

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ГИГАНТСКОМУ КОМБИНАЦИОННОМУ РАССЕЯНИЮ СТРУКТУР

А. В. Бондаренко¹, К. И. Холостов¹, А. Ю. Панарин², С. Н. Терехов²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

²Институт физики НАН РБ, hanna_bandarenka@yahoo.com

ВВЕДЕНИЕ

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света) является одним из наиболее эффективных методов химического и биологического анализа. Интерес к этому методу значительно возрос после обнаружения эффекта гигантского (поверхностно-усиленного) комбинационного рассеяния света (ГКР) для молекул, адсорбированных на специфической металлической поверхности, обладающей шероховатостями нанометровых размеров [1, 2]. В настоящее время одним из актуальных направлений в спектроскопии ГКР является разработка так называемых ГКР-активных подложек на основе благородных металлов, которые не подвергаются *коррозии и окислению*.

В работах [3, 4] показано, что перспективным материалом для создания ГКР-активных подложек является пористый кремний (ПК). Серебро, золото, платина, и некоторые другие металлы для проведения ГКР спектроскопии могут быть осаждены на поверхность ПК методом иммерсионного осаждения из водных растворов солей этих металлов [5].

Настоящая работа посвящена формированию ГКР-активных подложек на основе наночастиц серебра, осажденных иммерсионным методом на слой ПК, сформированный на пластинах кремния электронного типа проводимости.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Слои ПК были сформированы электрохимическим анодированием кремниевых пластин, ориентированных в плоскости (100) и полученных из слитков, выращенных методом Чохральского. Удельное сопротивление пластин составляло 0,01 Ом·см и пластины имели диаметр 100 мм. Исходные пластины разрезались на образцы размером 3×3 см. Анодирование образцов осуществлялось при различных плотностях анодного тока во фторопластовой электрохимической ячейке в 9 % водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. После анодирования на поверхность ПК иммерсионным методом производили осаждение наночастиц серебра путем выдержки образцов в 10 мМ водном растворе азотнокислого серебра. Для проведения ГКР спектроскопии образцы ПК с наночастицами серебра были помещены на два часа в раствор Родамина 6G.

Для изучения морфологии поверхности образцов был использован сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55–30–44. Пористость слоев ПК оценивалась гравиметрическим методом путем взвешивания образцов до и после анодирования с помощью аналитических весов Sartorius CP 225 D. Для измерения спектров ГКР был

использован спектрометр SpectraPro 500 с матричным CCD детектором. В качестве источника возбуждения использовался лазерный диод с излучением на длине волны 532 нм и мощностью 30 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена зависимость пористости слоев ПК от плотности анодного тока. Пористость оценивается в процентах и является интегральной макроскопической характеристикой, которая используется для оценки отношения общего объема пор к объему пористого материала. Как видно из рисунка 1, изменение плотности анодного тока в пределах от 3 до 100 mA/cm^2 позволяет получать слои ПК с пористостью 30–85 %, причем, в зависимости пористости от плотности анодного тока наблюдается минимум при плотности тока 20 mA/cm^2 . Зависимость пористости от плотности анодного тока можно разделить на два участка. На первом участке при уменьшении плотности тока от 20 mA/cm^2 до нескольких mA/cm^2 пористость резко увеличивается. Анализ поперечных сколов образцов ПК показал, что пористый слой, полученный при низких плотностях анодного тока (менее 10 mA/cm^2), имеет губчатую структуру. На втором участке при плотностях анодного тока 25–100 mA/cm^2 пористость увеличивается с увеличением плотности анодного тока. Как показали исследования пористый кремний, полученный при этих плотностях тока, имеет хорошо выраженную колоннообразную структуру.

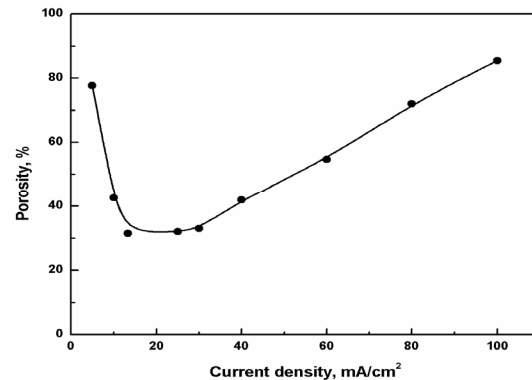


Рис. 1. Зависимость пористости ПК от плотности анодного тока

Образцы ПК, полученные при различных плотностях анодного тока, были использованы как подложки для осаждения наночастиц серебра иммерсионным методом. На рисунке 2 приведены микрофотографии поверхности образцов ПК до и после осаждения наночастиц серебра. Наименьший диаметр пор 15–20 нм имели образцы ПК, полученные при плотности анодного тока 20–30 mA/cm^2 . Для слоев ПК, полученных при плотности анодного тока 5 mA/cm^2 , средний диаметр пор составлял, 30 нм. Для слоев ПК, полученных при плотностях анодного тока 30 и 100 mA/cm^2 , средний диаметр пор составлял 40 нм и 70 нм, соответственно.

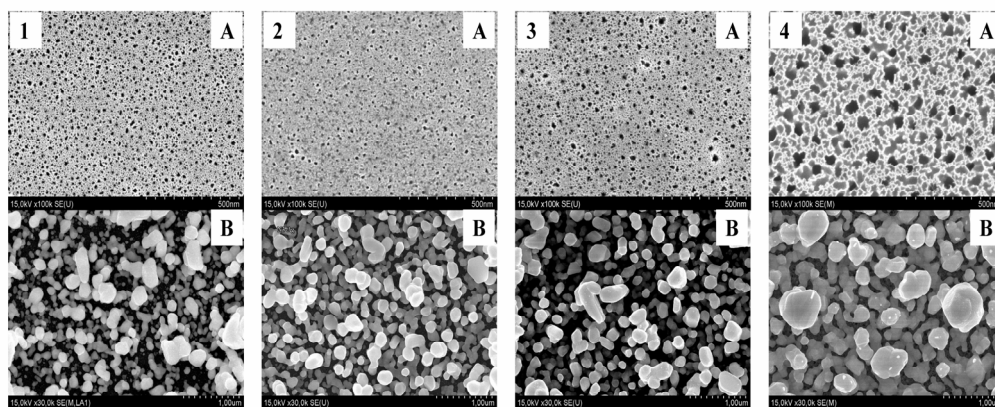


Рис. 2. СЭМ микрофотографии поверхности образцов ПК до (А) и после осаждения наночастиц серебра (В). Образцы ПК получены при различных плотностях анодного тока: 1 – 5 мА/см²; 2 – 13 мА/см²; 3 – 30 мА/см²; 4 – 100 мА/см²

Разная структура слоев ПК, полученных при различных плотностях анодного тока, проявила себя в различных размерах наночастиц серебра, осажденных на поверхность ПК иммерсионным методом и в различной интенсивности сигнала ГКР.

Анализ микрофотографий, представленных на рисунке 2, показал, что на образцах ПК, полученных при различных плотностях анодного тока, частицы серебра имеют размеры от 25 до 800 нм. На образцах ПК, полученных при плотности анодного тока 20–40 мА/см² была достигнута чувствительность 100 рМ по определению Родамина 6G, адсорбированного на поверхности наночастиц серебра. На рисунке 3 представлена зависимость интенсивности пика при 1650 см⁻¹ спектра ГКР Родамина 6G от плотности анодного тока при формировании слоев ПК.

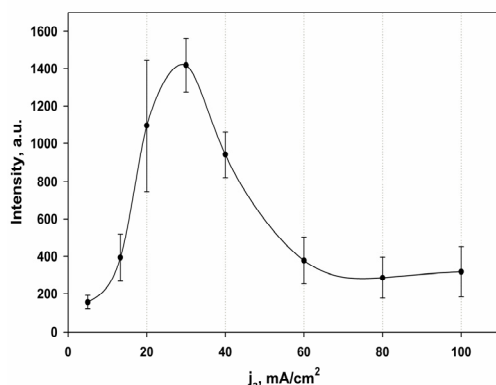


Рис. 3. Зависимость интенсивности пика 1650 см⁻¹ спектра ГКР Родамина 6G от плотности анодного тока при формировании ПК

Из рисунка 3 хорошо видно, что представленная зависимость имеет максимум при плотности анодного тока 30 мА/см². Более того, представленная на рисунке 3 зависимость интенсивности ГКР сигнала от плотности тока при формировании ПК является инверсной по отношению к зависимости пористости слоев ПК от плотности тока анодирования, представленной на рисунке 1. Вели-

чины плотностей токов, при которых наблюдается максимальный ГКР сигнал, совпадают с плотностями токов, ведущих к минимальной пористости слоя ПК. Слой ПК с такой пористостью 30 % имеет средний диаметр пор около 15 нм. Важно отметить, что несмотря на то что образцы ПК, полученные при 13 мА/см², имеют также поры с размерами около 15 нм, на них ГКР сигнал слабее. Представленная на рисунке 3 зависимость интенсивности ГКР сигнала от плотности тока при анодировании хоро-

шо воспроизводилась для различных толщин слоя ПК. Исключение составляли образцы, получаемые на слоях ПК, сформированных при плотности анодного тока 13 мА/см². Для этих образцов наблюдалась низкая воспроизводимость величины ГКР сигнала по поверхности образцов. Мы полагаем, что это может быть вызвано увеличенным разбросом морфологических параметров слоев ПК, получаемых при этой плотности тока. Слой ПК, формируемый при плотностях анодного тока около 13–15 мА/см², может рассматриваться как материал с переходной структурой от губчатой к колоннообразной. Как следует из приведенных в настоящей работе данных, микро-структура пленок серебра, осажденных на слой ПК, определяется главным образом диаметром пор и их разбросом (что зависит от плотности тока) и расстоянием между порами (этот параметр определяется удельным сопротивлением исходного кремния). Таким образом, для выбранного типа исходной кремниевой пластины, активностью ГКР-подложек на основе наночастиц серебра можно управлять путем оптимизации плотности анодного тока при формировании слоя ПК при стабилизации других режимов формирования ПК и режимов иммерсионного осаждения серебра.

ВЫВОДЫ

ГКР-активные подложки получены методом иммерсионного осаждения наночастиц серебра на слой ПК, сформированные методом анодирования при различных плотностях тока на кремниевых пластинах электронного типа проводимости. Установлено, что интенсивность ГКР сигнала от наночастиц серебра определяется морфологией слоя ПК. Показано, что максимальный ГКР сигнал получен для образцов ПК с пористостью 30 %. На образцах ПК, полученных при плотности анодного тока 20–40 мА/см² была достигнута чувствительность 100 рМ по определению Родамина 6G, адсорбированного на поверхности наночастиц серебра.

Настоящая работа выполнена в рамках гранта № Т10М-089 БРФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kneipp, J.* SERS – a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics / J. Kneipp, H. Kneipp, K. Kneipp // *Chemical Society Review*. 2008. V. 37. P. 1052.
2. *Hering, K.* SERS: a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics / K. Hering [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2008. V. 390. P. 113.
3. *Chan, S.* Surface-Enhanced Raman Scattering of Small Molecules from Silver-Coated Silicon Nanopores / S. Chan [et al.] // *Advanced Materials*. 2003. V. 15. P. 1595.
4. *Panarin, A.* Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon / A. Panarin [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2009. V. 76. P. 280.
5. *Andsager, D.* Quenching of porous silicon photoluminescence by deposition of metal Adsorbates / D. Andsager [et al.] // *Journal of Applied Physics*. 1993. V. 74. P. 4783.