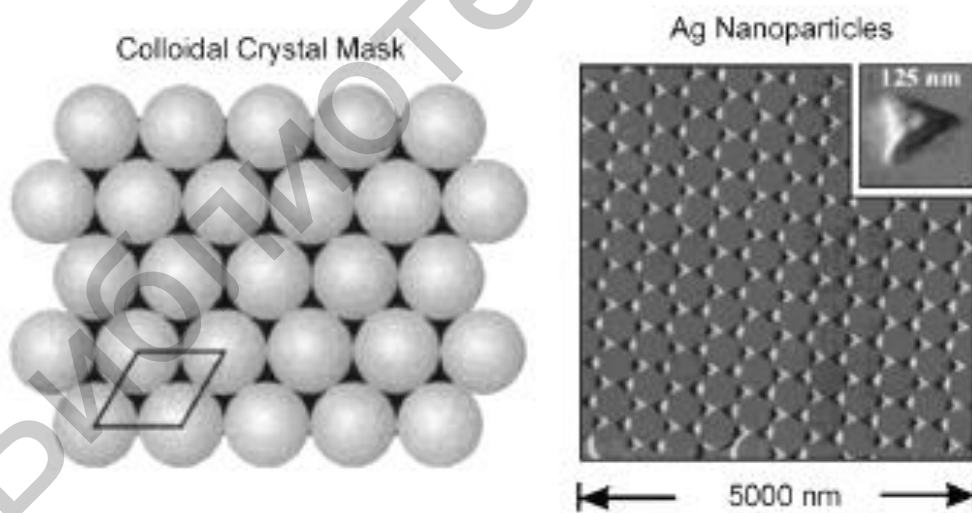


Рисунок 21 – Приготовление массива наночастиц методами наносферной литографии с последующим формированием металлической пленки на поверхности наносфер

Существует также проблема, связанная с рэлеевским рассеянием. Она проявляется при попытке детектирования полос КР, расположенных на ма-

лых волновых числах, или при попытке захвата неупруго рассеянных фотонов через сложный анализ (например, биологический). Способность различать малые волновые числа полностью зависит от технологии фильтрации возбуждающего излучения, используемой оборудованием для устранения этого излучения из спектра.

Следующим препятствием при использовании ГКР-спектроскопии является обнаружение молекул в сложных биологических жидкостях, так как КР может происходить от всех молекул во всех направлениях, внося значительный фоновый сигнал.

Стоит также отметить, что расположение ППР для Ag-субстратов в УФ-области длин волн ограничивает исследование некоторых биологических веществ. Это связано с взаимодействием внешнего излучения и биологических веществ, которое может приводить к разрушению последних.

4.2 Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия, или спектроскопия комбинационного рассеяния – это вид спектроскопии, при которой исследуются спектры неупругого рассеяния света (рамановского рассеяния).

Для реализации рамановской спектроскопии образец исследуемого вещества облучается монохроматическим светом с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается, проходя через него или отражаясь от его поверхности. Полученные отраженные (рассеянные) лучи при помощи оптической системы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001 % от интенсивности отраженного света) рамановские лучи от существенно более интенсивных (99,999 %) рэлеевских лучей, имеющих длину волны, соответствующую длине волны падающего излучения, что облегчает их фильтрацию узкополосными оптическими фильтрами. Для выделения рамановского рассеянного света, как правило, используются краевые или полосовые интерференционные фильтры, а также брэгговские фильтры. Краевые фильтры не пропускают свет с длиной волны, равной длине волны источника излучения, а также свет из более коротковолнового или более длинноволнового спектра. То есть они не позволяют одновременно наблюдать стоксовские и антистоксовские линии в спектре рамановского рассеяния. Этому ограничения лишены полосовые и брэгговские фильтры. Отделенные рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует частоту их колебаний.

Для реализации рамановской спектроскопии используется специальное оборудование – рамановские спектрографы. Данные приборы включают следующие основные компоненты:

- источник монохроматического излучения (лазер);
- система освещения образца и фокусировки лучей;
- узкополосный светофильтр;
- система детектирования и компьютерного контроля.

Рассмотрим более подробно принцип работы рамановского спектрографа на примере 3D-сканирующего лазерного рамановского микроскопа SOL Instruments Confotec NR500. Данный прибор предназначен для измерения рамановских спектров в точке, а также записи 2D- и 3D-изображений различных микрообъектов с пространственным XY разрешением $\sim 0,5$ мкм (при длине волны лазера 473 нм, 633 нм; объективе 100x с числовой апертурой $NA = 0,95$) при сканировании сфокусированного лазерного излучения по поверхности объекта. В качестве контрастного механизма изображения используется излучение отклика образца различной природы на воздействие лазерного возбуждающего излучения: комбинационное рассеяние (рамановское излучение) или люминесценция.

Упрощенная блок-схема микроскопа приведена на рисунке 22.

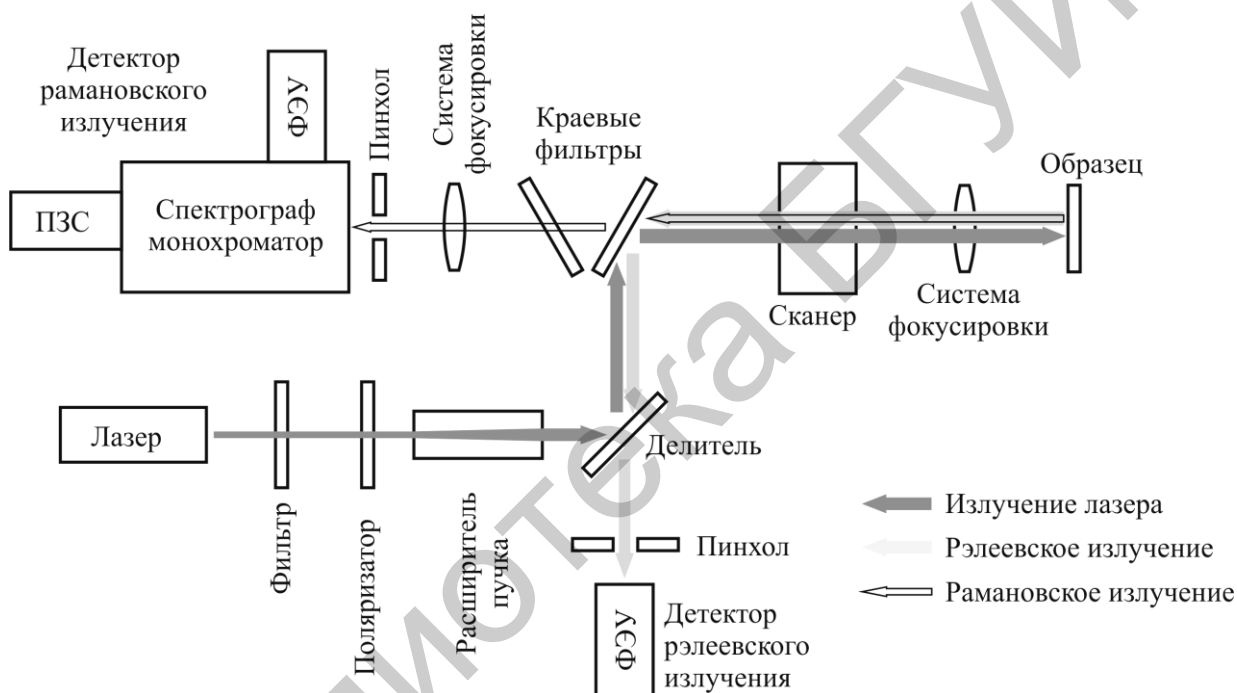


Рисунок 22 – Блок-схема 3D-сканирующего лазерного рамановского микроскопа SOL Instruments Confotec NR500

В качестве источника монохроматического излучения выступает один из трех лазеров: газовый гелий-неоновый с длиной волны излучения в красном диапазоне электромагнитного спектра 633 нм или один из твердотельных полупроводниковых лазеров – синий с длиной волны 473 нм – и лазер ближнего инфракрасного диапазона с длиной волны 785 нм. Для коммутации лазерного излучения и направления пучка от каждого лазера вдоль оптической оси микроскопа используется система зеркал (на рисунке 22 не показана). Оптическая схема прибора содержит набор светофильтров и других оптических элементов, каждый из которых рассчитан на определенную длину волны лазерного излучения. Эти элементы расположены на держателях револьверного типа, которые автоматически перестраиваются под каждый используемый лазер.

Лазерное излучение, выходящее из блока оптической коммутации, проходит через фильтр, соответствующий длине волны используемого лазера, для устранения побочных гармоник. Затем проходит через поляризатор и расширитель пучка. Расширитель пучка в рамановском микроскопе служит для согласования ширины пучка лазерного излучения с оптической системой оптического микроскопа. Затем свет лазерного излучения отражается от делителя и от краевого фильтра, также выполняющего роль делительной пластинки, и попадает в систему сканирования.

Система сканирования включает два гальванических зеркала, которые служат для микроперемещения пятна лазерного излучения по поверхности исследуемого образца по двум координатам. Образец размещается на предметном столике оптического микроскопа. Лазерное излучение фокусируется на его поверхности при помощи системы фокусировки, включающей объективы оптического микроскопа. Микроскоп содержит два объектива с различным увеличением: 40х и 100х. Для более точной фокусировки объектив с увеличением 100х размещен на прецизионном пьезоэлектрическом микроперемещателе. Наличие этого перемещателя позволяет использовать данный микроскоп не только как рамановский, но и для построения трехмерных изображений на основе рэлеевского сигнала.

Свет лазерного излучения падает и отражается от поверхности образца перпендикулярно (угол падения 90°). Отраженный от образца свет, содержащий рэлеевскую компоненту, частота которой совпадает с длиной волны падающего света, и рамановскую компоненту, соответствующую спектру комбинационного рассеяния света, проходит в обратном направлении через оптическую систему микроскопа, систему гальванических зеркал сканера и попадает на краевой фильтр. Краевой фильтр пропускает рамановское излучение, которое далее проходит через систему фокусировки, прецизионную диафрагму, называемую конфокальным отверстием или пинхолом (от англ. *pinhole*), и попадает в спектрограф-монохроматор. Дифракционная решетка, расположенная внутри спектрографа-монохроматора, разлагает свет рамановского излучения в спектр, который затем может фиксироваться одним из двух детекторов: фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) или кремниевой матрицей с зарядовой связью (ПЗС), охлаждаемой элементом Пельтье. ПЗС-матрица позволяет одновременно измерять спектр излучения в некотором спектральном диапазоне, ширина которого определяется типом используемой дифракционной решетки. Это удобно, так как позволяет сразу получить полный спектр рамановского излучения, что особенно важно, если исследуемый образец под воздействием интенсивного лазерного излучения может менять свои свойства. Охлаждение матрицы позволяет уменьшить тепловой шум самой ПЗС-матрицы и детектировать сигналы меньшей интенсивности.

Отраженное от краевого фильтра рэлеевское излучение проходит через делитель, который при прохождении света в обратном направлении пропускает его насквозь, далее через пинхол и попадает в детектор рэлеевского излучения – фотоэлектронный умножитель. Использование дополнительного детектора для рэлеев-

ского излучения позволяет получить оптическое изображение поверхности исследуемого образца для выбора так называемых «точек интереса» для последующего анализа рамановского излучения в этих точках и трехмерные изображения объектов.

Обработка сигналов от детекторов излучения и общее управление узлами и системами рамановского микроскопа осуществляется при помощи программного обеспечения на персональном компьютере.

4.3 Материалы

1. Образцы ГКР-активных субстратов на основе кремниевых пластин.
2. Раствор соляной кислоты ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 9$, в объемном соотношении).
3. Фильтровальная бумага.
4. Дистиллированная вода.
5. Химическая посуда.
6. Водный раствор органического красителя родамина 6Ж (концентрация 10^{-4} – 10^{-6} М).

4.4 Оборудование

1. Технологическая комната с вытяжными лабораторными шкафами.
2. Дозатор переменного объема автоклавируемый 1–20 мкл (одноканальный).
3. Магнитная мешалка C-MAG HS 7 с возможностью подогрева рабочей зоны до $500\text{ }^\circ\text{C}$.
4. 3D-сканирующий лазерный рамановский микроскоп SOL Instruments Confotec NR500, оснащенный лазерами с длиной волны 473, 633 и 785 нм.

4.5 Порядок выполнения работы

1. Провести очистку ГКР-активного субстрата в растворе соляной кислоты.
2. Нанести на поверхность ГКР-активного субстрата 20 мкл раствора родамина 6Ж.
3. Разместить ГКР-активные субстраты на поверхности рабочей зоны магнитной мешалки и установить ее в режим подогрева до $30\text{ }^\circ\text{C}$ на 10 мин.
4. Ознакомиться с конструкцией 3D-сканирующего лазерного рамановского микроскопа (под руководством преподавателя).
5. Ознакомиться с программным обеспечением 3D-сканирующего лазерного рамановского микроскопа. Научиться проводить операции Fast Mapping и Spectra registration.
6. Провести измерения рамановского (комбинационного рассеяния) спектра образца пластины монокристаллического кремния с использованием лазера с длиной волны 473 нм.

7. Провести регистрацию ГКР-спектра родамина 6Ж, нанесенного на ГКР-субстрат.

8. Подготовить отчет о выполнении лабораторной работы.

4.6 Содержание отчета

1. Аннотация.

2. Введение.

3. Методическая часть:

- материалы;

- оборудование;

- методика очистки ГКР-активного субстрата и нанесения раствора органического красителя;

- описание хода выполнения операций Fast Mapping и Spectra Registration.

4. Теоретическая часть:

- краткое описание ГКР-активных субстратов (тип кремниевой пластины, толщина пористого кремния, время осаждения серебра, состав раствора для осаждения серебра) – указываются данные, использованные в лабораторной работе №3;

- сведения о спектроскопии КР и ГКР, о ГКР-активных субстратах;

- строение молекулы родамина 6Ж, спектр комбинационного рассеяния родамина 6Ж без усиления (найти самостоятельно, используя дополнительную литературу).

5. Результаты исследований в виде фотографий экспериментальных образцов и оборудования. Фотография поверхности образца, полученная при Fast Mapping. ГКР-спектры родамина 6Ж.

6. Заключение.

7. Список использованных источников.

4.7 Контрольные вопросы

1. Что такое КР?

2. Что такое эффект ГКР? При каких условиях он возникает?

3. Что такое плазмонный резонанс?

4. Назовите виды ГКР-активных субстратов.

Список использованных источников

1. Гольдаде, В. Физика конденсированного состояния / В. Гольдаде, Л. Пинчук. – Минск : Белорусская наука, 2009. – 657 с.

2. Ландсберг, Г. С. Оптика / Г. С. Ландсберг. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.

3. Fleischmann, M. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode / M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 26. – P. 163–166.

4. Jeanmaire, D. L. Surface Raman spectroelectrochemistry. 1. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode / D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – Vol. 84. – P. 1–20.

5. Albrecht, M. G. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode / M. G. Albrecht, J. A. Creighton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99. – P. 5215–5217.

6. Shalaev, V. M. Electromagnetic properties of small-particle composites / V. M. Shalaev // *Phys. Rep.: Rev. Sect. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 272. – P. 61–137.

7. Endriz, J. G. Surface waves and grating tuned photocathodes / J. G. Endriz // *Appl. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 25. – P. 261–262.

8. Lambe, J. Light emission from inelastic electron tunneling / J. Lambe, S.L. McCarthy // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Vol. 37. – P. 923–925.

9. Wood, R. W. Optical properties of homogeneous and granular films of sodium and potassium / R. W. Wood // *Philos. Mag.* – 1919. – Vol. 38. – P. 98–112.

10. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy / M. Moskovits // *Rev. Mod. Phys.* – 1985. – Vol. 57. – P. 783–826.

11. Емельянов, В. И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла / В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев // *Успехи физических наук.* – 1981. – Т. 135, вып. 2. – С. 345–361.

12. Набиев, И. Р. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул / И. Р. Набиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов // *Успехи физических наук.* – 1988. – Т. 154, вып. 3. – С. 459–496.

13. Хлебцов, Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом / Н. Г. Хлебцов // *Квантовая электроника.* – 2008. – Т. 38, №6. – С. 504–529.

14. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver / M. Kerker [et al.] // *Appl. Opt.* – 1980. – Vol. 19. – P. 3253–3255.

15. Electromagnetic Contributions to Single Molecule Sensitivity in Surface-Enhanced Raman Scattering / H. X. Xu [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62. – P. 4318–4324.

16. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A review of applications / G. McNay [et al.] // *Appl. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 65. – P. 825–837.

17. Natan, M. J. Concluding remarks Surface Enhanced Raman Scattering / M. J. Natan // *Faraday Discuss.* – 2006. – Vol. 132. – P.321–328.

18. Campion, A. On the mechanism of chemical enhancement in Surface-Enhanced Raman Scattering / A. Campion [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 11807–11808.

19. Doering, W. E. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: examining the roles of surface active sites and chemical enhancement / W. E. Doering, N. Shuming // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – P. 311–317.
20. Chemical enhancement effects in SERS spectra: a quantum chemical study of pyridine interacting with copper, silver, gold and platinum metals / D.-Y. Wu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 4195–4204.
21. Zhao, L. Pyridine–Ag₂₀ cluster: A model system for studying Surface-Enhanced Raman Scattering / L. Zhao, L. Jensen, G. Schatz // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 2911–2919.
22. Otto, A. Surface-Enhanced Raman Scattering: “Classical” and “Chemical” origins / A. Otto // *In Light scattering in solids IV: Electronic scattering, spin effects, SERS and morphic effects* / M. Cardona, G. Guntherodt (Eds.). – Berlin : Springer, 1984. – P. 289–418.
23. Gaponenko, S. V. Possible rationale for ultimate enhancement factor in single molecule Raman spectroscopy / S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 477. – P. 411–414.
24. Moskovits, M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals / M. Moskovits // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 69. – P. 4159–4161.
25. Fan, M. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry / M. Fan, G. Andrade, A. Brolo // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – P. 7–25.
26. Shekhar Sharma, H. S. Fabrication of SERS substrate for the detection of rhodamine 6G, glyphosate, melamine and salicylic acid / H. S. Shekhar Sharma, E. Carmichael, D. MacCall // *Vib. Spectrosc.* – 2016. – Vol. 83. – P. 159–169.
27. Rodriguez-Lorenzo, L. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) nanoparticle sensors for biochemical and environmental sensing / L. Rodriguez-Lorenzo // *Nanosensors for chemical and biological applications.* – 2014. – Chapter 8.
28. Rajkumar, K. One Step ‘Dip’ and ‘Use’ Ag nanostructured thin films for ultrahigh sensitive SERS Detection / K. Rajkumar // *Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl.* – Vol. 68. – P. 831–836.
29. Le Ru, E. Principles of surface enhanced Raman spectroscopy / E. Le Ru, P. Etchegoin. – Elsevier, 2008. – 663 p.
30. Wang, A. In Situ identification of intermediates of Benzyl Chloride Reduction at a silver electrode by SERS coupled with DFT calculations / A. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 9534–9536.
31. Jeanmaire, D. L. Surface Raman spectroelectrochemistry. 1. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic-Amines adsorbed on anodized silver electrode / D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – Vol. 84. – P. 1–20.
32. Chase, B. A Study of the wavelength and potential dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Cu, Ag, and Au Electrodes / B. Chase, B. Parkinson // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – P. 7810–7813.
33. Krajczewski, J. Light-induced transformation of citrate-stabilized silver nanoparticles: Photochemical method of increase of SERS activity of silver colloids /

J. Krajczewski, V. Joubert, A. Kudelski // *Colloids Surf., A*. – 2014. – Vol. 456. – P. 41–48.

34. Guo, H. Analysis of silver nanoparticles in antimicrobial products using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) / H. Guo [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 49. – P. 4317–4324.

35. Von-Dinh, T. Plasmonic nanoprobes for SERS biosensing and bioimaging / T. Von-Dinh, H.-N. Wang, J. Scaffidi // *J. Biophoton.* – 2010. – Vol. 3. – P. 89–102.

36. Игнатов, И. Методы получения мелкодисперстных наночастиц коллоидного серебра / И. Игнатов, О. В. Мосин // Интернет-журнал «Науковедение». – 2014. – Вып. 3.

37. Vinod, M. Au, Ag and Au: Ag colloidal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation as SERS substrates / M. Vinod, K. G. Gopchandran // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* – 2014. – Vol. 24. – P. 569–578.

38. Макаров, Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г. Н. Макаров // *Успехи физических наук*. – 2013. – Т. 183. – №7. – С. 673–718.

39. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера. – 2005. – 336 с.

40. Fang, J. Aggregation and surface-enhanced Raman activity study of dye-coated mixed silver–gold colloids / J. Fang [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2004. – Vol. 35. – P. 914–920.

41. Zhao, K. ZnO/Ag porous nanosheets used as substrate for surface-enhanced Raman scattering to detect organic pollutant / K. Zhao, J. Lin, L. Guo // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 53524–53528.

42. Al-Ogaidi, I. A gold@silica core–shell nanoparticle-based surface-enhanced Raman scattering biosensor for label-free glucose detection / I. Al-Ogaidi // *Anal. Chim. Acta.* – 2014. – Vol. 811. – P. 76–80.

43. Temperinia Size-dependent SERS enhancement of colloidal silver nanoplates: the case of 2-amino-5-nitropyridine / A. C. Sant'Ana [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – Vol. 40. – P. 183–190.

44. Surface-enhanced Raman scattering study of the surface coordination of porphyrins adsorbed on silver // Z. Tai [et al.] // *J. Mat. Chem.* – 1993. – Vol. 3. – P. 417–420.

45. Haynes, C. L. Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy / C. L. Haynes, R. P. Van Duyne // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – Vol. 107. – P. 7426–7433.

46. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry / M. Fan [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 693. – P. 7–25.

47. SERS enhancement dependence on the diameter and aspect ratio of silver-nanowire array fabricated by anodic aluminium oxide template / Y. Du [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 255. – P. 1901–1905.

48. Silver nanoparticles deposited on porous silicon as a surface-enhanced raman scattering (SERS) active substrate / L. Zeiri [et al.] // *Applied. Spectr.* – 2012. – Vol. 66. – P. 294–299
49. Raman investigations of SERS activity of Ag nanoclusters on a TiO₂-nanotubes/Ti Substrate / A. Roguska [et al.] // *Vib. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 55. – P. 38–43.
50. A white-emitting ZnO–Au nanocomposite and its SERS applications / L. Sun [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258 – P. 7813–7819.
51. Surface modification of nanoporous alumina layers by deposition of Ag nanoparticles. Effect of alumina pore diameter on the morphology of silver deposit and its influence on SERS activity / M. Pisarek [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 357. – P. 1736–1742.
52. SERS enhancement dependence on the diameter and aspect ratio of silver-nanowire array fabricated by anodic aluminium oxide template / Y. Du [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 255. – P. 1901–1905.
53. Wang, A. Review of recent progress of plasmonic materials and nanostructures for Surface-Enhanced Raman Scattering / A. Wang, X. Kong // *Materials.* – 2015. – Vol. 8. – P. 3024–3052.

Библиотека БГУИР

Учебное издание

Бондаренко Анна Витальевна
Чубенко Евгений Борисович

**ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

ПОСОБИЕ

Редактор *М. А. Зайцева*
Корректор *Е. Н. Батурчик*
Компьютерная правка, оригинал-макет *О. И. Толкач*

Подписано в печать 29.04.2019. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 3,95. Уч.-изд. л. 4,0. Тираж 80 экз. Заказ 36.

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.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск