

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Объект авторского права

УДК 539.21, 546.55.59, 621.382.032.27

БОНДАРЕНКО
Анна Витальевна

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ВКЛЮЧАЮЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА,
ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)

Минск 2023

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный консультант

Борисенко Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры микро- и наноэлектроники, научный руководитель Центра наноэлектроники и новых материалов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты:

Чижик Сергей Антонович, доктор технических наук, Первый заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, академик Национальной академии наук Беларуси

Бойко Андрей Андреевич, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого»

Насонова Наталья Викторовна, доктор технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской лаборатории Научно-внедренческого частного унитарного предприятия «НИИВТЭК»

Оппонирующая организация

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится «22» июня 2023 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6 (1 учебный корпус), ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail dissovet@bsuir.by.

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

Автореферат разослан «19» мая 2023 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
доктор физико-математических наук, доцент

С. К. Лазарук

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития науки все более востребованными становятся результаты междисциплинарных исследований фундаментального и прикладного характера, позволяющие разрабатывать наноматериалы с уникальными свойствами и устройства на их основе для решения актуальных задач электроники и фотоники. В частности, пристальное внимание уделяется установлению закономерностей формирования и изучению свойств наноструктур меди, серебра и золота. Указанные элементы входят в тройку металлов, обладающих наименьшим удельным сопротивлением, и поэтому востребованы для создания электропроводящих межэлементных соединений в микроэлектромеханических системах (МЭМС) и электродов в приборах медицинской электроники с целью их миниатюризации. Кроме того, наноструктуры именно меди, серебра и золота характеризуются рядом свойств, нетипичных для низкоразмерных объектов из других металлов, включая способность проявлять поверхностный плазмонный резонанс (ППР) в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах электромагнитного спектра. В качестве примеров эксплуатации явления ППР можно привести чувствительные элементы фотонных сенсоров, функционирующих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, и материалы для светостимулированной деактивации патогенов, которая основана на физических явлениях, возникающих при взаимодействии фотонов с частицами металлов субмикронных размеров.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние годы в разработке технологий изготовления и методов анализа металлсодержащих нанообъектов, внедрение наноструктур меди, серебра и золота в широкую практику ограничивает в первую очередь отсутствие надежных и доступных способов их формирования, гарантирующих долгосрочную стабильность различных параметров полученных наноматериалов. Необходимо также отметить, что в случае осаждения металлов на планарные участки подложек из монокристаллического кремния (*c*-Si), остающегося одним из основных материалов микроэлектроники, фотоники и МЭМС, помимо деградации свойств покрытий из наноструктур серьезную проблему создает их плохо контролируемая адгезионная прочность.

В качестве инструмента для решения указанных проблем могут быть использованы формообразующие подложки из частиц и/или слоев пористого кремния (ПК), на поверхность которых осаждаются наноструктуры металлов. Предполагается, что возможность управления геометрией пор и поверхностными свойствами элементов кремниевого скелета ПК путем варьирования условий его формирования позволит задавать морфологию формируемых наноструктур из металлов, а также обеспечит долговременную стабильность их параметров. С другой стороны, предварительно вытравленный на планарной поверхности кремниевых пластин тонкий слой ПК будет способствовать усилению адгезионной прочности формируемых

на нем наноструктурированных покрытий из металлов. Установление закономерностей формирования и анализ свойств наноструктур меди, серебра и золота на поверхности ПК с различной морфологией в перспективе может не только расширить известные возможности покрытий из металлов, но и разработать новые функциональные материалы на их основе путем трансляции полученных знаний в области, требующие применения альтернативных подложек, обладающих подобными ПК геометрией элементов поверхности и физико-химическими свойствами. В связи с этим проведение комплексных исследований по данному направлению представляет собой важную научно-практическую задачу, которая определяет актуальность темы диссертации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности в Республике Беларусь на 2021 – 2025 гг. п. 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика; композиционные и многофункциональные материалы; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика», утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 156 от 7 мая 2020 г. Диссертация включает в себя результаты, полученные в ходе проведения научных исследований фундаментального и прикладного характера на кафедре микро- и нанoeлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (БГУИР) в рамках государственных программ научных исследований (ГПНИ) Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» (подпрограмма «Фотоника и ее применение», задание № 1.8 «Физико-химические процессы в биомолекулярных системах, плазмонных и композитных структурах, происходящие при внешнем световом воздействии», подзадание «Биодеградируемые пористые частицы, демонстрирующие люминесцентные и плазмонные свойства, для визуализации и анализа клеточных структур», № ГР 20212122; подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника», задание № 3.9 «Конструктивные и технологические методы создания высоковольтных и СВЧ 2.5D и 3D микросборок», подзадание «Разработка конструктивно-технологических методов изготовления 3D-структур на основе полимерных и керамических подложек со встроенными металлическими проводниками для многоэлементных контактных устройств и многокристальных модулей», № ГР 20212749, 04.01.2021 – 31.12.2025), «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (подпрограмма «Фотоника», задание № 1.4.01 «Оптические методы контроля и диагностики органических и металлоорганических структур природного и искусственного

происхождения для целей медицины и молекулярной биофотоники», подзадание «Разработка, изготовление и исследование ГКР-активных субстратов на основе металлических наноструктур для биомедицинской диагностики», № ГР 20192495, 04.01.2016 – 31.12.2020; задание № 3.5.05 «Разработка и оптимизация технологии создания низкоразмерных структур на кремнии, обеспечивающих оптико-электронную передачу сигналов для производства конкурентоспособных изделий микро- и оптоэлектроники», подзадание «Разработать технологию изготовления интегральных диэлектрических волноводов для оптических межсоединений в 2D и 3D микросборках», № ГР 20192465, 02.01.2019 – 31.12.2020), «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание № 1.61 «Формирование и свойства гибких электродов на основе пористой меди для биомедицинской электропорации», № ГР 20192550, 02.01.2019 – 31.12.2020) и «Электроника и фотоника» (подпрограмма «Фотоника 2015», задание № 2.3.06 «Разработка технологии изготовления ГКР-активных материалов на основе наноструктурированных пленок серебра на пористом кремнии для биомедицинских сенсоров», № ГР 20143438, 03.01.2014 – 31.12.2015); грантов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ) «Формирование и свойства коллоидных квантовых ям и пленок прозрачного полимера для интегральных фотонных датчиков» (конкурс «БРФФИ–НИЦ», № ГР 20220393, 01.02.2022 – 31.12.2023), «Исследование электродинамических процессов в тонкопленочных композитных метаматериалах на основе плазмонных микро- и нанорезонаторов» (конкурс «БРФФИ–РФФИ», № ГР 20181284, 30.05.2018 – 31.03.2020), «Многослойные материалы графен/наноструктурированные пленки металлов/пористый кремний для высокочувствительных сенсоров повышенной стабильности, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света» (конкурс «Наука», № ГР 20163347, 20.05.2016 – 31.03.2018), «Наноструктурированный пористый кремний, изготавливаемый путем переработки кремнийсодержащих растений» (конкурс «БРФФИ–Минообразование-М», № ГР 20143735, 23.05.2014 – 31.03.2016) и «Закономерности формирования плазмонных наноструктур на поверхности пористого кремния» (конкурс «Наука-М», № ГР 20131910, 16.04.2013 – 31.03.2015); проекта Государственного комитета по науке и технологиям (ГКНТ) Республики Беларусь «Новые плазмонные наноматериалы на основе латерально-упорядоченных структур благородных металлов для точного экспресс-анализа высокомолекулярных соединений методом спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света» (конкурс «ГКНТ–Украина», № ГР 20192724, 21.06.2019 – 31.12.2022), а также в Политехнической школе университета штата Аризона (г. Меса, Аризона, США) в рамках гранта Фулбрайта «Новые плазмонные материалы для ультрачувствительного анализа и уничтожения бактерий» (№ PS00284506, 2020 г.), в Римском университете «*La Sapienza*» (г. Рим, Италия) и Национальном исследовательском университете «Московский институт

электронной техники» (НИУ «МИЭТ», г. Зеленоград, г. Москва, Россия) при выполнении работ в рамках Меморандумов о взаимопонимании с БГУИР и на факультете науки и технологий университета «NOVA» (г. Капарика, Португалия) в ходе двух стажировок по программе мобильности Европейского союза «MOST». Ряд результатов был получен в период с 2015 по 2022 гг. при выполнении работ по 17 хозяйственным договорам и контрактам с Институтом физиологии Национальной академии наук Беларуси, Объединенным институтом ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна, Россия), Институтом прикладной и теоретической электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН, г. Москва, Россия), ООО «Биоплазмоника» (г. Москва, Россия), ИП «Панченко» (г. Зеленоград, г. Москва, Россия), ООО «Эмтион» (г. Зеленоград, г. Москва, Россия) и компанией «Nanobionics LLC» (г. Финикс, Аризона, США).

Цель и задачи исследования

Цель работы заключается в установлении закономерностей формирования наноструктур меди, серебра и золота при их осаждении химическим и физическим методами на слои и частицы пористого кремния, а также на альтернативные ему подложки, определении морфологии, адгезионной прочности, оптических и электрических характеристик полученных покрытий и разработке с их использованием новых функциональных материалов для чувствительных элементов фотонных сенсоров, электропроводящих межэлементных соединений в МЭМС, эластичных электродов медицинских приборов и покрытий для светостимулируемого удаления биопленок с поверхности медицинских изделий.

Поставленная цель требует решения следующих задач.

1. Выполнить анализ современного состояния научных исследований по формированию, свойствам и применению пористого кремния и наноструктур меди, серебра и золота в устройствах электроники и фотоники.
2. Разработать методики формирования наноструктур меди, серебра и золота с использованием пористого кремния в качестве подложки и выбрать информативные методики анализа их морфологии, оптических и электрических свойств.
3. Установить закономерности порообразования при химическом и электрохимическом травлении монокристаллического кремния и химическом восстановлении оксида кремния и изучить морфологию полученных слоев и частиц пористого кремния.
4. Установить закономерности формирования наноструктур меди, серебра и золота химическим и физическим осаждением на поверхность пористого кремния и провести анализ морфологии полученных материалов.
5. Выполнить анализ оптических, адгезионных и электрических свойств наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и установить влияние на них типа и морфологии подложки, а также условий осаждения этих металлов.

6. Выбрать альтернативные пористому кремнию подложки, изготовить с их использованием наноструктуры меди, серебра и золота и охарактеризовать полученные материалы.

7. Апробировать сформированные и исследованные наноструктуры меди, серебра и золота в качестве новых функциональных материалов для фотонной сенсорики, МЭМС и изделий медицинского назначения.

Объектом исследования являются наноструктуры меди, серебра и золота, сформированные химическим и физическим методами на поверхности пористого кремния и других подложек, включая полимер *SU-8*, халькогенидные стеклообразные полупроводники, диоксид циркония, бактериологическую целлюлозу, с подобной ему морфологией, а также созданные на их основе новые функциональные материалы для фотонной сенсорики, микроэлектромеханических систем и медицинских изделий.

Предметом исследования являются закономерности формирования химическим и физическим методами наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и на альтернативных ему подложках, свойства, параметры и функциональные возможности полученных материалов.

Научная новизна

Концептуально развито актуальное научное направление в области нанотехнологий и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящее в разработке научных и технологических основ формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и альтернативных ему подложках, которые позволили расширить функциональные возможности покрытий из указанных металлов и синтезировать новые функциональные материалы на их основе. В рамках выполненных работ были получены новые результаты в областях исследований, соответствующих паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники), перечисленные ниже:

1) установлена закономерность, общая для процессов формирования пористого кремния электрохимическим и металлстимулированным химическим травлением монокристаллического кремния, а также магнетермическим восстановлением диоксида кремния, заключающаяся в том, что нанокристаллиты кремния в пористом кремнии при достижении ими размеров от 2 до 10 нм приобретают химическую стойкость по отношению к окислению ионами меди, серебра и золота;

2) разработана методика удаления паразитного слоя с поверхности пористого кремния, полученного электрохимическим травлением сильнолегированного монокристаллического кремния, при помощи его замещения наночастицами меди, отличающаяся от известных подходов селективностью процесса и отсутствием необходимости использования вакуумного оборудования;

3) дифференцированы механизмы восстановления ионов меди, серебра и золота при химическом контактно-обменном осаждении этих металлов

на пористый кремний в зависимости от типа проводимости исходного монокристаллического кремния;

4) установлена взаимосвязь между структурными параметрами элементов из меди, серебра и золота на пористом кремнии, режимами их химического и физического осаждения и типом проводимости исходной подложки, что позволило определить условия изготовления четырех различных морфологических форм наноструктур из указанных металлов, включая массивы «нанополостей», ансамбли из бимодально распределенных по размерам субмикронных частиц, слои из плотно упакованных дендритов и пористые покрытия из металлов толщиной от 200 нм до 10 мкм, наследующие структуру исходного пористого кремния;

5) установлено, что детектирование методом ГКР-спектроскопии единичных молекул как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений на поверхности покрытий из бимодально распределенных по размерам частиц серебра на пористом кремнии обусловлено возбуждением поверхностных плазмонов в частицах первого размерного диапазона (от 60 до 90 нм) и переотражением оптического излучения в «нанополостях» между частицами второго размерного диапазона (от 500 до 750 нм);

6) разработаны покрытия из дендритов серебра на пористом кремнии для визуализации единичных молекул реактива Элмана методом ГКР-спектроскопии;

7) разработана методика формирования пористых пленок из полимера *SU-8* с использованием литографии тиснением и мастер-формы из пористого кремния, которая позволяет снизить стоимость изготовления ГКР-активных подложек на основе массивов «нанополостей», покрытых пленками серебра или золота, обеспечивающих повышение воспроизводимости результатов анализа многокомпонентных жидкостей методом ГКР-спектроскопии по сравнению со случаем использования наночастиц из указанных металлов;

8) установлена зависимость адгезионной прочности на нормальный отрыв слоев наноструктур меди, серебра и золота от пористости нижележащего пористого кремния, что позволило разработать методику управления адгезией функциональных покрытий на их основе к кремниевой подложке;

9) разработаны нанопористые пленки золота со стабильным во времени удельным сопротивлением, формируемые совместным магнетронным распылением мишеней из золота и серебра и последующим вытравливанием серебра, которые при отделении от подложки можно рассматривать в качестве материала эластичных электродов для трансдермальной доставки лекарств методом электропорации, альтернативных быстро окисляющимся пористым мембранам, полученным химическим замещением пористого кремния медью;

10) разработаны покрытия из частиц серебра на зубных коронках из ZrO_2 , которые при воздействии оптического излучения видимого диапазона обеспечивают отслаивание биопленок с их поверхности,

не сопровождающееся нагревом до температур, деструктивно влияющих на окружающие коронку живые ткани.

Положения, выносимые на защиту

1. Электрохимическое и химическое травление монокристаллического кремния во фторсодержащих электролитах и магнетермическое химическое восстановление оксида кремния обуславливают наноструктурирование приповерхностных слоев этих материалов за счет формирования в них полостей с эквивалентным диаметром от 2 до 100 нм и кремниевых нанокристаллитов, которые при достижении ими размеров от 2 до 5 нм характеризуются увеличенной по сравнению с монокристаллическим кремнием энергией атомизации и, как следствие, повышенной коррозионной стойкостью, что позволяет управлять геометрическими параметрами пористых матриц на их основе для создания наноструктур меди, серебра и золота с заданными свойствами.

2. Морфология наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии определяется преимущественно типом носителей заряда в нем при их формировании химическим методом в растворах и геометрическими параметрами элементов кремниевого скелета при физическом осаждении, что в отличие от случая использования планарной поверхности монокристаллического кремния в качестве подложки позволяет создавать не только квазисплошные пленки из металлов, образованные наночастицами с одномодальным распределением по размерам (10 – 140 нм), но и с бимодальным распределением (10 – 60 нм, 60 – 140 нм), плотно упакованные дендриты, а также пористые покрытия из указанных металлов толщиной от 200 нм до 10 мкм, наследующие структуру исходного пористого кремния, которые открывают перспективы разработки функциональных материалов из указанных металлов с улучшенными или новыми свойствами для устройств электроники и фотоники.

3. Покрытия из частиц серебра с размерами, принадлежащими диапазонам от 60 до 90 нм и от 500 до 750 нм, сформированные на слоях пористого кремния толщиной $4,5 \pm 0,5$ мкм и пористостью 72 ± 3 %, способствуют усилению сигнала комбинационного рассеяния света от химических соединений, адсорбированных на их поверхности, не только за счет локализованного поверхностного плазмонного резонанса в металлических структурах, но и благодаря переотражению оптического излучения между ними, обеспечивая детектирование и анализ состава объектов с молекулярной массой от 0,5 до 80 кДа в концентрациях, соответствующих единичным молекулам, методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, что невозможно при использовании аналогов на основе исключительно наночастиц серебра.

4. Лазерное зондирование дендритов серебра с ветвями толщиной от 10 до 150 нм и длиной от 0,1 до 2,0 мкм, сформированных на пористом кремнии, сопровождается усилением в $1,6 \cdot 10^2 - 5,4 \cdot 10^2$ раз напряженности

электрического поля, индуцированного в местах сочленения их структурных элементов благодаря объединенному вкладу от поверхностного плазмонного резонанса на соседних наноструктурах, что при длине волны возбуждающего излучения 473 нм обеспечивает визуализацию единичных молекул реактива Элмана методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света в растворах с концентрацией 10^{-18} М, которая на 2 – 3 порядка ниже предела детектирования, достигаемого при использовании известных твердотельных аналогов.

5. Сплошные пленки серебра или золота толщиной 100 ± 10 нм, конформно покрывающие подложки из пористого кремния, полимера *SU-8* или халькогенидных стеклообразных полупроводников с порами диаметром от 0,5 до 2,0 мкм и глубиной $0,75 \pm 0,25$ мкм, обеспечивают усиление в 2 раза напряженности индуцированного лазерным излучением электрического поля в образованных «нанополостях» благодаря его многократному переотражению, что повышает воспроизводимость результатов анализа методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света находящихся в них многокомпонентных жидких сред.

6. Прочность на нормальный отрыв наноструктурированных покрытий меди, серебра и золота толщиной от 100 до 500 нм, нанесенных методом химического контактно-обменного осаждения этих металлов на промежуточный слой из пористого кремния с порами диаметром менее 100 нм и глубиной $4,5 \pm 0,5$ мкм, увеличивается от $1,0 \pm 0,8$ до $4,0 \pm 0,9$ МПа при изменении пористости нижележащей подложки от 30 ± 3 до 72 ± 3 % благодаря вариации поперечных размеров нанокристаллитов кремниевого скелета в пределах от 10 до 70 нм, что позволяет контролировать адгезию к кремниевой подложке созданных на их основе функциональных материалов для чувствительных элементов фотонных сенсоров и электропроводящих межсоединений.

7. Совместное осаждение золота и серебра методом магнетронного распыления на монокристаллический кремний позволяет создавать покрытие, которое состоит из наночастиц этих металлов размером от 28 ± 9 до 48 ± 10 нм, а после селективного вытравливания серебра становится нанопористым и не изменяет значения своего удельного электрического сопротивления при хранении на воздухе, что при отделении покрытия от подложки актуально для разработки гибких электродов для электропорации, альтернативных быстро окисляющимся пористым мембранам из меди.

8. Покрытия на подложках из диоксида циркония, состоящие из частиц серебра размером от 250 до 450 нм с плотностью упаковки от 4 до 8 мкм⁻², при воздействии оптического излучения с длиной волны 445 нм и плотностью мощности от 3,6 до 7,1 мВт/см² обеспечивают отслаивание биопленок с их поверхности за счет индуцированного светом перехода заряда между частицами серебра и молекулами прилегающего к ним слоя биопленки, которое не сопровождается нежелательным локальным повышением температуры, характерным для используемых в настоящее время покрытий

из наночастиц благородных металлов, антибактериальная фотоактивность которых обусловлена поверхностным плазмонным резонансом.

9. Разработанные функциональные наноструктурированные покрытия из меди, серебра и золота позволяют создавать объемно интегрированные электропроводящие межсоединения элементов в микроэлектромеханических системах; твердотельные сенсоры для анализа единичных молекул и молекулярных ансамблей методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, отличающиеся от аналогов улучшенными воспроизводимостью сигнала, химической стабильностью и пониженной себестоимостью; пористые мембраны, перспективные для применения в качестве электродов для электропорации с увеличенной площадью; а также осуществлять светостимулированное удаление биопленок с поверхности зубных коронок.

Личный вклад соискателя ученой степени

Диссертация является обобщением результатов научных работ, выполненных непосредственно автором, личный вклад которого заключается в определении направления и постановке задач исследования, выборе и разработке методик формирования и изучения свойств пористого кремния, подложек из альтернативных материалов и наноструктур меди, серебра и золота, анализе результатов. Соискатель выполнял основные экспериментальные исследования, планировал и контролировал работы, связанные с теоретическим анализом свойств наноструктур. Интерпретация и характер представления полученных результатов осуществлялись совместно с научным консультантом д. ф.-м. н., профессором В. Е. Борисенко. Анализ структуры и элементного состава образцов методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифрактометрии обратнорассеянных электронов был выполнен автором лично в центре электронной микроскопии университета штата Аризона (г. Темпе, Аризона, США) и совместно с начальником сектора физико-технического анализа государственного центра «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» Д. В. Жигулиным. Фазовый состав наноструктур автор определял лично на факультете науки и технологий университета «NOVA» (г. Капарика, Португалия) и совместно с д. ф.-м. н., ведущим научным сотрудником лаборатории физики магнитных материалов К. И. Янушкевичем в Научно-практическом центре Национальной академии наук (НАН) Беларуси по материаловедению. Исследование адгезионной прочности покрытий из наноструктур металлов и разработку методики формирования электропроводящих межсоединений на их основе автор проводил лично в Политехнической школе университета штата Аризона, а также совместно с зав. НИЛ 4.3 «Материалы и структуры наноэлектроники» НИЧ БГУИР, к. т. н. В. П. Бондаренко и научным сотрудником П. Нензи и доцентом М. Балукани на кафедре информационных технологий, электроники

и телекоммуникаций в университете «*La Sapienza*». Оптические свойства и ГКР-активность наноструктур автор изучал лично и совместно с к. ф.-м. н. Г. М. Арзуманяном в ОИЯИ (г. Дубна, Россия), к. ф.-м. н. С. Н. Тереховым и к. ф.-м. н. А. Ю. Панариным в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (г. Минск, Республика Беларусь), к. ф.-м. н. С. Н. Шашковым в ООО «СОЛ инструменте» (г. Минск, Республика Беларусь) и к. т. н. К. В. Гирель, аспирантами С. А. Завацким и А. А. Бурко в НИЛ 4.8 «Прикладная плазмоника» НИЧ БГУИР, научным сотрудником Института материаловедения Каунасского технологического университета Н. В. Хиневич, доцентом Х. Агуасом и профессором Э. Фортунато на факультете науки и технологий в университете «*NOVA*». Методику удаления биопленок автор разрабатывал совместно с доцентом Б. Азередо и доктором Н. Самандари в Политехнической школе университета штата Аризона. Результаты, принадлежащие соавторам совместных публикаций, в диссертацию не вошли.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты исследований, выполненных в рамках работы над диссертацией, докладывались и обсуждались на более чем 35 научно-технических мероприятиях, включая International conference «Micro-, Nanoelectronics, Nanotechnologies and MEMS», 2015 г., г. Глифада, Греция (приглашенный доклад); 10th International conference «Porous semiconductors – science and technology», 2016 г., г. Таррагона, Испания (устный доклад); 18th International Conference-School «Advanced Materials and Technologies», 2016 г., г. Паланга, Литва (приглашенный доклад); Nanomeeting-2017, 2017 г., г. Минск, Республика Беларусь (приглашенный доклад); International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», 2017 г., г. Черновцы, Украина (устный доклад); 6-я республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2018», 2018 г., г. Минск, Республика Беларусь (устный доклад); 3rd International Caparica Conference «Chromogenic and Emissive Materials», 2018 г., г. Капарика, Португалия (устный доклад); 2019 MRS Spring Meeting, 2019 г., г. Финикс, Аризона, США (2 устных доклада); International Conference «Nanobiophysics», 2019 г., г. Киев, Украина (приглашенный доклад); 6th Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, 2022 г., г. Владивосток, Российская Федерация (устный доклад); All Virtual International Conference «Solid-State Devices and Materials», 27–30 сентября 2020 г. (приглашенный доклад); Virtual EMRS Spring Meeting 2021, 2021 г. (приглашенный доклад); 14th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 2022 г., г. Гент, Бельгия (приглашенный доклад).

Результаты диссертационной работы используются в ОИЯИ и ИТПЭ РАН, что подтверждается приложенными актами. Имеются справки о возможном применении разработанных материалов из Севастопольского

государственного университета (СевГУ, г. Севастополь, Республика Крым), НИУ «МИЭТ» и Института физиологии НАН Беларуси. Результаты исследования были использованы при выполнении 17 контрактов и хозяйственных договоров БГУИР с ОИЯИ, ИТПЭ РАН, ООО «Биоплазмоника» (г. Москва, Россия), ИП «Панченко» (г. Зеленоград, г. Москва, Россия), ООО «Эмтион» (г. Москва, Россия), Институтом физиологии НАН Беларуси и компанией «Nanobionics LLC» (г. Финикс, Аризона, США) в период с 2015 по 2022 г.

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 74 научных работах, в число которых входят 1 монография, 26 статей в научных изданиях в соответствии с п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, 1 глава в книжном издании, 15 статей в сборниках материалов научных конференций, 30 тезисов докладов на конференциях и 1 заявка на патент. Общий объем опубликованных монографии и статей составил 25,2 авторского листа. Оценка научного рейтинга соискателя с использованием наукометрической базы данных SCOPUS (www.scopus.com)¹ показала, что на ее работы, опубликованные в период с 2005 по 2022 г., сделано 470 ссылок, а *h*-фактор составляет 14.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из разделов, включающих в себя термины и определения, список условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 7 глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертационной работы составляет 384 страницы, в которые входят 200 страниц текста, 203 рисунка на 119 страницах, 17 таблиц на 8 страницах и 7 приложений на 13 страницах. Список использованных источников содержит 429 наименований на 44 страницах, включая 74 собственные публикации соискателя ученой степени.

¹ По состоянию на 02.02.2023.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе изложены результаты анализа литературных источников, посвященных работам, связанным с темой диссертации, в которые входит описание этапов развития научных представлений об объектах настоящего исследования, методах их формирования, свойствах и сферах применения. Наиболее емкие разделы главы посвящены материалам, относящимся к семейству ПК и наноструктурам меди, серебра и золота. Рассмотрены перспективные направления их использования, включая разработку технологии переноса слоев для создания электропроводящих межэлементных соединений в МЭМС и эластичных электродов. Определены проблемы, препятствующие интенсификации внедрения указанных наноструктур в сферы, связанные с изготовлением новых устройств электроники и фотоники. Для понимания роли металлизированного ПК в развитии ГКР-спектроскопии представлен сравнительный анализ ГКР-активных подложек на основе различных материалов. Также рассмотрено состояние исследований в области применения наноструктур металлов для стерилизации медицинских имплантов. По завершении главы сформулированы выводы о нерешенных проблемах по теме диссертации и выбраны материалы для изготовления альтернативных пористому кремнию подложек. Сравнение характеристик наноструктур из металлов, формируемых на поверхности различных подложек, было необходимо для экспериментального подтверждения целесообразности развития работ с ПК.

Во второй главе представлено описание примененных в ходе выполнения диссертационного исследования методик очистки и изготовления подложек для осаждения металлов. Детально рассмотрены методики формирования на поверхности подложек наноструктур меди, серебра и золота, а также оборудование для проведения анализа морфологии, адгезионной прочности, оптических и электрических свойств полученных материалов. Для формирования слоев из ПК были использованы методы электрохимического и металлстимулированного химического травления *c*-Si электронного и дырочного типов проводимости. Кроме того, разработаны режимы изготовления многоразовых мастер-форм на основе макроПК с размером пор от 0,5 до 2,0 мкм и формирования с их использованием штампов из полидиметилсилоксана (ПДМС) для литографии тиснением. Синтез частиц ПК осуществляли методом магнетермического химического восстановления биогенного SiO₂, полученного из растений. Для изготовления пористых пленок из халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) использована интерференционная литография, подложек из ZrO₂ – многостадийный отжиг форм из спрессованных порошков из этого оксида, пористых пленок SU-8 – литография тиснением, мембран из бактериологической целлюлозы – прессовка и обезвоживание исходного сырья *Nata de coco*. Для формирования покрытий из металлов использовано химическое осаждение из жидких сред, а также магнетронное распыление.

Закономерности формирования и свойства объектов исследования установлены с использованием измерения поверхностного потенциала образцов, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской (ЭДР) спектроскопии, атомной силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурной дифрактометрии, дифрактометрии обратнорассеянных электронов (ДОРЭ), оптической спектрофотометрии в ультрафиолетовом (УФ), видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, адсорбционного и гравиметрического анализа пористости. Кроме того, применялись методы анализа свойств наноструктур путем измерения их температуры (тепловизионной ИК-камерой при воздействии света), электропроводимости и адгезионной прочности покрытий на нормальный отрыв.

Моделирование электродинамических свойств наноструктур из металлов выполнялось в пакете COMSOL Multiphysics 5.3 (модули AC/DC и Thermodynamics) с использованием метода конечных элементов.

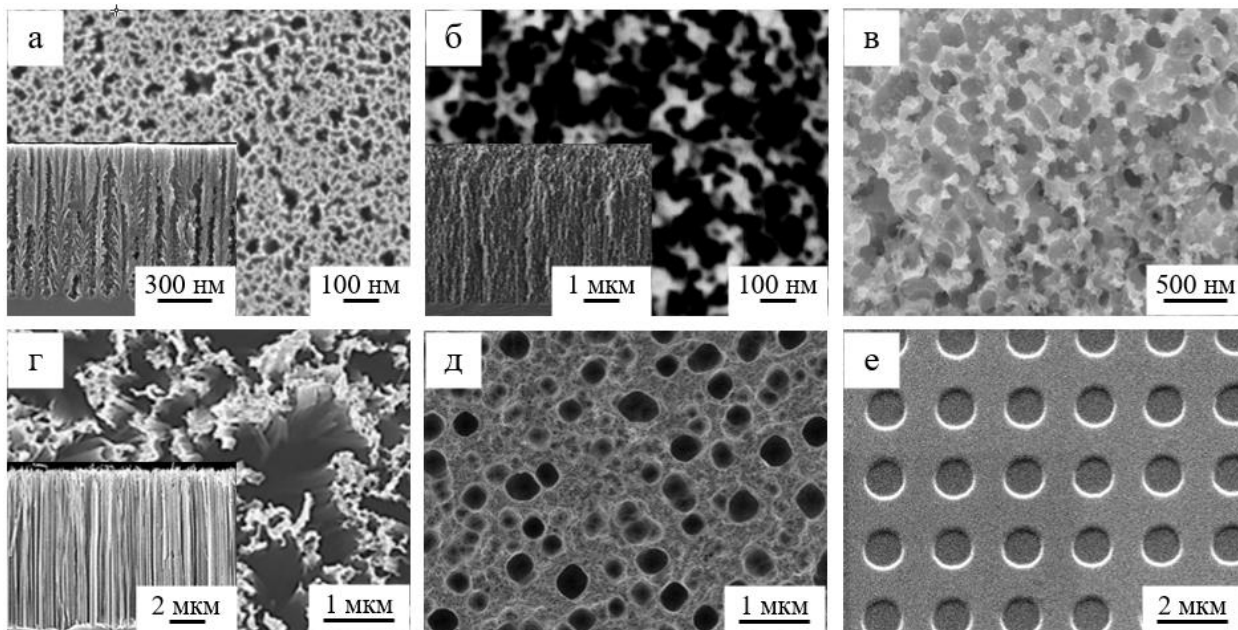
Описаны основные технологические приемы, при помощи которых разработанные наноструктуры были апробированы в качестве чувствительных элементов фотонных сенсоров на основе ГКР-эффекта, электропроводящих межэлементных соединений в МЭМС, эластичных электродов медицинских приборов и покрытий для светостимулируемого удаления биопленок с поверхности стоматологических объектов.

