

УДК 535.375.5; 543.424.2; 544.653.23

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА МЕТОДОМ ИММЕРСИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

К.В. ГИРЕЛЬ, А.В. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 17 июля 2014*

Представлены результаты исследований наноструктур, изготовленных при различных режимах иммерсионного осаждения серебра на пористый кремний (ПК), для их применения в качестве активных субстратов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). ПК был сформирован методом анодирования монокристаллического кремния в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. Исследованы спектры отражения полученных наноструктур серебра на ПК. Выявлено, что для создания оптимальных условий ГКР-спектроскопии с использованием наноструктур серебра на ПК необходимо использовать возбуждающий лазер с длиной волны 400–450 нм.

*Ключевые слова:* наноструктуры, серебро, иммерсионное осаждение, пористый кремний.

### Введение

Наноструктуры серебра на ПК обладают уникальными оптическими свойствами, связанными с сильными локальными электромагнитными полями, возникающими благодаря возбуждению плазмонов на поверхности серебра [1, 2]. При этом на определенных частотах падающего излучения наблюдается эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). Зная область проявления ЛППР можно выбрать оптимальные режимы снятия спектров ГКР, при которых интенсивность ГКР-сигнала будет максимальной. Спектроскопия ГКР используется для детектирования, идентификации и изучения структуры следовых количеств веществ в материаловедении [3, 4]. Кроме того, в области применения ГКР входят биомедицина, экология, пищевая промышленность, криминалистика и многие другие [5–11]. В настоящей работе проведено исследование закономерностей формирования наноструктур серебра на ПК и их спектров отражения.

### Методика эксперимента

Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  (99,9999 %), 45 % водный раствор фтористоводородной кислоты HF (45 %), изопропиловый ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) и этиловый ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) спирты применялись без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода.

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм, легированного сурьмой, с удельным сопротивлением ( $\rho_{\text{уд}}$ ) 0,01 Ом·см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Поверхность кремниевых пластин была предварительно очищена от органических загрязнений в горячем (75 °С) перекисно-аммиачном растворе (ПАР) и от естественного слоя оксида в 4,5% водном растворе фтористоводородной кислоты. После чего пластины были высушены методом центрифугирования. Формирование ПК осуществлялось методом анодирования

монокристаллического кремния в водно-спиртовых растворах на основе фтористоводородной кислоты. Для формирования слоев ПК был использован электролит, состоявший из HF (45 %), H<sub>2</sub>O и C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, смешанных в объемном соотношении 1:3:1. Процесс анодирования проводился при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup> в течение 85 с. Такие режимы позволили получить слои ПК толщиной 5 мкм, пористостью 72 % и средним диаметром пор около 100 нм.

Для получения наноструктур серебра на ПК образцы ПК помещались в водный раствор AgNO<sub>3</sub> с добавлением этилового спирта. Концентрация AgNO<sub>3</sub> варьировалась в пределах 1 – 10 мМ, время осаждения 5 – 180 мин, температура раствора составляла 20 или 40 °С. После образования на поверхности ПК пленки серебра образцы тщательно промывались в этиловом спирте, а затем высушивались. Процесс анодирования проводили при помощи потенцио/гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N.

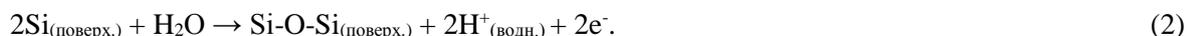
Морфологические и структурные параметры наноструктур серебра на ПК были изучены методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании Hitachi S4800. Измерения спектров отражения проводились на спектрофотометре MC 122 в диапазоне от 200 до 1100 нм.

### Результаты и их обсуждение

*Механизм иммерсионного осаждения.* Известно, что восстановление катионов серебра до атомарной формы происходит за счет присоединения электронов:



Источниками электронов восстановления при использовании подложек на основе кремния являются непосредственно атомы кремния. Благодаря положительному редокс-потенциалу серебра, катионы этого металла способны окислять поверхность кремния, забирая у него электроны. Поэтому при погружении кремния в водные растворы солей серебра происходит одновременное восстановление атомов металла (1) и образование под ними диоксида кремния:



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



Таким образом, ПК играет роль не только формообразующей подложки, придающей поверхности серебряного осадка шероховатостей наноразмерного диапазона, но и является источником гораздо большего числа центров зарождения и электронов для восстановления атомов серебра по сравнению с монокристаллическим кремнием.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный для наноструктур серебра на ПК, изготовленных методом иммерсионного осаждения серебра на ПК, показал, что рефлексы, наблюдаемые на дифрактограммах, характерны для кристаллов серебра с ориентацией (111), (200), (220), (311) (рис. 1). То есть в процессе иммерсии на ПК сформировался поликристаллический серебряный осадок. Также наблюдается сильный рефлекс от подложки монокристаллического кремния.

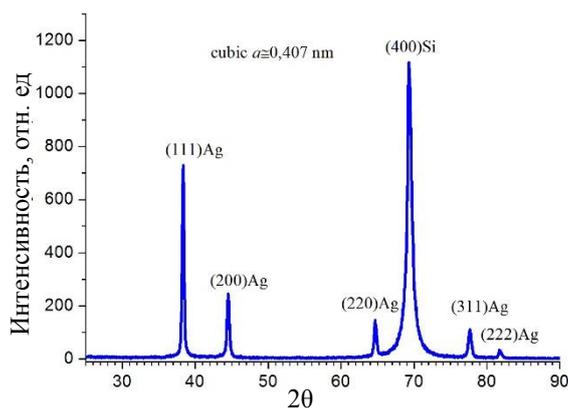


Рис. 1. Рентгеноструктурный спектр наноструктуры серебра на ПК

*Закономерности формирования наноструктур серебра на ПК.* На рис. 2 представлены СЭМ-фотографии поверхности образцов ПК, выдержанных в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение (а) 15, (б) 120 и (в) 180 мин при температуре 20 °С. Видно, что для начальной стадии осаждения серебра характерно формирование на поверхности ПК отдельных частиц металла преимущественно сферической формы, зарождение которых в основном происходит на краях пор, что подтверждает описанный ранее факт повышенной реакционной активности областей нарушенной структуры кремния (рис. 2, а).

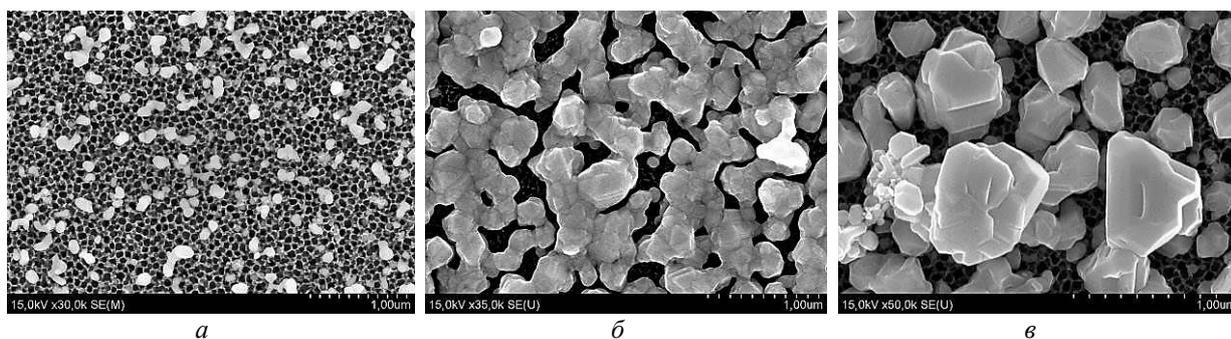


Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности образцов ПК, выдержанных в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение 15 (а), 120 (б) и 180 (в) мин при температуре 20 °С

Диаметр частиц серебра колеблется от единиц до нескольких десятков нанометров. Расстояние между частицами составляет от 150 до 300 нм. Некоторые из них соединились между собой в цепочки, которые при дальнейшей выдержке образца в растворе до 120 мин превратились в агломераты неправильной формы, частично слившиеся между собой. Визуально, структура, представленная на рис. 2, б напоминает пористую серебряную пленку, в которой практически не наблюдается отдельно расположенных частиц серебра. Расстояние между элементами агломератов металла, которые не контактируют между собой, колеблется от 30 до 100 нм, что на порядок ниже, чем в случае 15 мин осаждения. Более длительный иммерсионный процесс обусловил срастание агломератов серебра в крупные кристаллы с явно выраженной огранкой (рис. 2, в).

Наблюдаемое явление позволяет сделать вывод о том, что иммерсионное осаждение серебра на ПК протекает в соответствии с известным механизмом Вольмера-Вебера, согласно которому формирование тонких пленок происходит в результате роста островков вещества, силы межатомного взаимодействия внутри которых выше, чем с атомами материала подложки.

При увеличении концентрации  $\text{AgNO}_3$  до 3 мМ наблюдается аналогичная закономерность в формировании пленки серебра на поверхности ПК: переход от стадии отдельных частиц (рис. 3, а) к стадии почти сплошной пленки (рис. 3, б), а затем появление крупных частиц серебра и формирование вторичных островков (рис. 3, в). Это подтверждает сделанный ранее вывод о механизме осаждения.

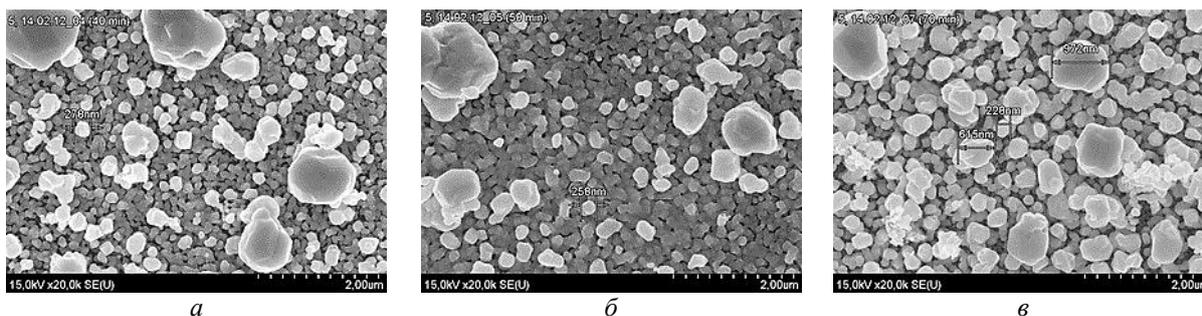


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности образцов ПК, выдержанных в водном растворе 3 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение 40 (а), 50 (б) и 70 (в) мин при температуре 20 °С

Также на рис. 4 приведены СЭМ-фотографии образцов наноструктур серебра на ПК, приготовленных в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течении 15 мин при температуре 20 °С или 40 °С. Как видно из рис. 4 механизм осаждения серебра такой же, как и при 20 °С, однако скорость реакции восстановления серебра увеличивается, что приводит к более быстрому росту частиц серебра на поверхности ПК. Таким образом, за то же время осаждения можно получить большее количество крупных частиц серебра.

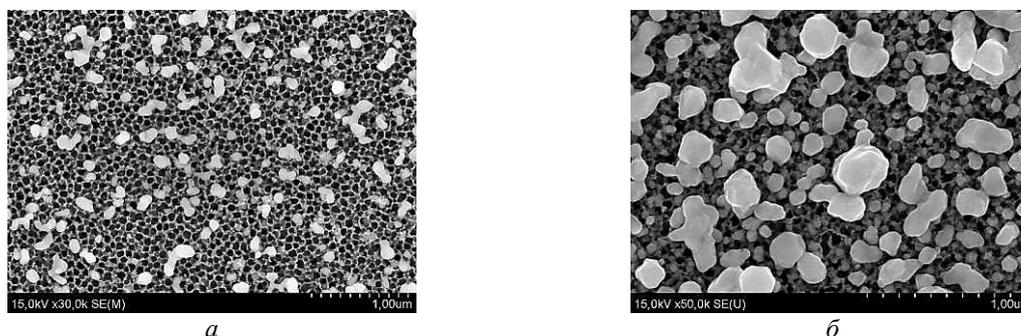


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности образцов ПК, выдержанных в водном растворе 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в течение 15 мин при температуре 20 °С (а), 40 °С (б)

Осаждение серебра при более высоких концентрациях  $\text{AgNO}_3$  и увеличенной температуре раствора протекает по такому же механизму.

*Исследование спектров отражения.* Известно, что значительное увеличение ГКР-сигнала имеет место благодаря сильным локальным электромагнитным полям, которые возникают вблизи металлических наноструктур при возбуждении локализованных поверхностных плазмонов. При этом на определенных частотах наблюдается ЛППР, приводящий к существенному (резонансному) усилению поглощения/рассеяния падающего излучения.

Поскольку подложки ПК непрозрачны в видимой области, то для того, чтобы судить о положении ЛППР были получены спектры зеркального отражения наноструктур серебра на ПК. На рис. 5 показаны спектры отражения образцов, сформированных в течение различного времени осаждения серебра при концентрации 1 мМ  $\text{AgNO}_3$ . В длинноволновой области спектров наноструктур серебра на ПК отчетливо наблюдаются полосы поглощения, обусловленные интерференцией света на ПК. Кроме того, в каждом из спектров отражения присутствуют две характерные полосы поглощения/рассеяния в интервалах 310–330 нм и 400–550 нм, связанные с поглощением/рассеянием излучения, вызванным ЛППР в наночастицах серебра. При более длительном времени осаждения серебра увеличивается диапазон разброса частиц металла по размерам, а также увеличивается их средний диаметр, что приводит к уширению полос поглощения на всех спектрах отражения и сдвиг их минимума в длинноволновую область.

При увеличении концентрации  $\text{AgNO}_3$  до 3 и 10 мМ полосы поглощения/рассеяния находятся в тех же областях, что и при концентрации 1 мМ. Так же наблюдается уширение полос при более длительном осаждении и сдвиг их минимума в длинноволновую область (рис. 6, а, б).

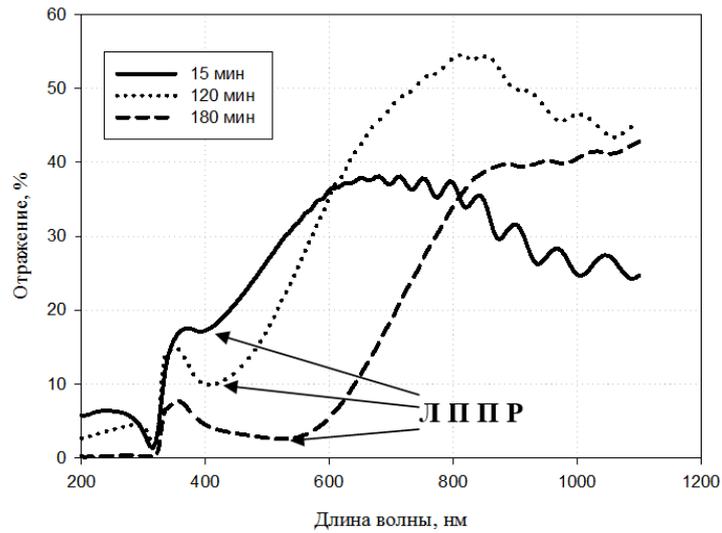
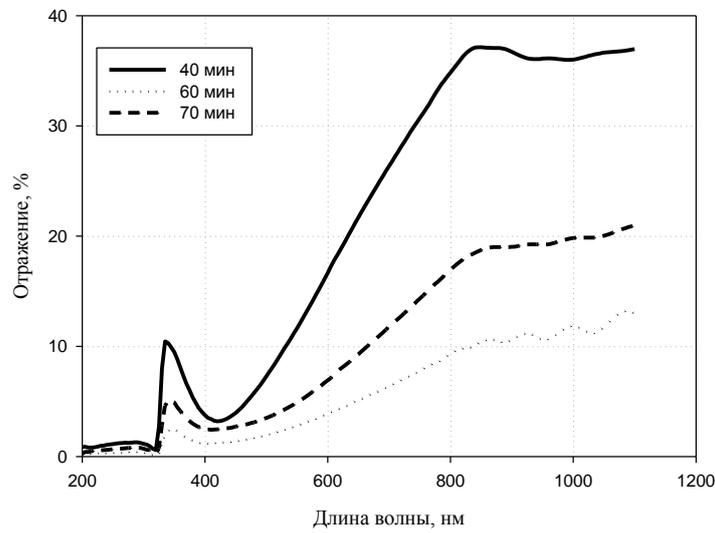
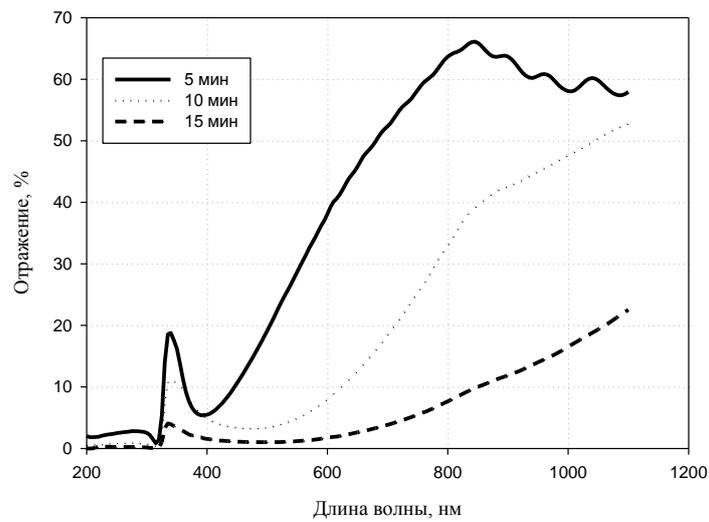


Рис. 5. Спектры отражения наноструктур серебра на ПК, сформированных путем осаждения частиц Ag на ПК из водного раствора 1 mM  $\text{AgNO}_3$  в течение различных периодов времени



*a*



*б*

Рис. 6. Спектры отражения наноструктур серебра на ПК, сформированных путем осаждения частиц Ag на ПК из водного раствора 3 mM (а) и 10 mM (б)  $\text{AgNO}_3$  в течение различных периодов времени

Оптимальные условия для проведения ГКР-спектроскопии от молекул, адсорбированных на поверхности наноструктур серебра на ПК, будут созданы при использовании возбуждающего излучения с длиной волны, попадающей в область ЛППР этих структур. Поэтому для обеспечения максимальной чувствительности ГКР-спектроскопии с применением полученных в данной работе наноструктур серебра на ПК целесообразно использовать лазер с длиной волны 400 – 450 нм.

### Заключение

Путем иммерсионного осаждения серебра на ПК из водного раствора азотнокислого серебра и этилового спирта можно формировать наноструктуры серебра на ПК, демонстрирующие ЛППР в диапазоне длин волн возбуждающего излучения от 400 до 450 нм. Полагается, что полученные структуры могут быть использованы для проведения количественного и качественного анализа жидкостей методом ГКР-спектроскопии. Причем оптимальные условия ГКР-спектроскопии должно обеспечить использование возбуждающего лазера с длиной волны 400–450 нм.

*Авторы выражают благодарность Бондаренко В.П. и Терехову С.Н. за плодотворные дискуссии при выполнении работы. Работа выполнялась в рамках задания 2.3.06 ГПНИ РБ «Электроника и фотоника».*

## FORMATION OF SILVER NANOSTRUCTURES BY IMMERSION DEPOSITION METHOD ONTO POROUS SILICON AND STUDY OF THEIR OPTICAL PROPERTIES

K.V. GIREL, H.V. BANDARENKA

### Abstract

Nanostructures formed by immersion deposition of silver on porous silicon at different regimes for their application in surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) has been presented. Porous silicon has been fabricated by anodization of monocrystalline silicon in water solution of isopropanol and hydrofluoric acid. Reflectance spectra of the obtained structures of silver/porous silicon have been studied. It has been revealed that the optimal regimes of SERS require using laser with wave length of 400–450 nm.

### Список литературы

1. *Natan J.M.* // Faraday Discussions. 2006. № 132. P. 321–328.
2. *Shalaev V.M.* // Phys. Rep.: Rev. Sect. Phys. Lett. 1996. № 272. P. 61–137.
3. *Lefrant S., Baltog I., Baibarac B.* // Raman Spectrosc. 2005. Vol. 36. P. 676–698.
4. *Li L., Zhou D.S., Xue G.J.* // Raman Spectrosc. 2005. Vol. 36. P. 699–703.
5. *Pinzaru S.C.* // J. Raman Spectrosc. 2004. Vol. 35. P. 338–346.
6. *Reyes-Goddard J.M., Barr H., Stone N.* // Photodiag. and Photodyn. Therapy. 2005. Vol. 2. P. 223–233.
7. *Farquharson S.* // Molecules. 2008. Vol. 13. P. 2608–2627.
8. *Sha M.Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 17214–17215.
9. *Vo-Dinh T., Allain L.R., Stokes D.L.* // J. Raman Spectrosc. 2002. Vol. 33. P. 511–516.
10. *Yakes B.J.* // Clin. Vaccine Immunol. 2008. Vol. 15. P. 227–234.
11. *McLaughlin C.* // Anal. Chem. 2002. Vol. 74. P. 3160–3167.