Третья глава содержит результаты исследования особенностей формирования, морфологии и оптических свойств материалов, которые были использованы в качестве подложек для осаждения наноструктур меди, серебра и золота. Описаны различные морфологические формы использованного в качестве подложек ПК (рисунок 1). Приведены их структурные характеристики.

В экспериментах по электрохимическому травлению кремния n^+ -типа проводимости в водно-спиртовых электролитах на основе фтористоводородной кислоты при плотности тока от 60 до 100 мА/см² было установлено, что на поверхности формирующегося в этом случае ПК имеются светлые и темные полосы, обусловленные его различной пористостью (p_1 и p_2), как это можно видеть на рисунке 2, а, б. Вариация пористости характерна исключительно для приповерхностного паразитного слоя толщиной 350 ± 50 нм и связана в первую очередь с неравномерным распределением примесных атомов сурьмы, которое возникает в процессе изготовления сильнолегированного монокристалла кремния по методу Чохральского. При этом паразитный слой образован узкими «горлышками» пор и короткими «замершими» порами (рисунок 2, б, в), что обусловлено перераспределением плотности тока на начальном этапе электрохимического процесса и после его стабилизации, которая приводит к формированию основного слоя с постоянной пористостью (p_3).

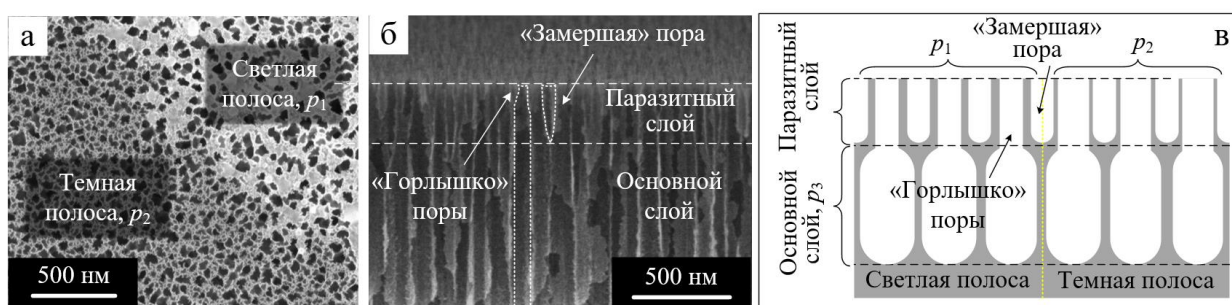
Для оценки перспективности пористых подложек для формирования наноструктур из металлов в качестве альтернативы пористому кремнию

исследованы пленки полимера *SU-8* и ХСП, подложки из ZrO_2 , мембраны из бактериологической целлюлозы. Морфологию их исходной поверхности иллюстрирует рисунок 3. Описаны процедуры их подготовки.



а, б – слои ПК с порами диаметром (D) менее 100 нм на n^+ -Si и p^+ -Si соответственно; в – частица ПК с порами ($D < 100$ нм); г – слои ПК на p^- -Si с порами ($D > 100$ нм) между нанонитями; д, е – слои ПК на p^- -Si с порами ($D > 100$ нм), полученными при использовании маски и без нее соответственно

Рисунок 1 – СЭМ-изображения морфологических форм ПК, использованных в качестве подложек для осаждения меди, серебра и золота

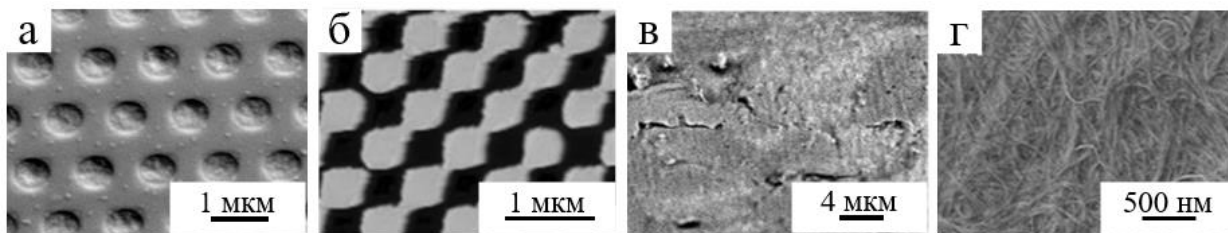


а, б – СЭМ-изображения поверхности и поперечного скола образца ПК соответственно; в – схематическое представление поперечного скола образца ПК
Рисунок 2 – Структура ПК с паразитным слоем

В четвертой главе представлено описание морфологии и закономерностей формирования наноструктур меди, серебра и золота на различных подложках из монокристаллического и пористого кремния, диоксида циркония, ХСП, *SU-8*, бактериологической целлюлозы.

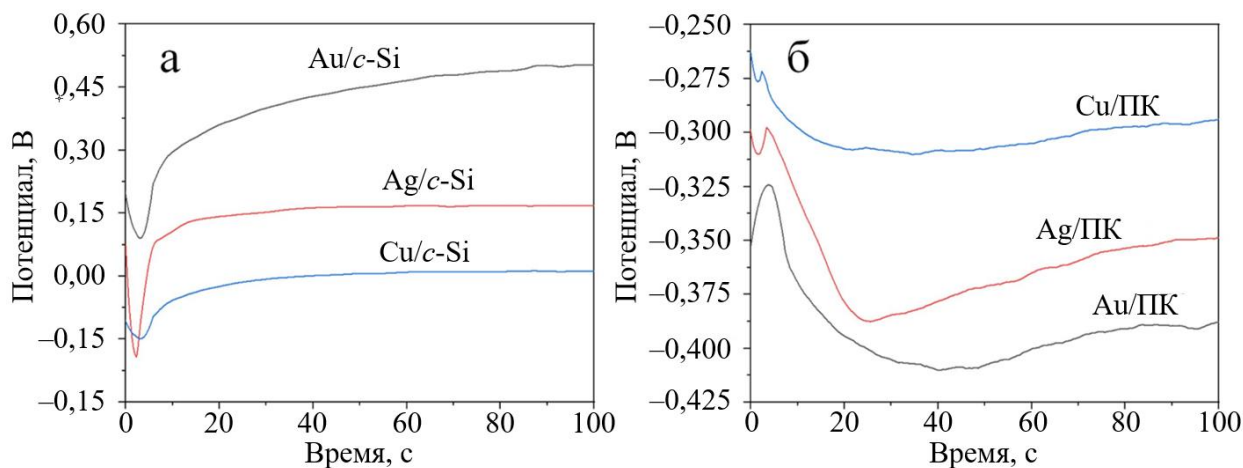
Установлено влияние ПК на кинетику химического контактно-обменного осаждения металлов из жидких сред. Для этого зарегистрирован

поверхностный потенциал подложек из *c*-Si и ПК (на n^+ -Si), погруженных в растворы, содержащие соли соответствующих металлов и фтористоводородную кислоту (HF) (рисунок 4).



а, б – слои, образованные упорядоченными вертикальными каналами пор ($D > 100$ нм) в пленках полимера *SU-8* и ХСП соответственно; в – подложка из ZrO_2 ; г – мембрана из бактериологической целлюлозы

Рисунок 3 – СЭМ-изображения морфологии поверхности альтернативных пористому кремнию материалов, выбранных в качестве подложек для осаждения меди, серебра и золота



а – *c*-Si n^+ -типа; б – ПК с пористостью 72 ± 3 % и толщиной 1 мкм на *c*-Si n^+ -типа
Рисунок 4 – Зависимости поверхностного потенциала образцов *c*-Si и ПК от времени химического контактно-обменного осаждения металлов

Установлено, что использование подложки из ПК приводит к формированию покрытия, поверхность которого заряжена отрицательно в случае любого из использованных металлов. Это не характерно для покрытий, полученных на *c*-Si, имеющих положительный потенциал поверхности. Это связано с тем, что обогащенная структурными дефектами поверхность ПК, где высока плотность оборванных связей, передает отрицательный заряд атомам металлов. Кроме того, в отличие от случая *c*-Si при осаждении металлов на ПК наблюдается стадия незначительного понижения потенциала поверхности (в период времени от 5 до 80 с), предшествующая этапу его стабилизации, которая свидетельствует о формировании квазисплошной пленки из металла.

Методом СЭМ показано, что все металлы осаждаются на поверхность как *c*-Si, так и ПК в виде наночастиц, формирующих в последующем квазисплошные покрытия. Анализ гистограмм распределения наночастиц металлов по размерам, которые представлены на рисунке 5, позволил установить, что на этапе понижения потенциала распределение носит бимодальный характер. На *c*-Si распределение имеет одномодальный характер в любой момент времени осаждения металлов. Это связано с тем, что при формировании квазисплошного покрытия из первичных наночастиц металлов на внешней поверхности ПК в течение первых 5 с происходит их коалесценция, которая более выражена по сравнению со случаем *c*-Si, так как наночастицы имеют меньшую площадь контакта с участками кремния вследствие наличия в нем пор. Высвобождение внешней поверхности ПК в результате этой коалесценции приводит к понижению потенциала и появлению новых мест для зарождения наночастиц металлов, увеличение которых в размерах способствует формированию квазисплошного покрытия и стабилизации потенциала.

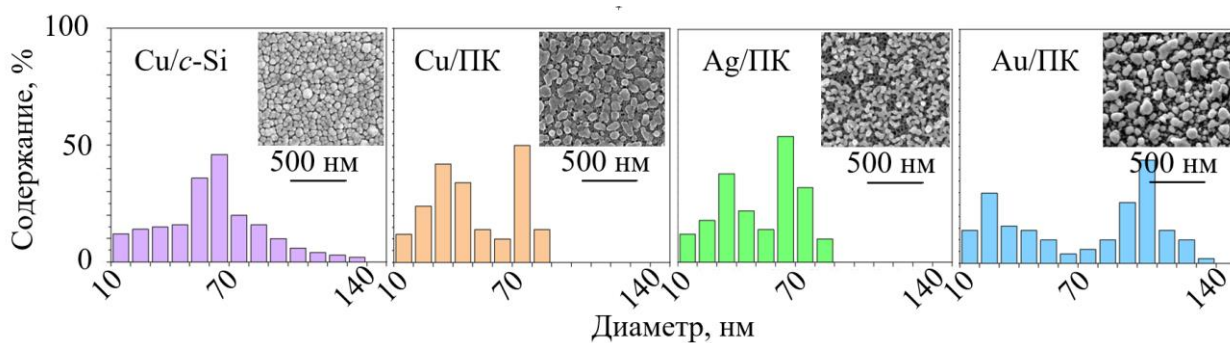


Рисунок 5 – Гистограммы распределения по размерам частиц металлов, сформированных в течение 25 с химического контактно-обменного осаждения на *c*-Si и ПК, и СЭМ-изображения поверхности соответствующих образцов

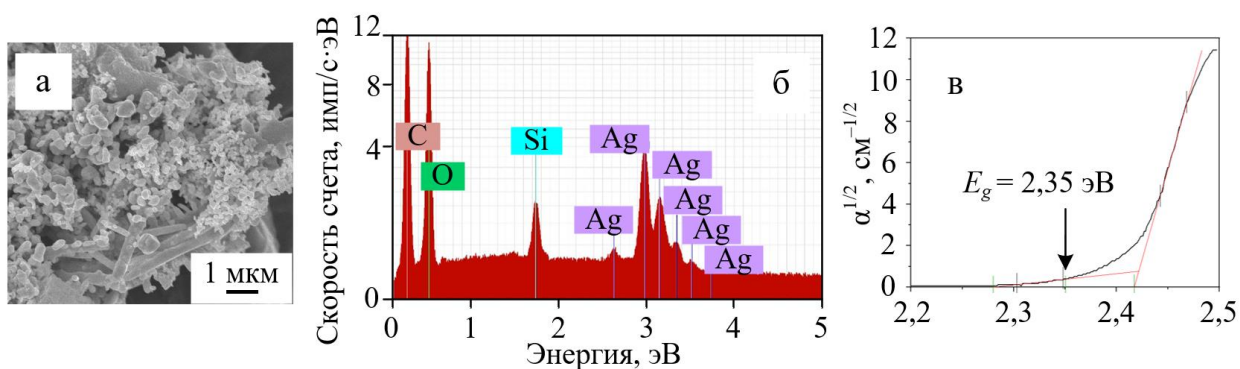
При изучении морфологии внутренней поверхности ПК после осаждения меди, серебра и золота из HF-содержащих растворов было установлено, что при пористости от 55 ± 3 до 72 ± 3 % наночастицы этих металлов образуются на глубине пористого слоя от 350 ± 50 нм. Стенки пор в этом слое, изначально имеющие размеры в поперечном сечении от 10 до 40 нм, подвергаются травлению и утоняются до 2 – 5 нм, после чего происходит травление только внешней поверхности пористого слоя. В случае исходной пористости, при которой стенки пор изначально характеризуются толщиной от 2 до 5 нм (при пористости 85 ± 3 %) травление ПК происходит исключительно в вертикальном направлении. Это связано с теоретически предсказанным ранее увеличением коррозионной стойкости Si кристаллитов при достижении ими нанометровых размеров, вызывающих увеличение запрещенной зоны полупроводников и, как следствие, повышение энергии атомизации.

Для определения влияния HF на морфологию образующихся наноструктур меди, серебра и золота были выполнены эксперименты по формированию покрытий из водных растворов солей соответствующих металлов. Выдержка образцов ПК, сформированных на n^+ -Si, в водных растворах солей металлов проводилась в течение 120 – 180 мин. Обнаружено, что наночастицы металлов не только не проникают в пористый слой в отличие от случая использования HF-содержащих растворов, но и формируют покрытия, в которых наблюдаются чередующиеся светлые и темные полосы, наследующие рисунок паразитного слоя нижележащего ПК за счет неравномерного распределения наночастиц по размерам. Для исключения формирования покрытий из наноструктур металлов, имеющих плохо воспроизводимые структурные параметры, в работе была предложена методика удаления паразитного слоя, возможность разработки которой была обусловлена обнаруженными ранее проникновением наночастиц металлов в паразитный слой при их осаждении из растворов, содержащих HF, и эффектом вертикального травления кремниевых кристаллитов толщиной от 2 до 5 нм. Суть процедуры удаления паразитного слоя заключается в кратковременном погружении (на 5 с) свежеприготовленного образца ПК в раствор 0,025 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HF (46 %) и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, смешанных в соотношении 200:1:8 (об. ч.). Это приводит к формированию наночастиц меди в приповерхностном слое ПК и травлению нанокристаллитов, составляющих стенки его пор. После чего образец погружается на 30 с в водный раствор HNO_3 (3,7 %), что обеспечивает удаление наночастиц меди и паразитного слоя. Выполненный после описанной процедуры СЭМ-анализ поверхности и скола образцов ПК показал, что его внутренняя структура вскрывается с выявлением каналов пор, диаметры которых практически одинаковы и составляют 100 ± 10 нм. Чередования областей с различной пористостью и наличия «замерших» или зауженных пор при этом не наблюдается.

Изучена морфология частиц ПК, изготовленных из биогенного оксида кремния. Установлено, что выдержка этих частиц в растворах солей металлов, содержащих HF, приводит к формированию на их поверхности наноструктур соответствующих металлов, имеющих форму сфер и стержней. На рисунке 6, а, б в качестве примера представлены СЭМ-изображения и ЭДР-спектр частиц ПК, покрытых наноструктурами серебра. Для проверки предположения о коррозионной стойкости нанокристаллитов Si при достижении ими критических размеров на частицах биогенного ПК методом химического контактно-обменного осаждения были сформированы наноструктуры серебра, которые затем были протравлены в разбавленном растворе HCl. Анализ оптических свойств полученного порошка из ПК показал, что составляющие его частицы демонстрируют фотолюминесценцию в красной области спектра (S-полоса), одной из причин которой являются квантово-размерные эффекты. При этом установлено, что нанокристаллиты Si в частицах порошка характеризуются шириной запрещенной зоны $\sim 2,35$ эВ

(рисунок 6, в), при которой происходит увеличение энергии атомизации кремния.

На рисунке 7 представлены СЭМ-изображения наноструктур меди, серебра и золота, полученные химическим контактно-обменным осаждением этих металлов на слои ПК, сформированные на *p*-Si. Общей закономерностью, которая была при этом установлена, является замещение скелета слоя ПК толщиной (*h*) более 2 мкм наночастицами металла в случае меди, сопровождающееся формированием пористого покрытия, наследующего морфологию поверхности исходной подложки. По достижении покрытием толщин 8 – 10 мкм и более происходило его отслаивание в форме пористой мембраны.

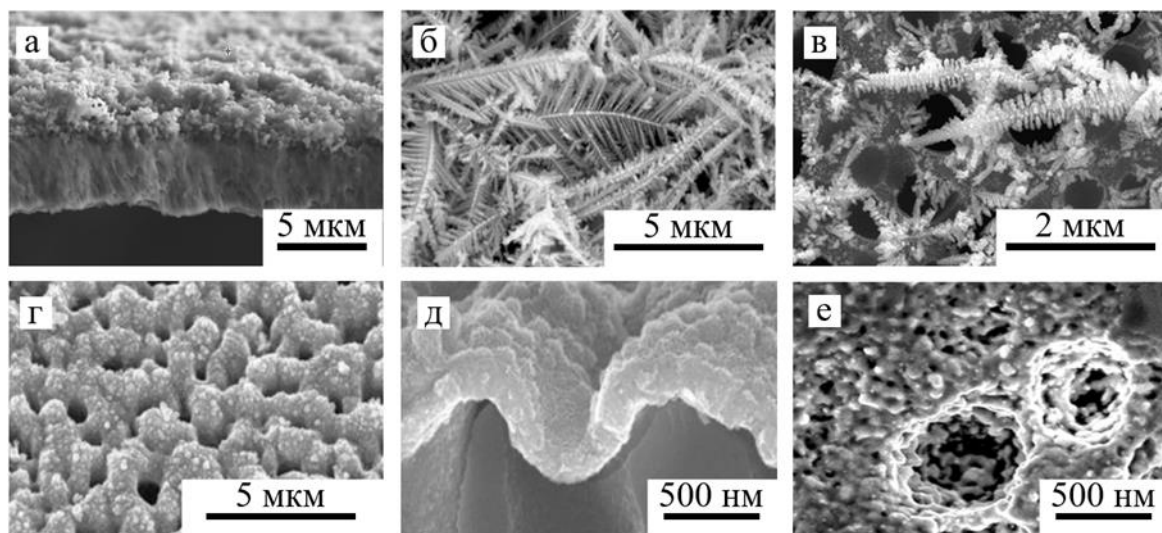


а – СЭМ-изображение частицы серебро/ПК; б – ЭДР-спектр частицы серебро/ПК; в – определение E_g кремния в частицах ПК по краю спектра поглощения
Рисунок 6 – Результаты анализа наноструктур на основе частиц биогенного ПК после химического контактно-обменного осаждения серебра и его удаления

На рисунке 7 представлены СЭМ-изображения наноструктур меди, серебра и золота, полученные химическим контактно-обменным осаждением этих металлов на слои ПК, сформированные на *p*-Si. Общей закономерностью, которая была при этом установлена, является замещение скелета слоя ПК толщиной (*h*) более 2 мкм наночастицами металла в случае меди, сопровождающееся формированием пористого покрытия, наследующего морфологию поверхности исходной подложки. По достижении покрытием толщин 8 – 10 мкм и более происходило его отслаивание в форме пористой мембраны.

ЭДР-спектроскопия свежеприготовленной мембраны показала, что она на $98,5 \pm 0,5$ % состоит из атомов меди с незначительным содержанием атомов Si и O. Выдержка мембраны на воздухе в течение семи суток привела к ее выраженному окислению, о чем свидетельствовало уменьшение содержания атомов меди до $91,5 \pm 0,5$ % и увеличение содержания атомов кислорода. Осаждение серебра и золота на ПК с аналогичными структурными параметрами привело к образованию покрытий, состоящих преимущественно из дендритов этих металлов с ветвями толщиной от 10 до 150 нм и длиной от 100 нм до 2 мкм. Покрытия из дендритов отслаивались при толщинах

от 8 до 10 мкм от подложки, но не обладали при этом прочностью, характерной для медных мембран, что связано с их малой плотностью вследствие развитой морфологии. Осаждение металлов на ПК толщиной менее 2 мкм, изготовленный на подложках p -Si, приводило к формированию практически конформного покрытия из меди, серебра и золота толщиной от 100 до 200 нм на поверхности Si скелета, как это видно на рисунке 7, г – е.



а – пористая мембрана из меди, полученная замещением слоя ПК с $h = 3$ мкм на p^+ -Si; **б, в** – дендриты из серебра и золота на ПК с $h > 5$ мкм на p^- -Si; **г, д, е** – квазисплошные пленки из меди, серебра и золота на ПК с $h < 2$ мкм на p^- -Si соответственно

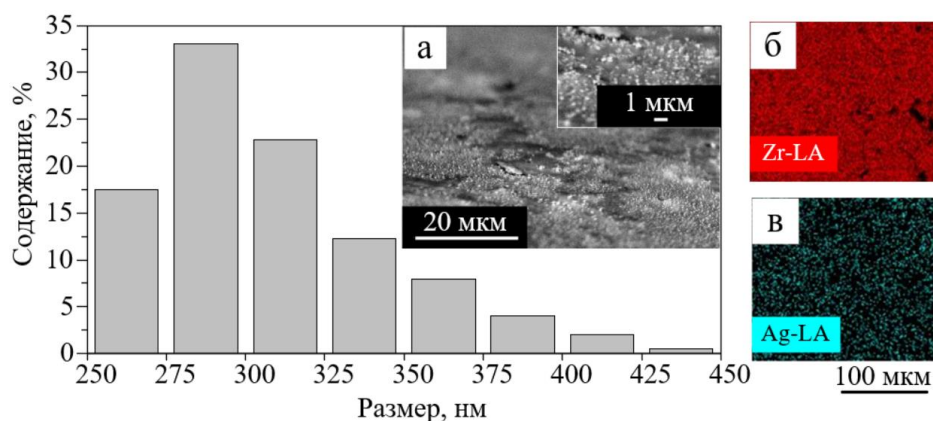
Рисунок 7 – СЭМ-изображения морфологии поверхности и поперечных сколов образцов ПК, изготовленного на подложках p -Si, покрытых наноструктурами меди, серебра и золота

Дальнейшие исследования ставили своей целью установление закономерностей осаждения металлов химическим (из жидких сред) и физическим (магнетронным распылением) методами. Показано, что при химическом осаждении из растворов в течение 10, 15 и 20 мин наночастицы металлов со средним диаметром около 20 нм формируются преимущественно на внутренних стенках каналов пор, то есть в местах локализации поверхностных дефектов, обусловленных нарушением кристаллической структуры Si при травлении. В случае серебра наблюдается рост крупных агломератов размером от 70 до 300 нм на внешней поверхности ПК, что связано с отсутствием диффузионных ограничений для реагентов, которое имеет место в каналах пор. Осаждение методом магнетронного распыления при использовании режимов, позволяющих на планарных поверхностях получать пленки серебра толщиной 50, 100 и 150 нм, напротив, приводит к формированию наночастиц серебра исключительно на внешней поверхности ПК с одномодальным распределением по размерам в достаточно узком диапазоне от 30 до 50 нм. При этом покрытие из наноструктур серебра

образует маску, наследующую рисунок внешней поверхности ПК, то есть определяется геометрическими параметрами его скелета.

Проведен ряд экспериментов по физическому осаждению сплошных пленок из серебра и золота толщиной 100 ± 10 нм на поверхность стенок полостей диаметром от 0,5 до 2,0 мкм и глубиной $0,75 \pm 0,25$ мкм в слоях *SU-8* и ХСП. Установлено, что при этом формируются пленки из указанных металлов, конформно покрывающие поверхность пористых подложек. Геометрические параметры полученных металлизированных полостей соответствовали таковым, характерным для плазмонных «нанополостей».

Проведены исследования по разработке покрытий из наноструктур серебра на подложках из ZrO_2 , который в настоящее время является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления зубных коронок. Нанесение покрытий из наночастиц серебра осуществляли с использованием метода «серебряного зеркала». На рисунке 8 представлены результаты анализа морфологии покрытий из серебра, полученных на подложке из ZrO_2 , которые показывают, что они состоят из квазисферических частиц с диаметрами, принадлежащими диапазону от 250 до 450 нм, и плотностью упаковки – от 4 до 8 мкм⁻². Частицы серебра равномерно покрывают поверхность подложки, что следует из результатов сканирования, выполненного при анализе ЭДР-спектроскопией.



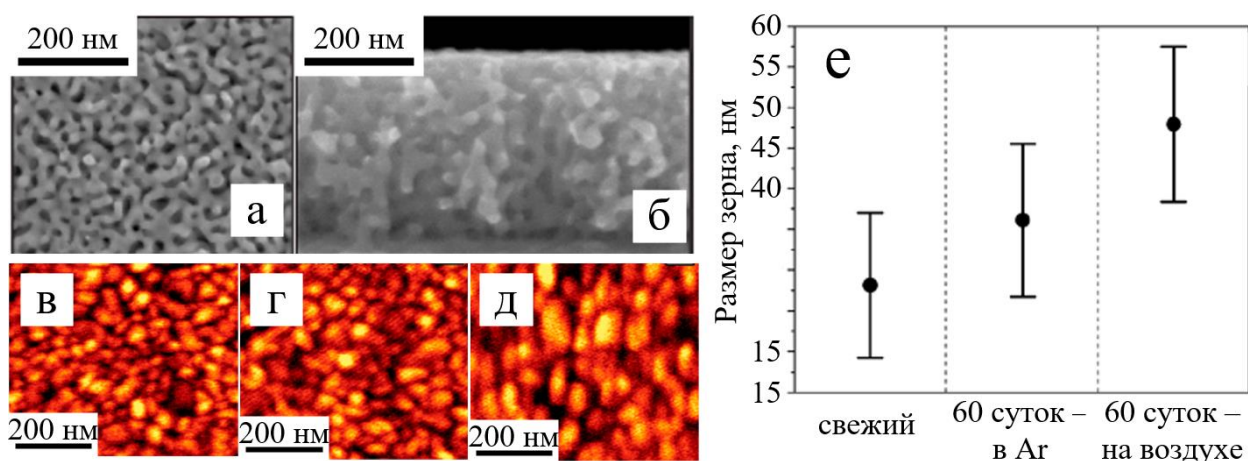
а – СЭМ-изображение и гистограмма распределения частиц серебра по поверхности подложки; **б, в** – ЭДР-карты распределения циркония и серебра

Рисунок 8 – Результаты анализа морфологии поверхности подложки из ZrO_2 , покрытой частицами серебра

С целью разработки материала, обладающего структурными свойствами, характерными для пористой мембраны из меди, но проявляющего стойкость к окислению, были проведены эксперименты по формированию покрытий на подложках из *c-Si* методом совместного магнетронного распыления золота и серебра с последующим вытравливанием серебра в растворе HNO_3 . Установлено, что размер наночастиц в свежизготовленном покрытии составляет 28 ± 9 нм и может быть увеличен до 35 ± 10 нм при выдержке образцов в атмосфере аргона или до 48 ± 10 нм – на воздухе

в течение 60 суток, что связано со стремлением наноструктур снизить свою поверхностную энергию за счет коалесценции. После вытравливания серебра покрытие из золота представляло собой пористый материал, размер пор которого варьировался в пределах от 10 до 50 нм и не зависел от толщины исходной пленки золото/серебро. В случае формирования покрытий толщиной более 2 мкм они отделялись от поверхности *c*-Si, но увеличение адгезии, позволявшее увеличить их критическую толщину вплоть до 8 – 10 мкм, можно было обеспечить путем предварительного осаждения пленки из хрома на *c*-Si.

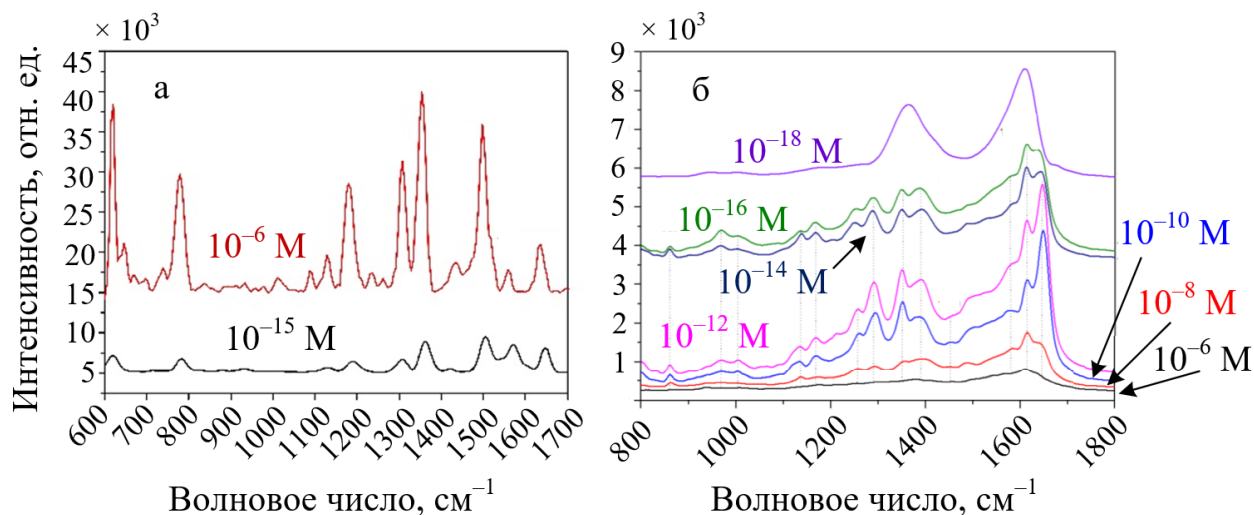
В отличие от покрытий из дендритов серебра или золота, полученных путем химического контактно-обменного осаждения на ПК, которые разрушались при отделении от подложки, пористые мембраны из золота, изготовленные магнетронным распылением золота и серебра с последующим вытравливанием серебра, продемонстрировали эластичность и прочность. Результаты анализа морфологии описанных покрытий представлены на рисунке 9.



а, б – СЭМ-изображения поверхности и поперечного скола пористого покрытия из золота соответственно; в, г, д – АСМ-изображения поверхности образцов золото/серебро до и после выдержки в течение 60 суток в Ag или на воздухе соответственно; е – размеры наночастиц в различных образцах золото/серебро
Рисунок 9 – Результаты анализа морфологии поверхности покрытий, полученных методом магнетронного распыления серебра и золота на *c*-Si

В пятой главе представлены результаты исследования оптических свойств наноструктур металлов. В частности, был выполнен анализ ГКР-активности подложек, изготовленных путем химического контактно-обменного осаждения серебра на ПК толщиной 5 мкм до удаления паразитного слоя. Установлено, что наибольшее усиление КР-сигнала от тестового органического соединения родамина 6G (*R6G*) с малой молекулярной массой (~0,5 кДа) обеспечивают покрытия из частиц серебра, распределенных по размерам в диапазонах от 60 до 90 нм и от 200 до 750 нм. Предел детектирования указанного анализита при использовании таких подложек составил 10^{-15} М, что следует из рисунка 10, а. Для оценки целесообразности

применения подобных подложек при анализе высокомолекулярных соединений были зарегистрированы ГКР-спектры белка лактоферрина (~80 кДа). Установлена возможность как обнаружения молекул белка в растворах с фемтомолярной концентрацией, так и присутствия на некоторых ГКР-спектрах (от 4 до 15 спектров из 100) полосы амид I, по положению которой судят о вторичной структуре белковых соединений.



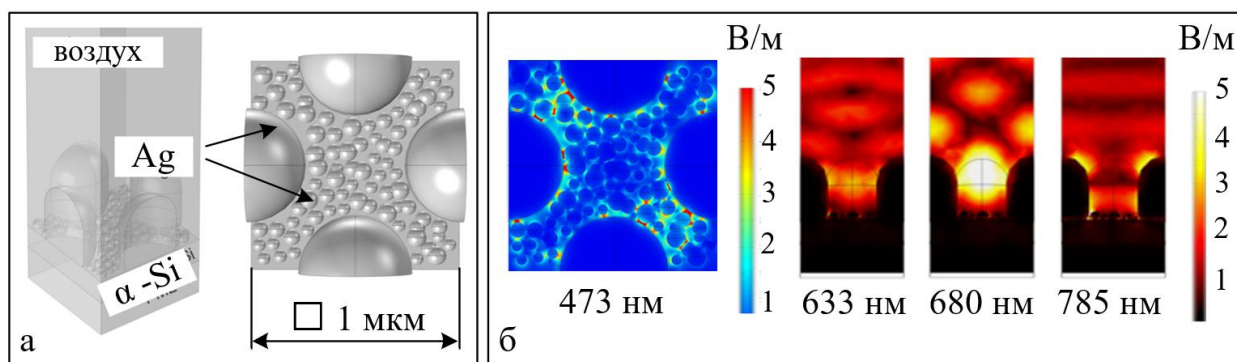
а – R6G; б – лактоферрин

Рисунок 10 – ГКР-спектры аналитов, зарегистрированные на поверхности покрытий из частиц серебра на ПК

Выполнено моделирование трехмерной геометрии таких подложек и распределения в них напряженности электрического поля (E) в программном пакете COMSOL. В ходе разработки модели геометрии был произведен ряд операций по ее оптимизации, который привел к созданию ячейки с усеченными сфероидами серебра с диаметром 500 нм и высотой 750 нм и полусфер серебра диаметром 60, 75 и 90 нм, покрывающих 80 % поверхности площадью 1 мкм², как представлено на рисунке 11. Подложка из ПК была условно принята за сплошной слой из α -Si. Напряженность возбуждающего электрического поля соответствовала 1 В/м. Результаты моделирования показали, что усиление ГКР-сигнала от молекул, адсорбированных на поверхности подложки, может иметь место благодаря локализованному поверхностному плазмонному резонансу (ППР) в наноразмерных полусферах серебра и переотражению электромагнитного поля в «нанополостях» между сфероидами серебра.

Условия локализации электромагнитного поля внутри «нанополости» требуют, чтобы ее диаметр был не менее 500 нм. В работе в качестве подложек с «нанополостями» были также использованы образцы из макроПК, пористых слоев SU-8 и ХСП, покрытых пленками из серебра и золота. Для подобных структур выполнено моделирование распределения E . В качестве модели была использована «нанополость» в c -Si, стенки и дно которой конформно покрыты

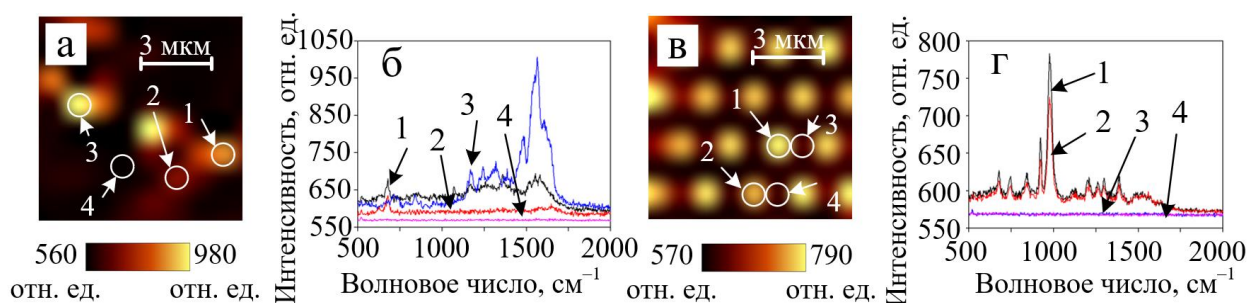
пленкой из серебра толщиной 100 нм. Глубина и диаметр «нанополости» составляли 500 нм.



а – трехмерная модель геометрии подложки; **б** – распределение E при различных длинах волн (λ) возбуждающего излучения

Рисунок 11 – Результаты моделирования свойств подложек серебро/ПК

Установлено, что при возбуждении излучением с $\lambda = 473$ нм не наблюдается локализации поля у входа в «нанополость», но при этом за счет внутреннего переотражения поле концентрируется в виде двойного «облака» у дна полости. Максимум E в «облаке», формирующемся за счет внутреннего переотражения, смещается от дна к входному отверстию «нанополости» при увеличении λ от 473 до 785 нм. Наибольшая E , обусловленная внутренним переотражением, имеет значение, двукратно превышающее таковое возбуждающего поля. Диаметр «облака» из электрического поля в некоторых случаях соответствовал размеру «нанополости». Предполагается, что этот эффект должен способствовать полному перекрытию высокомолекулярных соединений электрическим полем в «нанополостях» при ГКР-спектроскопии. Это должно позволить повысить точность анализа и его воспроизводимость. Для проверки данного предположения «нанополости» в покрытиях на основе золота на пористых слоях $SU-8$ и ХСП были использованы для анализа методом ГКР-спектроскопии различных жидкостей, в частности, санитарно-эпидемиологических смывов. В качестве контрольных ГКР-активных подложек выступали образцы кремния, покрытые наночастицами золота. После выдержки подложек в растворах аналита производили их ГКР-сканирование с шагом, соответствующим расстоянию между «нанополостями». Установлено, что в каждой «нанополости» регистрируются практически идентичные ГКР-спектры, характерные для смеси бактерий и потожировых выделений (рисунок 11). Анализ с применением наночастиц золота приводил либо к горению аналита в связи с аномально высокими электрическими полями между ними (что следует из появления спектров аморфного углерода), либо к регистрации только фонового сигнала.

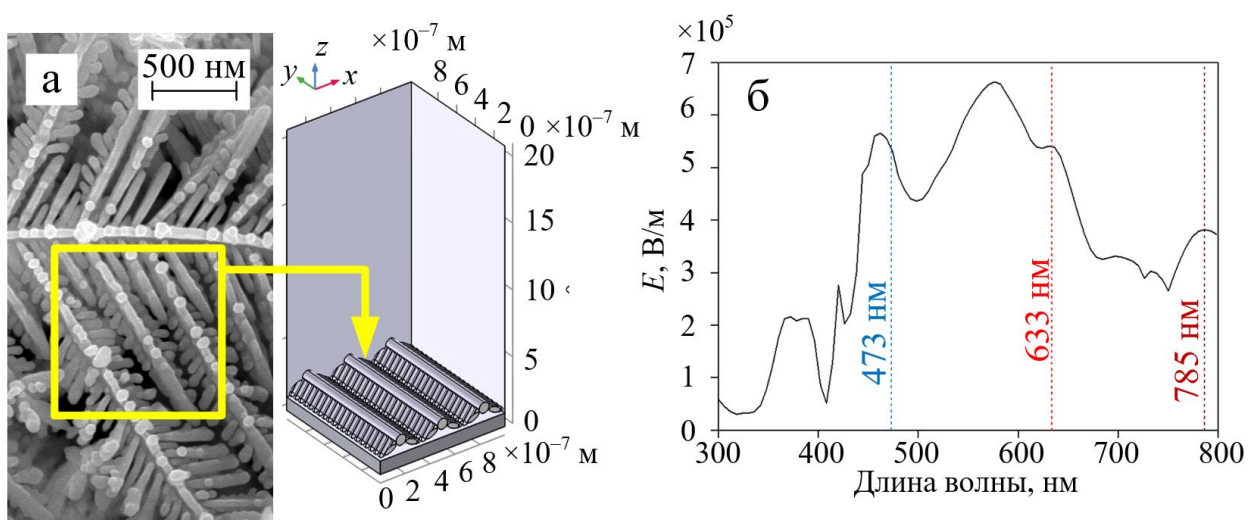


а, в – карты, полученные ГКР-сканированием подложек по интенсивности полосы 1005 см⁻¹; б, г – ГКР-спектры, зарегистрированные в точках 1 – 4

Рисунок 11 – Результаты анализа санитарно-эпидемиологических смывов методом ГКР-спектроскопии с использованием наночастиц золота на *c*-Si и «нанополостей» в пористых слоях SU-8, покрытых пленкой из золота

Анализ спектров оптического отражения наноструктур из дендритов серебра показал, что на нем присутствуют полосы поглощения, ассоциирующиеся с ППР при λ возбуждающего излучения – 473, 633 и 785 нм. Для моделирования геометрии дендритов была выбрана шевронподобная структура, схематически представленная на рисунке 12, а. Полученный в результате расчетов для указанной структуры график зависимости E от λ падающей волны показал, что она возрастает в областях, где наблюдались полосы ППР при экспериментальном анализе спектров отражения покрытия из дендритов (рисунок 12, б). При этом возможно увеличение исходного значения E в $1,6 \cdot 10^2$ раз при использовании λ , близкой к 785 нм, и $5,4 \cdot 10^2$ раз при использовании λ , близкой к 473 или 633 нм. Установлено, что при ГКР-спектроскопии молекул реагента Элмана при $\lambda = 473$ нм предел его детектирования может достигать 10^{-18} М.

В **шестой главе** выполнен анализ адгезионной прочности, электрических и тепловых свойств покрытий из наноструктур металлов.



а – модель трехмерной геометрии; б – теоретическая зависимость E от λ
Рисунок 12 – Результаты моделирования свойств дендритов серебра на ПК

Для количественной оценки адгезии полученных пленок к подложке была изучена их прочность на нормальный отрыв от слоя ПК с порами $D < 100$ нм, полученном на c -Si n^+ -типа проводимости методом химического контактно-обменного осаждения металлов из HF-содержащих растворов. При этом на внешней поверхности ПК формировали покрытие толщиной от 100 до 500 нм. Установлено, что прочность на нормальный отрыв покрытий из наноструктур меди, серебра и золота варьируется в пределах от $1,0 \pm 0,8$ до $4 \pm 0,9$ МПа при изменении пористости нижележащей подложки от 30 ± 3 до 85 ± 3 %. Это обусловлено уменьшением поперечных размеров нанокристаллитов кремниевого скелета от 70 до 10 нм при возрастании пористости. Для всех зависимостей характерно наличие максимума прочности на отрыв при пористости 72 ± 3 %. На этапе изучения свойств пористых мембран из золота также была проведена оценка их модуля Юнга, которые оказались значительно ниже, чем у объемного золота (от 69 до 83 ГПа), и варьировались в пределах от 750 до 1200 МПа в плоскости пленки и от 1,5 до 5,5 МПа в ее поперечном сечении.

Для оценки электрических свойств пористых мембран из меди и золота измеряли их удельное сопротивление. Установлено, что среднее значение удельного сопротивления мембран практически не зависит от их толщины и составляет $2,6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для меди и $2,9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для золота. Это выше, чем удельное сопротивление этих металлов в объемном виде, но практически совпадает с удельным сопротивлением алюминия, который является основным материалом электродов для электропорации в настоящее время. Окисление мембраны из меди при ее выдержке на воздухе в течение 7 суток привело к росту удельного электрического сопротивления до $3,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Мембраны из пористого золота, напротив, продемонстрировали стабильность величины удельного сопротивления в течение как минимум 60 суток.

В ходе работы с подложками на основе бимодально распределенных по размерам частиц серебра (60 – 90 нм, 500 – 750 нм) на ПК было установлено, что они способствовали удалению биопленок, в состав которых входили бактерии *S. mutans*. Предполагалось, что это обусловлено нагревом частиц при воздействии света вследствие ППР, так как измерение температуры покрытия, отделенного от подложки при помощи пленки из химически стойкого лака во избежание диссипации тепла, показало, что она повышается от 19 до 54 °С. Такой нагрев может приводить к деактивации ряда бактерий. С целью разработки аналогичного покрытия на зубных коронках из ZrO_2 они были покрыты частицами серебра методом химического осаждения (реакция «серебряного зеркала»). При сравнительном анализе ГКР-активности бимодально распределенных по размерам частиц серебра на ПК и на ZrO_2 с использованием реактива Элмана в качестве аналита были определены их факторы усиления, составившие $1,025 \cdot 10^5$ и $1,139 \cdot 10^3$ соответственно. Важно отметить, что фактор усиления ГКР-активного материала на основе ZrO_2 имеет значение, которое связывают с вкладом в увеличение интенсивности ГКР-сигнала химического механизма, в частности, переноса

заряда от подложки к молекуле. Дальнейшие измерения температуры покрытий из частиц серебра на ZrO_2 при воздействии света показали, что она не превышает 40 °С. Таким образом, предположение о том, что причиной удаления биопленок является нагрев подложки до высоких температур, не подтвердилось. Регистрация поверхностного потенциала подложек из ZrO_2 , покрытых частицами серебра, при воздействии на них лазерным излучением с $\lambda = 445$ нм показала его резкое изменение в период освещения. Это позволяет сделать вывод о том, что удалению биопленок способствует перенос заряда, инициируемый светом в подложке.

В **седьмой главе** описаны варианты практического применения полученных наноструктур меди, серебра и золота в электронике и фотонике. В таблице 1 представлено краткое описание разработанных и исследованных функциональных материалов. В частности, покрытия из серебра используются для создания чувствительных областей фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, для анализа единичных молекул и жидкостей сложного состава. В результате выполнения исследований по теме диссертации в НИЧ БГУИР организовано производство ГКР-активных подложек, которые успешно используются для анализа пептидов, белков, лекарственных препаратов, фосфолипидов, санитарно-эпидемиологических смывов и физиологических жидкостей (слеза и сыворотка крови), а также углеродных наноструктур (графен, фуллерены, оксид графена).

Таблица 1 – Возможное применение наноструктур меди, серебра и золота, разработанных в ходе выполнения диссертационного исследования

Тип наноструктур	Назначение	Характеристики	Преимущества перед аналогами
Квазисплошные пленки из меди или золота толщиной 2 – 5 мкм на ПК с пористостью 30 – 85 %	Объемно-интегрированные электропроводящие межсоединения элементов и контактные площадки в МЭМС	Количество навесных электропроводящих межсоединений и контактных площадок, формируемых в рамках одного технологического цикла: 340 – 3500 шт.	Аналоги отсутствуют; в настоящее время навесные электропроводящие межсоединения формируются подачей разогретого металла через капилляр к каждой контактной площадке

Продолжение таблицы 1

Тип наноструктур	Назначение	Характеристики	Преимущества перед аналогами
Покрытия из частиц серебра с размерами, принадлежащими диапазонам 60 – 90 нм и 200 – 750 нм, на слоях ПК/ n^+ -Si	ГКР-активные подложки для обнаружения и определения состава и структуры органических молекул	Предел детектирования: $10^{-15} - 10^{-18}$ М; площадь: 25 – 100 мм ² ; девиация ГКР-сигнала: 7 – 10 %; срок годности в вакуумной упаковке: 3 года	Предел детектирования доступных аналогов: $10^{-9} - 10^{-12}$ М; девиация ГКР-сигнала: 20 %; срок годности в вакуумной упаковке: 1 – 3 месяца
Наноструктуры из дендритов серебра на слоях ПК/ p^- -Si с глубиной пор – 10 мкм и пористостью – 60 %	ГКР-активные подложки для визуализации единичных органических молекул	Предел детектирования: 10^{-18} М, площадь: 4 – 25 мм ² ; срок годности в вакуумной упаковке: 1 год	Аналоги в виде твердых подложек отсутствуют
Сплошные пленки из серебра или золота толщиной 100 нм на пористых подложках с порами ϕ 0,5 – 2,0 мкм	ГКР-активные подложки для анализа многокомпонентных жидких сред	Площадь: 25 – 100 мм ² ; девиация ГКР-сигнала: до 5 %; срок годности в вакуумной упаковке: 1 год	Доступные аналоги не позволяют обеспечить девиацию сигнала менее 20 %
Нанопористое покрытие из золота	Эластичные электроды для электропорации	Удельное сопротивление: $2,9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; площадь контактной поверхности: 50 см ² ; стойкость к окислению	Аналог из пористой меди, изготовленной путем замещения ПК, не обладает стойкостью к окислению

Продолжение таблицы 1

Тип наноструктур	Назначение	Характеристики	Преимущества перед аналогами
Покрытия на подложках из ZrO_2 , состоящие из частиц серебра размером 250 – 450 нм с плотностью упаковки менее $4 - 8 \text{ мкм}^{-2}$	Удаление биопленок с поверхности зубных коронок	Длина волны излучения: 445 нм; максимальный нагрев при облучении: 40 °С	Известные покрытия из плазмонных наночастиц предотвращают рост и разрушают биопленки за счет нагрева выше 50 °С, опасного для живых тканей

Разработанные покрытия из меди и золота, включая свободные мембраны, продемонстрировали перспективы для создания систем межэлементных соединений с управляемой адгезией для МЭМС, а также эластичных электродов для электропорации, площадь поверхности которых задается диаметром кремниевой пластины, используемой в качестве основы для их формирования, а в случае золота характеризуются стойкостью к окислению.

Покрытия из частиц серебра, сформированные на поверхности подложек из ZrO_2 методом химического осаждения (с использованием реакции «серебряного зеркала»), в настоящее время защищаются патентом и в перспективе будут использованы для иницируемого светом очищения стоматологических имплантов от биопленок в виде зубного налета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что кремниевые нанокристаллиты в пористом кремнии, сформированном в ходе электрохимического или металлстимулированного химического травления монокристаллического кремния в жидких электролитах, равно как и магнетермического восстановления диоксида кремния в газовой среде, при достижении ими размеров 2 – 5 нм проявляют стойкость к окислению ионами меди, серебра и золота благодаря увеличению энергии атомизации в них кремния по сравнению с таковой объемного монокристаллического кремния [1–А – 3–А; 6–А; 8–А; 15–А; 21–А; 30–А; 34–А; 45–А; 47–А; 48–А; 61–А].

2. Дифференцированы механизмы восстановления ионов меди, серебра и золота при их химическом контактно-обменном осаждении на пористом кремнии из растворов в зависимости от типа проводимости исходного кремния, заключающиеся в доминировании роста металлического осадка на внешней поверхности кремниевого скелета на подложках с электронным типом проводимости за счет электронов примесных атомов и в формировании квазисплошного покрытия из наночастиц металлов как на внешней, так и внутренней поверхности кремниевого остова благодаря электронам атомов кремния на подложках с дырочным типом проводимости [1–А; 10–А; 31–А; 47–А; 69–А; 73–А].

3. Получены новые данные о структуре, элементном и фазовом составе покрытий из меди, серебра и золота на пористом кремнии, которые показали, что их морфология определяется преимущественно плотностью поверхностных дефектов и типом носителей заряда в кремнии при химическом контактно-обменном осаждении из растворов и геометрическими параметрами элементов кремниевого скелета при физическом осаждении, что позволило определить условия формирования четырех морфологических форм наноструктур из указанных металлов на пористом кремнии [1–А; 2–А; 10–А; 11–А; 15–А; 20–А; 23–А; 26–А; 28–А; 38–А; 39–А; 40–А; 51–А; 53–А – 58–А; 60–А; 62–А – 66–А].

4. Установлена возможность детектирования методом ГКР-спектроскопии низкомолекулярных и высокомолекулярных органических соединений, адсорбированных из их растворов с фемтомолярной концентрацией на поверхности покрытий из частиц серебра с размерами, принадлежащими диапазонам 60 – 90 нм и 500 – 750 нм на пористом кремнии, сформированном на сильнолегированном монокристаллическом кремнии с электронным типом проводимости [5–А; 9–А; 10–А; 12–А – 14–А; 24–А; 28–А; 36–А; 39–А; 51–А; 57–А; 58–А; 62–А; 67–А; 68–А].

5. Разработаны покрытия из дендритов серебра на пористом кремнии, изготовленном на слаболегированном монокристаллическом кремнии с дырочным типом проводимости, и режимы визуализации с их помощью единичных молекул реактива Элмана методом ГКР-спектроскопии,

закрывающиеся в зондировании поверхности дендрита лазерным излучением с длиной волны 473 нм с шагом 1 мкм при воздействии излучением в каждой точке в течение 1 с [10–А; 19–А; 32–А; 39–А; 51–А; 57–А; 58–А; 62–А; 70–А].

6. Установлено, что сплошные пленки из серебра или золота толщиной 100 ± 10 нм, конформно покрывающие подложки из пористого кремния, полимера *SU-8* или халькогенидных стеклообразных полупроводников с порами диаметром от 0,5 до 2,0 мкм и глубиной $0,75 \pm 0,25$ мкм, обеспечивают усиление напряженности индуцированного лазерным излучением электрического поля в образованных «нанополостях» благодаря его многократному переотражению, что повышает воспроизводимость результатов анализа методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света находящихся в них жидких сред [6–А; 10–А; 27–А; 39–А; 43–А; 51–А; 53–А].

7. Получены новые данные об адгезионной прочности покрытий из наноструктур меди, серебра и золота толщиной 100 – 500 нм, нанесенных методом химического осаждения этих металлов на пористый кремний с порами диаметром менее 100 нм и глубиной $4,5 \pm 0,5$ мкм, что позволяет контролировать адгезию к кремниевой подложке созданных на их основе функциональных материалов для чувствительных элементов фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, и электропроводящих межсоединений МЭМС [1–А; 10–А; 29–А].

8. Показано, что одновременное осаждение золота и серебра на кремниевую пластину методом магнетронного распыления и последующее вытравливание серебра из полученной пленки в разбавленном растворе азотной кислоты позволяет создавать нанопористое покрытие из наноструктурированного золота, которое при отделении от подложки можно рассматривать в качестве материала эластичных электродов для трансдермальной доставки лекарств методом электропорации, подобного пористым мембранам, сформированным замещением медью пористого кремния [1–А; 25–А; 38–А].

9. Установлено, что наноструктурированные покрытия на ZrO_2 , полученные методом «серебряного зеркала» и состоящие из частиц серебра размером 250 – 450 нм и плотностью упаковки 4 – 8 мкм⁻², при воздействии оптического излучения с длиной волны 445 нм и мощностью 3,6 – 7,1 мВт/см² обеспечивают отслаивание биопленок с их поверхности, которое сопровождается нагревом лишь до 40 °С, что не характерно для покрытий из наночастиц серебра, демонстрирующих локализованный поверхностный плазмонный резонанс, вызывающий их нагрев до температур выше 54 °С [12–А; 71–А; 72–А; 74–А].

10. Показаны возможности применения разработанных функциональных материалов на основе наноструктур из меди, серебра и золота на пористых подложках в устройствах электроники и фотоники, таких как интегрированные электропроводящие межсоединения элементов МЭМС, твердотельные сенсоры для анализа единичных молекул и молекулярных ансамблей методом

спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, пористые мембраны для электропорации, а также а также покрытия для светостимулированного удаления биопленок с поверхности зубных коронок, отличающиеся от аналогов улучшенными характеристиками [1–А; 4–А; 5–А; 7–А; 9–А; 10–А; 12–А; 13–А; 16–А; 18–А; 20–А; 22–А; 24–А; 27–А; 28–А; 29–А; 33–А; 35–А; 37–А; 38–А; 41–А; 42–А; 44–А; 46–А; 49–А; 50–А; 52–А; 59–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты, полученные в диссертационной работе, представляют интерес с точки зрения их применения в электронике и фотонике. К настоящему моменту наибольшее практическое применение нашли покрытия из частиц и дендритов серебра и золота, которые используются для создания чувствительных областей фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, для детектирования и анализа молекул низко- и высокомолекулярных соединений, а также жидкостей сложного состава. В результате выполнения исследований по теме диссертации в НИЧ БГУИР организовано производство указанных ГКР-активных подложек. Разработанные покрытия из меди и золота, включая пористые мембраны, продемонстрировали перспективы для создания систем межэлементных соединений с управляемой адгезией для МЭМС, а также эластичных электродов для электропорации. Покрытия из частиц серебра, сформированные на поверхности подложек из диоксида циркония методом «серебряного зеркала», в настоящее время защищаются патентом и в перспективе будут использованы для иницируемого светом очищения зубных коронок от биопленок в виде зубного налета.

Использование и внедрение результатов диссертационного исследования подтверждены соответствующими актами, копии которых представлены в приложениях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Монография

1–А. Бондаренко, А. В. Наноструктурированные пленки меди на пористом кремнии: формирование, свойства и применение / А. В. Бондаренко. – Минск : Бестпринт, 2019. – 134 с.

Статьи в рецензируемых научных журналах

2–А. Fabrication of nanocomposites based on silicon nanowires and study of their optical properties / S. Niazorau, K. Girel, A. Sherstnyov, E. Chubenko, H. Bandarenka, V. Bondarenko // *Physica Status Solidi (c)*. – 2016. – Vol. 13, Iss. 4. – P. 146–150.

3–А. Particles of porous silicon formed from silica powders of plant origin and their structural properties / I. Kashko, K. Girel, K. Yanushkevich, H. Bandarenka // *J. of Physics: Conf. Ser.* – 2016. – Vol. 741, Iss. 1. – P. 012134.

4–А. Detection of DNA molecules by SERS spectroscopy with silvered porous silicon as an active substrate / K. Girel, E. Yantsevich, G. Arzumanyan, N. Doroshkevich, H. Bandarenka // *Physica Status Solidi (a)*. – 2016. – Vol. 213, Iss. 11. – P. 2911–2915.

5–А. Phospholipid detection by surface-enhanced Raman scattering using silvered porous silicon substrates / G. Arzumanyan, N. Doroshkevich, K. Mamatkulov, S. Shashkov, K. Girel, H. Bandarenka, V. Borisenko // *Physica Status Solidi (a)*. – 2017. – Vol. 214, Iss. 8. – P. 1600915.

6–А. Завацкий, С. А. Гравиметрические методы определения пористости анодно обработанного кремния: особенности реализации и оценка точности / С. А. Завацкий, А. В. Бондаренко // *Докл. БГУИР*. – 2017. – № 8. – С. 21–25.

7–А. Surface enhanced Raman spectroscopy of fullerene C60 drop-deposited on the silvered porous silicon / N. Khinevich, K. Girel, H. Bandarenka, V. Salo, A. Mosunov // *J. of Physics: Conf. Ser.* – 2017. – Vol. 917, Iss. 6. – P. 062052.

8–А. Experimental study of the sensitivity of a porous silicon ring resonator sensor using continuous in-flow measurements / R. Caroselli, S. Ponce- Alcántara, F. P. Quilez, D. M. Sánchez, L. T. Morán, A. G. Barres, L. Bellieres, H. Bandarenka, K. Girel, V. Bondarenko, J. García-Rupérez // *Optics Express*. – 2017. – Vol. 25, Iss. 25. – P. 31651–31659.

9–А. The alpha helix 1 from the first conserved region of HIV1 gp120 is reconstructed in the short NQ21 peptide / V. V. Khrustalev, T. A. Khrustaleva, E. Y. Kahanouskaya, Y. A. Rudnichenko, H. V. Bandarenka, A. M. Arutyunyan, K. V. Girel, N. V. Khinevich, A. L. Ksenofontov, L. V. Kordyukova // *Arch. of Biochemistry a. Biophysics*. – 2018. – Vol. 638. – P. 66–75.

10–А. Progress in the development of SERS-active substrates based on metal-coated porous silicon / H. V. Bandarenka, K. V. Girel, S. A. Zavatski, A. Panarin, S. N. Terekhov // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, Iss. 5. – P. 852.

11–A. Bimetallic nanostructures on porous silicon with controllable surface plasmon resonance / N. Khinevich, S. Zavatski, V. Kholyavo, H. Bandarenka // *Europ. Phys. J. Plus.* – 2019. – Vol. 134. – P. 75.

12–A. Surface enhanced Raman spectroscopy of lactoferrin adsorbed on silvered porous silicon covered with graphene / S. Zavatski, N. Khinevich, K. Girel, S. Redko, N. Kovalchuk, I. Komissarov, V. Lukashevich, I. Semak, K. Mamatkulov, M. Vorobyeva, G. Arzumanyan, H. Bandarenka // *Biosensors.* – 2019. – Vol. 9, Iss. 1. – P. 34.

13–A. Study of diluted meldonium solutions by surface enhanced Raman scattering spectroscopy / N. Khinevich, S. Zavatski, H. Bandarenka, V. Belyatsky, E. Galyuk, O. Ryneiskaya // *Int. J. of Nanoscience.* – 2019. – Vol. 18 – P. 1940054.

14–A. Label-free nanosensing platform for breast cancer exosome profiling / N. Ferreira, A. Marques, H. Águas, H. Bandarenka, R. Martins, C. Bodo, B. Costa-Silva, E. Fortunato // *ACS Sensors.* – 2019. – Vol. 48, Iss. 8. – P. 2073–2083.

15–A. Silicon nanowire arrays coated with Ag and Au dendrites for surface-enhanced Raman scattering / N. Grevtsov, A. Burko, S. Redko, N. Khinevich, S. Zavatski, S. Niazorau, H. Bandarenka // *MRS Advances.* – 2020. – Vol. 5, Iss. 39. – P. 2023–2032.

16–A. Poly(vinyl alcohol) enhances acetylation of ascorbic acid in superparamagnetic graphene oxide nanoparticles ultrasonically complexed with acetylsalicylic acid / A. Tkach, U. Fiadosenka, A. Burko, H. Bandarenka, A. Matsukovich, N. Krekoten, L. Tabulina, V. Labunov, D. Radziuk // *ACS Appl. Polymer Materials.* – 2020. – Vol. 2, Iss. 8. – P. 3663–3673.

17–A. Formation of laterally ordered arrays of noble metal nanocavities for SERS substrates by using interference photolithography / V. A. Dan'ko, I. Z. Indutnyi, V. I. Mynko, P. M. Lytvyn, M. V. Lukaniuk, H. V. Bandarenka, A. L. Dolgyi, S. V. Redko // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics a. Optoelectron.* – 2021. – Vol. 24, Iss. 1. – P. 48–55.

18–A. Potent *e. coli* m-17 growth inhibition by ultrasonically complexed acetylsalicylic acid-ZnO-graphene oxide nanoparticles / A. Tkach, A. Burko, H. Bandarenka, T. Khrustaleva, D. Zhigulin, L. Tabulina, V. Labunov, K. Veltruska, V. Matolin, D. Radziuk // *ACS Appl. Nano Materials.* – 2021. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 778–792.

19–A. 3D Silver dendrites for single-molecule imaging by surface-enhanced Raman spectroscopy / H. V. Bandarenka, N. V. Khinevich, A. A. Burko, S. V. Redko, S. A. Zavatski, U. A. Shapel, K. Z. Mamatkulov, M. Y. Vorobyeva, G. M. Arzumanyan // *ChemNanoMat.* – 2021. – Vol. 7, Iss. 2. – P. 141–149.

20–A. Detection of ibuprofen and aspirin on silver nets by surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy / N. D. Yarantseva, V. N. Belyatsky, E. V. Shleiko, E. S. Osotskaya, A. A. Burko, A. L. Dolgiy, K. V. Girel, H. V. Bandarenka // *J. of Physics: Conf. Ser.* – 2021. – Vol. 1866. – P. 012007.

21–A. Tailoring mesoporous silicon surface to form a versatile template for nanoparticle deposition / N. Khinevich, M. Juodėnas, A. Tamulevičienė, H. Bandarenka, S. Tamulevičius // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, Iss. 6. – P. 699.

22–A. Porous silicon – A versatile platform for mass-production of ultrasensitive SERS-active substrates / N. Khinevich, H. Bandarenka, S. Zavatski, K. Girel, A. Tamulevičienė, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius // *Microporous a. Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 323. – P. 111204.

23–A. Plasmon resonance, thermal, and optical contributions to anti-Stokes-to-Stokes line strength ratios in continuous wave-excited surface-enhanced Raman scattering spectra of molecules at random Ag surface / G. M. Arzumanyan, K. Z. Mamatkulov, M. Y. Vorobyeva, S. N. Orlov, Y. N. Polivanov, V. I. Fabelinsky, D. N. Kozlov, V. V. Smirnov, H. V. Bandarenka, N. V. Khinevich, S. A. Zavatski // *J. of Raman Spectroscopy*. – 2021. – Vol. 52, Iss. 9. – P. 1515–1528.

24–A. Structure-biological activity relationships of myeloperoxidase to effect on platelet activation / I. V. Gorudko, D. V. Grigorieva, E. V. Shamova, N. P. Gorbunov, A. U. Kokhan, V. A. Kostevich, V. B. Vasilyev, O. M. Panasenko, N. V. Khinevich, H. V. Bandarenka, A. A. Burko, A. V. Sokolov // *Arch. of Biochemistry a. Biophysics*. – 2022. – Vol. 728. – P. 109353.

25–A. Electroless dealloying of thin-film nanocrystalline Au-Ag alloys: mechanisms of ligament nucleation and sources of its synthesis variability / S. Niazorau, A. Sharstniou, V. K. Sampath, N. Kublik, H. Bandarenka, B. Azeredo // *ACS Appl. Materials a. Interfaces*. – 2022. – Vol. 14, Iss. 15. – P. 17927–17939.

26–A. Wet chemical synthesis and characterization of Au coatings on meso- and macroporous Si for molecular analysis by SERS spectroscopy / S. Zavatski, A. I. Popov, A. Chemenev, A. Dauletbekova, H. Bandarenka // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12, Iss. 11. – P. 1656.

27–A. Polymer membrane modified with photocatalytic and plasmonic nanoparticles for self-cleaning filters / A. Burko, S. Zavatski, A. Baturova, M. Kholiboeva, J. Kozina, K. Kravtsunova, V. Popov, A. Gudok, S. Dubkov, S. Khartov, H. Bandarenka // *Polymers*. – 2023. – Vol. 16, Iss. 3. – P. 726.

Глава в книжном издании

28–A. Bandarenka, H. V. SERS analysis with porous silicon / H. V. Bandarenka // *Handbook of porous silicon* / ed. L. Canham. – 2nd ed. – Malvern, 2017. – P. 1315–1335.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

29–A. Gold in flux-less bonding: noble or not noble / M. Balucani, P. Nenzi, F. Palma, H. Bandarenka, L. Dolgyi, A. Shapel // *Materials Research Soc. Symp. Proc.* – Cambridge, 2011. – Vol. 1299. – P. 15–20.

30–A. Porous silicon technology, a breakthrough for silicon photonics: from packaging to monolithic integration / M. Balucani, A. Klyshko, K. Kholostov, A. Benedetti, A. Belardini, C. Sibilina, M. Izzì, M. Tucci, H. Bandarenka,

V. Bondarenko // IEEE 64th Electronic Components and Technology Conf. : proc. of the Conf., Orlando, May 27–30, 2014 / Inst. of Electrical a. Electronics Engineers. – Piscataway, 2014. – P. 194–202.

31–А. Dolgiy, A. Influence of Si conductivity type on immersion deposition of Cu films on porous Si / A. Dolgiy, H. Bandarenka, V. Petrovich // NANOMEETING-2015 : Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of the Intern. Conf., Minsk, May 26–29, 2015 / ed.: V. E. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2015. – P. 280–283.

32–А. Girel, K. Deposition of silver dendrites on porous silicon for fabrication of SERS-active substrates / K. Girel, H. Bandarenka, L. Dolgyi // NANOMEETING-2015 : Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of the Intern. Conf., Minsk, May 26–29, 2015 / ed.: V. E. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2015. – P. 600–603.

33–А. Елецкая, А. А. Детектирование водородной связи в комплексах биологически активных соединений методом раман-спектроскопии / А. А. Елецкая, А. А. Мосунов, А. В. Бондаренко // Актуал. вопр. биол. физики и химии. – 2017. – Т. 2, № 1. – С. 229–232.

34–А. Невзоров, С. А. Литиевая интеркаляция массива кремниевых нанонитей / С. А. Невзоров, К. В. Гирель, А. В. Бондаренко // Материалы и структуры современной электроники : сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию каф. физики полупроводников и нанoeлектроники, Минск, 12–13 окт. 2016 г. / редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск : Изд. центр БГУ, 2016. – С. 288–290.

35–А. Bandarenka, H. V. Surface enhanced Raman spectroscopy of organic molecules on metalized porous silicon / H. V. Bandarenka // NANOMEETING-2017 : Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of the Intern. Conf., Minsk, May 20 – June 2, 2017 / ed.: V. E. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2017. – P. 209–215.

36–А. SERS-active substrates based on silvered porous silicon covered with graphene / K. Girel, N. Kovalchuk, I. Komissarov, H. Bandarenka // NANOMEETING-2017 : Physics, chemistry and applications of nanostructures : proc. of the Intern. Conf., Minsk, May 20 – June 2, 2017 / ed.: V. E. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2017. P. 224–227.

37–А. Изучение порошков и разбавленных растворов мельдония методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS) / В. Н. Беляцкий, О. Н. Ринейская, Е. Н. Галюк, А. В. Бондаренко, С. А. Завадский, Н. В. Хиневич // Аналитика РБ – 2018 : сб. ст. Шестой респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 16–19 мая 2018 г. – Минск, 2018. – С. 115–117.

38–А. Формирование и свойства эластичных электродов на основе пористых металлических мембран для электропорации / А. В. Бондаренко, В. А. Яковцева, И. В. Сысоева, М. Балукани, П. Нензи, Р. Крешенци, П. Маррачино, Ф. Аполлонио, М. Либерти, А. Денси, С. Колиззи // Медэлектроника-2018. Средства медицинской электроники и новые

медицинские технологии : сб. науч. ст. XI Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–6 дек. 2018 г. / Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники, Белорус. мед. акад. последиплом. образования. – Минск, 2018. – С. 279–285.

39–А. Fabrication and simulation of silver nanostructures on different types of porous silicon for surface enhanced Raman spectroscopy / S. Redko, A. Dolgiy, D. Zhigulin, V. Kholyavo, N. Khinevich, S. Zavatski, H. Bandarenka // *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVII : proc. of the Intern. Conf., San Francisco, Febr. 5–7, 2019 / SPIE – Intern. Soc. for Optics a. Photonics, ed.: V. Witzigmann, M. Osiński, Y. Arakawa. – California, 2019. – P. 109121O.*

40–А. Гигантское комбинационное рассеяние на резонансной кремний-серебряной метаповерхности / А. К. Сарычев, А. В. Иванов, И. В. Быков, И. А. Богинская, А. Н. Лагарьков, И. А. Рыжиков, Н. Л. Нечаева, И. Н. Курочкин, А. В. Бондаренко, К. В. Гирель // *Фотон-экспресс. – 2019. – № 6. – С. 271–272.*

41–А. Изучение глицерина и его разбавленных растворов методом комбинационного рассеяния света / Н. Д. Яранцева, В. Н. Беляцкий, Н. С. Ситковская, А. А. Бурко, С. А. Завацкий, А. В. Бондаренко // *Инновационные технологии в фармации : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня образования Иркут. гос. мед. ун-та, Иркутск, 14–15 июня 2019 г. / Иркут. гос. мед. ун-т ; под общ. ред. Е. Г. Приваловой. – Иркутск, 2019. – С. 219–224.*

42–А. Детектирование мельдония в субмолярных концентрациях методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния / В. Н. Беляцкий, Е. Н. Галюк, О. Н. Ринейская, А. А. Кирщина, А. А. Кутасова, А. В. Бондаренко, С. А. Завацкий, Н. В. Хиневич // *Инновационные технологии в фармации : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвящ. памяти доц. В. А. Пешковой, Иркутск, 20 июня 2018 г. / Иркут. гос. мед. ун-т ; под общ. ред. Е. Г. Приваловой. – Иркутск, 2018. – С. 282–286.*

43–А. Plasmonic nanovoids for monitoring sanitary conditions of a public place by surface-enhanced Raman spectroscopy / U. Shapel, A. Shapel, A. Sharstniou, H. Bandarenka // *Frontiers in Biological Detection: from Nanosensors to Systems XIII : proc. of the Intern. Conf., San Francisco, Mar. 6–12, 2021 / Intern. Soc. for Optics a. Photonics, ed.: A. Danielli, B. L. Miller, S. M. Weiss. – California, 2021. – P. 116620L.*

Тезисы докладов на научных конференциях

44–А. Determination of tear proteins by surface enhanced Raman scattering, H. Bandarenka, K. Girel, V. Lukashevich, V. Bondarenko // *Advanced Complex Inorganic Nanomaterials : book of abstr. of the 3rd Intern Conf., Namur, Jul. 13–17, 2015 / Namur Univ. – Namur, 2015. – P. 180.*

45–А. Syman, A. Magnesiothermal reduction of biogenic silica to mesoporous silicon particles / A. Syman, A. Yablonskyi,

H. Bandarenka // Porous and Powder Materials : book of abstr. of the Intern. Symp. : Izmir, Sep. 15–18, 2015 / Izmir Univ. – Izmir, 2015. – P. 1123.

46–A. Bandarenka, H. SERS-active materials based on metallized porous silicon: from an idea to practical application / H. Bandarenka // Micro-, Nanoelectronics, Nanotechnologies a. MEMs : book of abstr. of the 6th Intern. Conf., Glyfada, Athens, Oct. 4–7, 2015 / National Technical Univ. of Athens. – Athens, 2015. – P. 4.

47–A. Silicon nanowires formed by metal-assisted chemical etching as templates for SERS-active substrates / S. Niazorau, K. Girel, I. Kashko, H. Bandarenka // Porous Semiconductors – Science a. Technology : book of abstr. of the 10th Intern. Conf., Tarragona, Mar. 6–11, 2016 / Technical Univ. of Valencia. – Valencia, 2016. – P. 435–436.

48–A. Atomic layer deposition of aluminium oxide and tantalum nitride films in macroporous silicon / H. Bandarenka, E. Chubenko, A. Miakonkikh, N. Orlikovsky, A. Rogozhin // Porous Semiconductors-Science a. Technology : book of abstr. of the 10th Intern. Conf., Tarragona, Mar. 6–11, 2016 / Techn. Univ. of Valencia. – Valencia, 2016. – P. 483–484.

49–A. Bandarenka, H. SERS-active substrates: from theory to practical application / H. Bandarenka // Advanced Materials a. Technologies : book of abstr. of the 18th Intern. Conf.-School, Palanga, Aug. 27–31, 2016 / Kaunas Univ. of Technology. – Kaunas, 2016. – P. 14.

50–A. Ultrasensitive detection of proteomic analytes by surface enhanced Raman spectroscopy / H. V. Bandarenka, K. V. Girel, N. V. Khinevich, V. P. Bondarenko, T. A. Khrustaleva, V. V. Khrustalev // Analytical Proteomics : book of abstr. of the 3rd Intern. Conf., Caparica, Lisbon, Jul. 3–6, 2017 / NOVA Univ. – Lisbon, 2017. – P. 269–270.

51–A. SERS-activity of porous silicon coated with nanostructures of noble metals / H. Bandarenka, K. Girel, S. Zavadski, N. Khinevich, V. Bondarenko // Nanotechnology and Nanomaterials : book of abstr. of the Intern. Research a. Practice Conf., Chernivtsi, Aug. 23–26, 2017. – Kyiv, 2017. – P. 671.

52–A. Study of protein molecules by SERS-spectroscopy / N. Khinevich, K. Girel, T. Khrustaleva, V. Khrustalev, H. Bandarenka // Advanced Materials a. Technologies : book of abstr. of the 19th Intern. Conf.-School, Palanga, Aug. 27–31, 2017 / Kaunas Univ. of Technology. – Kaunas, 2017. – P. 62.

53–A. Khinevich, N. Modulation of plasmonic properties in hybrid metallic nanostructures [Electronic resource] / N. Khinevich, K. Girel, H. Bandarenka // EMRS Fall Meet. : book of abstr., Warsaw, Sep. 18–21, 2017 / Warsaw Univ. of Technology. – Warsaw, 2017. – Mode of access: <https://www.european-mrs.com/materials-nanoelectronics-nanophotonics-emrs>. – Date of access: 29.11.2022.

54–A. Fabrication and study of properties of gold-coated porous silicon for application in SERS [Electronic resource] / S. Zavadski, N. Khinevich, K. Girel, V. Bondarenko, H. Bandarenka // EMRS Fall Meet. : book of abstr., Warsaw, Sep. 18–21, 2017 / Warsaw Univ. of Technology. – Warsaw, 2017. – Mode of access:

<https://www.european-mrs.com/materials-nanoelectronics-nanophotonics-emrs>. – Date of access: 29.11.2022.

55–A. Corrosive deposition of metals on porous silicon for fabrication of the SERS-active substrates / S. Zavatski, N. Khinevich, K. Girel, V. Bondarenko, A. Smirnov, H. Bandarenka // Porous Semiconductors – Science a. Technology : book of abstr. of the 12th Intern. Conf., Montpellier, Mar. 11–16, 2018 / Univ. of Montpellier. – Montpellier, 2018. – P. 179–180.

56–A. Fabrication of SERS-active substrates using templates of silicon nanostructures: the role of type and level of silicon doping / H. V. Bandarenka, S. Zavatski, N. Khinevich, V. Bondarenko // MRS Spring Meet. : book of abstr., Phoenix, Apr. 1–6, 2018 / Materials Research Soc. – Phoenix, 2018. – Mode of access: <https://www.mrs.org/spring-2018-symposium-sessions-detail?code=NM09>. – Date of access: 29.11.2022.

57–A. Comparison of SERS-activity of silver dendrites and nanoparticles on structured silicon / N. Khinevich, S. Zavatski, H. Bandarenka, A. Tamulevičienė, S. Tamulevičius, I. Mukha // Nonlinear Photonics : book of abstr. of the Intern. Conf., Zurich, Jul. 2–5, 2018 / Optica Publ. Group – Zurich, 2018. – P. 34.

58–A. Ultrasensitive detection of meldonium on silvered silicon nanostructures by surface enhanced Raman spectroscopy / H. Bandarenka, N. Khinevich, E. Chubenko, V. Belyatsky, E. Galyuk, O. Ryneiskaya // Nanosciences a. Nanotechnologies : book of abstr. of the 15th Intern. Conf., Thessaloniki, Jul. 3–6, 2018 / Aristotle Univ. of Thessaloniki. – Thessaloniki, 2018. – P. 180.

59–A. Giant upconversion in plasmonic silver-silicon films / G. M. Arzumanyan, K. Z. Mamatkulov, A. K. Sarychev, A. M. Merzlikin, A. Sarakovskis, G. Krieke, H. Bandarenka, K. Girel // Chromogenic a. Emissive Materials : book of abstr. of the 3rd Intern. Conf., Caparica, Lisbon, Sep. 3–6, 2018 / NOVA Univ. – Lisbon, 2018. – P. 47.

60–A. Metal-assisted chemical etching of silicon followed by Ag nanoparticles deposition for SERS / A. Klimenka, M. Hrautsou, H. Bandarenka, V. Bondarenko // Advanced Materials a. Technologies : book of abstr. of the 20th Intern. Conf.-School, Palanga, Aug. 27–31, 2018 / Kaunas Univ. of Technology. – Kaunas, 2018. – P. 24.

61–A. Khaliava, V. Simulation of optical properties of SERS-active substrates / V. Khaliava, H. Bandarenka, V. Bondarenko // Advanced Materials a. Technologies : book of abstr. of the 20th Intern. Conf.-School, Palanga, Aug. 27–31, 2018 / Kaunas Univ. of Technology. – Kaunas, 2018. – P. 27.

62–A. Micro-SECARS studies of organic molecules on randomly-nanostructured SERS-active surfaces / V. I. Fabelinsky, D. N. Kozlov, S. N. Orlov, Yu. N. Polivanov, V. V. Smirnov, G. M. Arzumanyan, K. Z. Mamatkulov, K. N. Afanasiev, I. A. Boginskaya, I. A. Ryzhikov, I. A. Budashov, N. L. Nechaeva, H. V. Bandarenka, S. A. Zavatski // Non-Linear Optical Spectroscopy : book of abstr. of the 18th European Conf., Rouen, Apr. 7–10, 2019 / Univ. of Rouen. – Rouen, 2019. – P. 74.

63–A. Khinevich, N. Adaptation of SERS-active materials to analysis of certain molecules by electroless corrosive deposition of coinage metals on silicon nanostructures // N. Khinevich, S. Zavatski, H. Bandarenka / 235th ECS Meet. : book of abstr., Dallas, May 26–30, 2019 / Electrochem. Soc. – Dallas, 2019. – P. 1349.

64–A. Plasmonic nanovoids in silicon – simulation and experiment / H. Bandarenka, S. Redko, A. Shapel, A. Sharstniou, S. Niauzorau, B. Azeredo // MRS Spring Meet. : book of abstr., Phoenix, Apr. 22–26, 2019 / Materials Research Soc. – Phoenix, 2019. – P. 312.

65–A. Comparison of SERS-activity of silicon nanowires coated with silver using wet and dry processes / A. Klimenka, S. Zavatski, N. Grevtsov, A. Hurbo, V. Khaliava, H. Bandarenka, V. Bondarenko // Advanced Materials a. Technologies : book of abstr. of the 21st Intern. Conf.-School, Palanga, Aug. 19–23, 2019 / Kaunas Univ. of Technology. – Kaunas, 2019. – P. 14.

66–A. New approach to fabrication of SERS-active substrates based on colloidal nanoparticles / N. Khinevich, S. Tamulevičius, A. Tamulevičienė, H. Bandarenka, S. Zavatski // Advanced Materials a. Technologies : book of abstr. of the 21st Intern. Conf.-School, Palanga, Aug. 19–23, 2019 / Kaunas Univ. of Technology. – Kaunas, 2019. – P. 23.

67–A. Surface enhanced Raman spectroscopy of organic molecules adsorbed on silvered porous silicon covered with graphene / K. Mamatkulov, G. Arzumanyan, M. Vorobyeva, H. Bandarenka, S. Zavatski, N. Khinevich // Nanotechnologies a. Biomedical Engineering : book of abstr. of 4th Intern. Conf., Chisinau, Sept. 18–21, 2019 / ed.: I. Tiginyanu, V. Sontea, S. Railean. – Chisinau, 2019. – P. 95.

68–A. Метод обработки карт спектров гигантского комбинационного рассеяния [Электронный ресурс] / В. В. Хрусталева, А. В. Бондаренко, Н. В. Хиневич, Т. А. Хрусталева // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : тез. докл. Междунар. науч. конф. Четырнадцатого съезда Белорус. обществ. об-ния фотобиологов и биофизиков, Минск, 17–19 июня 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: И. Д. Волоотовский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

69–A. Plasmonic properties of metallic nanostructures on porous silicon: contribution of defects in parent silicon [Electronic resource] / A. Burko, K. Girel, N. Khinevich, S. Zavatski, H. Bandarenka // EMRS Spring Meet. : book of abstr. of virtual Conf., May 31 – Jun. 4, 2021 / Europ. Materials Research Soc. – Strasbourg, 2021. – Mode of access: <https://www.european-mrs.com/defect-induced-effects-nanomaterials-emrs-0>. – Date of access: 29.11.2022.

70–A. Self-cleaning SERS-active substrates using a Si-compatible process flow / H. Bandarenka, S. Dubkov, D. Gromov, A. Savitsky, D. Novikov, A. Tarasov, S. Zavatski, K. Girel, A. Burko, A. Liashchynskaya, A. Borisiyuk // Characterization a. Analysis of Nanomaterials : book of abstr. of 4th Intern. Workshop, Aveiro, Feb. 2–4, 2022 / Univ. of Aveiro – Aveiro, 2022. – P. 10.

71–A. Fabrication silver/hafnium oxide nanostructures on the macroporous silicon as SERS-active substrates / K. Girel, K. Litvinova, A. Burko, S. Dubkov, A. Savitsky, D. Novikov, A. Tarasov, H. Bandarenka // Characterization a. Analysis of Nanomaterials : book of abstr. of 4th Intern. Workshop, Aveiro, Feb. 2–4, 2022 / Univ. of Aveiro. – Aveiro, 2022. – P. 11.

72–A. Effect of a metal oxides interlayers on the properties of silver nanoparticles in porous silicon for SERS spectroscopy / K. Girel, A. Burko, S. Zavatski, S. Dubkov, E. Grinakovskiy, D. G. Gromov, D. V. Novikov, H. Bandarenka // Physics a. Technology of Nanostructured Materials : book of abstr. of the 6th Asian School-Conf., Vladivostok, Apr. 25–29, 2022 / Vladivostok Far Eastern Federal Univ. – Vladivostok, 2022. – P. 179–180.

73–A. Bandarenka, H. The role of defects in SERS-active substrates [Electronic resource] / H. Bandarenka // Defects in Insulating Materials : book of abstr. of the 14th Europhysical Conf., Ghent, Jul. 3–8, 2022 / Univ. of Ghent. – Ghent, 2022. – Mode of access: <https://evan.ugent.be/c/icoopma-eurodim/session-abstracts/52A.pdf>. – Date of access: 29.11.2022.

Заявка на патент

74–A. Coated substrates and delamination of pathogenic formations therefrom: pat. application PCT/US2022/052550 / B. Azeredo, N. Samandari, H. Bandarenka ; application date: 12.12.2022.



РЭЗІЮМЭ

Бандарэнка Ганна Вітал'еўна

Функцыянальныя матэрыялы, уключаюшчыя нанаструктуры медзі, срэбра і золата, для прылад электрычнасці і фатанікі

Ключавыя словы: нанаструктуры з медзі, срэбра і золата, электраправодныя міжзлучэнні, ГКР-спектраскапія, эластычныя электроды, выдаленне біяпленак.

Мэта працы заключалася ва ўсталяванні заканамернасцяў фармавання нанаструктур медзі, срэбра і золата пры іх асаджэнні хімічным і фізічным метадамі на пласты і часціцы порыстага крэмнію, а таксама на альтэрнатыўныя яму падкладкі, вызначэнні марфалогіі, адгезійнай трываласці, аптычных і электрычных характарыстык атрыманых пакрыццяў і распрацоўцы з іх выкарыстаннем новых функцыянальных матэрыялаў для адчувальных элементаў фатонных сэнсараў, электраправодных міжэлементных злучэнняў у МЭМС, эластычных электродаў медыцынскіх прыбораў і святластымуляваных пакрыццяў для справамінацыі біяпленак з паверхні медыцынскіх вырабаў.

Метады даследавання: электрахімічнае тручэнне, літаграфія цісненнем, хімічнае асаджэнне, магнетроннае распыленне, сканавальная электронная мікраскапія, энергадысперсійная рэнтгенаўская спектраскапія, спектраскапія камбінацыйнага рассяявання святла, адсарбцыйны і гравіметрычны аналіз, метады канчатковых элементаў, вымярэнне адгезійнай трываласці на нармальны адрыў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Распрацаваны агульныя навуковыя і тэхналагічныя асновы фарміравання нанаструктур з медзі, срэбра і золата на порыстым крэмніі, якія дазволілі пашырыць функцыянальнасць пакрыццяў з названых металаў у крамяневых тэхналогіях і сінтэзаваць новыя матэрыялы на іх аснове шляхам трансляцыі атрыманых ведаў у вобласці, якія патрабуюць прымянення альтэрнатыўных порыстаму крэмнію падкладак для стварэння адчувальных элементаў фатонных сэнсараў, электраправодных міжэлементных злучэнняў у МЭМС, эластычных электродаў медыцынскіх прыбораў і пакрыццяў для святластымуляванага выдалення біяпленак з паверхні медыцынскіх вырабаў, якія валодаюць палепшанымі характарыстыкамі ў параўнанні з існуючымі аналагамі.

Рэкамендацыі па практычным выкарыстанні: стварэнне адчувальных абласцей фатонных сэнсараў, якія працуюць на ГКР-эфекце, сістэм міжэлементных злучэнняў з кіраванай адгезіяй, эластычных электродаў для электрапарацыі і пакрыццяў для ініцыяванага святлом ачышчэння паверхняў ад біяпленак.

Галіны прымянення: МЭМС, фатонная сэнсорыка, медыцына.

РЕЗЮМЕ

Бондаренко Анна Витальевна

Функциональные материалы, включающие наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств электроники и фотоники

Ключевые слова: наноструктуры меди, серебра и золота, электропроводящие межсоединения, ГКР-спектроскопия, эластичные электроды, удаление биопленок.

Цель работы заключается в установлении закономерностей формирования наноструктур меди, серебра и золота при их осаждении химическим и физическим методами на слои и частицы пористого кремния, а также на альтернативные ему подложки, определении морфологии, адгезионной прочности, оптических и электрических характеристик полученных покрытий и разработке с их использованием новых функциональных материалов для чувствительных элементов фотонных сенсоров, электропроводящих межэлементных соединений в МЭМС, эластичных электродов медицинских приборов и покрытий для светостимулируемого удаления биопленок с поверхности медицинских изделий.

Методы исследования: электрохимическое травление, литография тиснением, химическое осаждение, магнетронное распыление, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопии комбинационного рассеяния света, адсорбционный и гравиметрический анализ, метод конечных элементов, измерение адгезионной прочности на нормальный отрыв.

Полученные результаты и их новизна. Разработаны общие научные и технологические основы формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии, которые позволили расширить функциональность покрытий из указанных металлов в кремниевых технологиях и синтезировать новые материалы на их основе путем трансляции полученных знаний в области, требующие применения альтернативных пористому кремнию подложек для создания чувствительных элементов фотонных сенсоров на ГКР-эффекте, электропроводящих межэлементных соединений в МЭМС, эластичных электродов медицинских приборов и покрытий для светостимулируемого удаления биопленок с поверхности медицинских изделий, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с существующими аналогами.

Рекомендации по практическому использованию: создание чувствительных областей фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, систем электропроводящих межэлементных соединений с управляемой адгезией, эластичных электродов для электропорации и покрытий для иницируемого светом очищения поверхностей от биопленок.

Области применения: МЭМС, фотонная сенсорика, медицина.

SUMMARY

Bandarenka Hanna Vitalieyna

Functional materials containing copper, silver and gold nanostructures for electronics and photonics devices

Keywords: copper, silver, and gold nanostructures, electrically conductive interconnections, SERS-spectroscopy, elastic electrodes, biofilm removal.

An objective of this work is to establish regularities of the formation of copper, silver, and gold nanostructures by chemical and physical deposition methods on porous silicon layers and particles, as well as on alternative substrates, to analyze the morphology, adhesive strength, optical and electrical characteristics of the obtained coatings, and to develop with their using new functional materials for sensitive elements of photonic sensors, electrically conductive interconnections in MEMS, elastic electrodes of medical devices and light-stimulated coatings for removal of biofilms from the surface of medical devices.

Research methods: electrochemical etching, embossing lithography, chemical deposition, magnetron sputtering, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy, adsorption and gravimetric analysis, finite element method, measurement of normal adhesive strength.

The results and novelty of the work. The general scientific and technological foundations for the formation of copper, silver, and gold nanostructures on porous silicon have been developed, which have made it possible to expand the functionality of coatings of these metals in silicon technologies and to synthesize new materials based on them by translating the acquired knowledge into areas that require the use of substrates alternative to porous silicon for engineering sensitive elements of photonic sensors based on SERS-effect, electrically conductive interconnections in MEMS, elastic electrodes of medical devices and light-stimulated coatings for delamination of biofilms from the surface of medical devices with improved characteristics compared to existing analogues.

Recommendations for practical use: engineering the sensitive elements of photonic sensors operating on the SERS-effect, systems of electrically conductive interconnections with controlled adhesion, elastic electrodes for electroporation and coatings for light-facilitated cleaning of surfaces from biofilms.

Application areas: MEMS, photonic sensing, medicine.

Научное издание

Бондаренко Анна Витальевна

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ВКЛЮЧАЮЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА,
ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы
для электроники и фотоники)

Подписано в печать _____. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. _____. Тираж 60 экз. Заказ ____.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №3/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск