

УДК 538.91:538.95

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

© 2021 г. Н. Н. Мельник^{1, *}, И. А. Шерстнев¹, В. В. Трегулов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина”, Рязань, Россия

*E-mail: melnik@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследовано влияние морфологии пленок, состоящих из наночастиц серебра, осажденных химическим способом на кремниевых монокристаллических пластинах с текстурированной поверхностью, а также на пленках пористого кремния, на условия наблюдения плазмонного резонанса. Показано, что исследуемые полупроводниковые структуры могут быть использованы в качестве датчиков сложных органических молекул, а также биологических объектов микронного и субмикронного размера, реализующих эффект SERS.

DOI: 10.31857/S0367676521090222

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений использования металлических наночастиц является реализация эффекта SERS – комбинационного рассеяния света, усиленного поверхностью (Surface Enhanced Raman Scattering). Указанный эффект заключается в значительном возрастании (в 10^5 – 10^6 раз) эффективного сечения комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности наночастиц серебра, золота, меди [1, 2]. В первую очередь, эффект SERS может быть использован для повышения чувствительности современных методов молекулярного анализа [1, 2]. Эффект SERS тесно связан с явлением плазмонного резонанса, которое может наблюдаться в ансамблях металлических наночастиц, осажденных на твердотельной подложке [3]. Как известно, эффект SERS обусловлен усилением электромагнитного поля на поверхности наноразмерных металлических частиц в результате резонансного возбуждения коллективных поверхностных плазмонных колебаний [3, 4]. Условия проявления плазмонного резонанса существенно зависят от размеров и особенностей строения металлических наночастиц, а также от морфологии поверхности подложки, на которой они осаждаются [3, 4]. Таким образом, актуальной является задача исследования влияния особенностей микроструктуры поверхности, содержащей металлические наноча-

стицы, на характер проявления эффекта плазмонного резонанса.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей структуры частиц Ag, сформированных химическим способом на поверхности монокристаллического (образец № 1) и пористого кремния (образец № 2). Химический способ осаждения металлических частиц не требует применения дорогостоящего технологического оборудования, и является наиболее простым. Интерес к пористому кремнию в качестве подложки для осаждения наночастиц Ag вызван более развитой поверхностью по сравнению с монокристаллическим кремнием. В то же время, технологии, используемые для выращивания пленок пористого кремния, позволяют гибко управлять свойствами формируемых наноразмерных кремниевых кристаллитов, причем, при этом не происходит серьезных ухудшений исходных электронных состояний, локализованных в монокристаллической кремниевой подложке [5].

При изготовлении образца № 1 была использована кремниевая монокристаллическая пластина р-типа проводимости с удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и ориентацией поверхности (100). Поверхность пластины имела текстурированный рельеф за счет предварительного травления в водном растворе КОН. Для изготовления образца № 2 использовалась аналогичная крем-

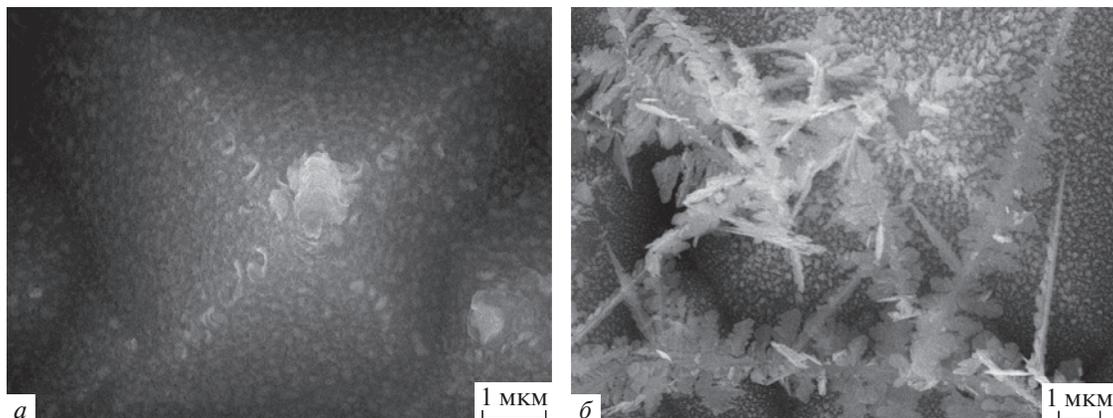
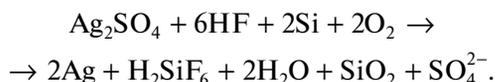


Рис. 1. Изображения поверхности образца 1 при разных длительностях процесса химического осаждения частиц Ag: 20 (а), 60 с (б).

ниевая пластина с пленкой пористого кремния, который был сформирован методом металл-стимулированного травления по технологии, подробно описанной в нашей работе [6].

Частицы Ag осаждались на поверхность монокристаллической текстурированной пластины (образец № 1) и пленку пористого кремния (образец № 2) из раствора следующего состава: 0.01 М Ag_2SO_4 ; 4.8 М HF; 92% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (соотношение компонентов 1 : 0.1 : 0.3). Капля раствора наносилась на поверхность подложки и выдерживалась в течение 20 с для обоих образцов. Аналогичная технология применялась в работе [6].

Химическая реакция, в результате которой на поверхности кремния формируются частицы Ag, обусловлена окислительно–восстановительными процессами и может быть представлена обобщенным уравнением [7]:



Процесс формирования частиц Ag на поверхности кремния можно рассматривать как электрохимическое катодное осаждение с внутренним источником ЭДС. Под действием электрического поля молекулы Ag_2SO_4 диссоциируют. Возникающие при этом ионы Ag^+ восстанавливаются до Ag на поверхности кремния. Одновременно происходит окисление атомов кремния под формирующейся частицей Ag.

Исследование структуры поверхности образцов №№ 1 и 2, содержащих частицы Ag, проводилось с помощью электронного растрового микроскопа JEOL JSM-6610LV с энергодисперсионным анализатором, позволяющим проводить элементный анализ исследуемой пространственной области.

Изображения поверхности образцов №№ 1 и 2 показаны на рис. 1а и 2а, соответственно. На пред-

ставленных изображениях видно, что поверхность обоих образцов покрыта отдельными обособленными частицами Ag.

При электрохимическом осаждении важным фактором, определяющим характер образования и роста кристаллических зародышей, является скорость пассивации катода [8, 9]. В нашем случае пассиватором является пленка окиси кремния. Разряд Ag-ионов возобновляется только после удаления окиси кремния раствором HF [8, 9]. Ионы Ag восстанавливаются на катоде (поверхности кремния) при очень малой катодной поляризации, которая обусловлена концентрационным перенапряжением (уменьшением концентрации ионов в прикатодном слое) и кристаллизационным перенапряжением [8]. Эти перенапряжения для Ag невелики, следовательно, пленка Ag растет в виде отдельных изолированных частиц, ориентированных по линиям поступления ионов [8].

Благодаря сложному рельефу поверхности текстурированной кремниевой пластины, образованному четырехгранными пирамидами, (образец № 2, рис. 1а) условия формирования частиц Ag в разных точках поверхности существенно различаются. При этом на остриях пирамид формируются наиболее крупные частицы Ag (рис. 1а). Наблюдаемая ситуация может объясняться высокой напряженностью электрического поля на остриях пирамид, что способствует повышению интенсивности процесса электрохимического осаждения Ag. Увеличение длительности процесса осаждения Ag до 60 с (рис. 1б) приводит к разрастанию и слиянию отдельных частиц. В результате этого образуются протяженные кристаллы Ag в виде дендритов (рис. 1б). Дендриты имеют протяженную структуру и отростки субмикронной толщины, что должно способствовать улучшению адсорбции органических молекул и биологических объектов микронного и субмикронного размера при реализации эффекта SERS.

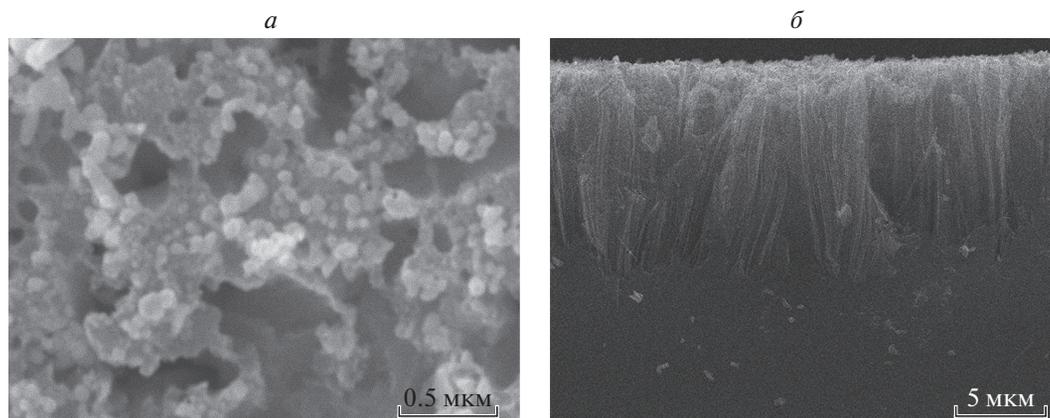


Рис. 2. Изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) образца № 2.

Изображение поверхности образца № 2 показано на рис. 2а. Частицы Ag имеют субмикронные размеры, и сосредоточены на поверхности кремниевых кристаллитов, образующих пористый слой. Механизмы процессов формирования наночастиц Ag на поверхности кристаллитов пористого кремния (образец № 2) и текстурированной кремниевой подложки (образец № 1) аналогичны.

На изображении поперечного скола образца № 2 (рис. 2б) видно, что кремниевые кристаллиты, образующие пористую пленку, представляют собой вертикально ориентированные нитеобразные структуры. Такая структура пленок пористого кремния характерна для метода металл-стимулированного травления [9]. Толщина пленки пористого кремния составляет 10 мкм. Исследование элементного состава с помощью энергодисперсионного анализатора показало, что частицы Ag сосредоточены на расстоянии не более 3–4 мкм от внешней поверхности пленки пористого кремния. На границе между пористым слоем и монокристаллической подложкой частицы Ag отсутствуют. Преимущественное осаждение частиц Ag на остриях кремниевых кристаллитов может быть обусловлено более высокой напряженностью электрического поля. Аналогичная ситуация наблюдалась в работе [6].

С целью наблюдения плазмонного резонанса для образцов №№ 1 и 2 были измерены спектры поглощения света в приповерхностной области. Для этого измерялся спектр “на отражение” участка образца, содержащего частицы Ag и нормировался на спектр, полученный от участка, не содержащего частицы Ag. Полученные таким образом спектры представлены на рис. 3 в виде зависимости интенсивности отраженного излучения в относительных единицах от длины волны. Для образца № 1, содержащего частицы Ag на текстурированной поверхности кремниевой пластины, спектр поглощения имел четко выраженный ми-

нимум при длине волны 386 нм (рис. 3). Указанная особенность характерна для явления плазмонного резонанса в ансамбле металлических наноразмерных частиц [3, 4]. В то же время, для образца № 2 наблюдается снижение интенсивности отраженного излучения в коротковолновую сторону спектра (рис. 3). По-видимому, минимум отражения имеет место в ультрафиолетовой области спектра, недоступной для используемого экспериментального оборудования.

Таким образом, используя кремниевые подложки с различной морфологией поверхности, можно управлять структурой осаждаемых частиц Ag. В свою очередь, данное обстоятельство позволяет управлять характером проявления эффекта плазмонного резонанса, что подтверждается видом спектра поглощения исследуемых образцов, представленного на рис. 3. С практической точки зрения, представленные результаты могут быть

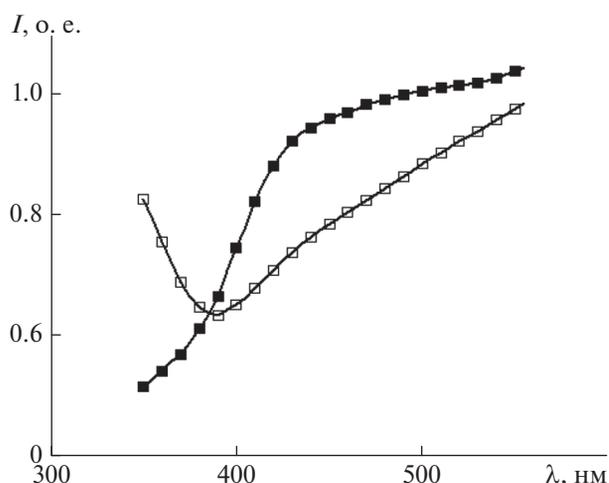


Рис. 3. Спектр поглощения света в приповерхностной области образцов № 1 (□) и № 2 (■).

полезны для создания полупроводниковых структур с наночастицами Ag, применяемых в качестве датчиков сложных органических молекул, а также биологических объектов микронного и субмикронного размера, реализующих эффект SERS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. // УФН. 1981. Т. 135. С. 345.
2. Bandarenka H.V., Girel K.V., Bondarenko V.P. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 1.
3. Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 8. С. 572.
4. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
5. Мельник Н.Н., Бурбаев Т.М., Заварицкая Т.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 2. С. 281.
6. Мельник Н.Н., Трегулов В.В., Рыбин Н.Б. и др. // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2021. Т. 48. № 1. С. 3.
7. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: КолосС, 2006. 480 с.
8. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979, 352 с.
9. Lévy-Clément C. Porous silicon formation by metal nanoparticle-assisted etching. *Handbook of porous silicon*. Springer International Publishing Switzerland, 2014. 593 p.

Research of the silver nanoparticles, deposited on the surface of a single crystal and porous silicon by the chemical method

N. N. Melnik^{a,*}, I. A. Sherstnev^a, V. V. Tregulov^b

^a*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b*Ryazan State University, Ryazan, 390000 Russia*

*e-mail: melnik@sci.lebedev.ru

The effect of the morphology of films consisting of silver nanoparticles chemically deposited on silicon monocrystalline wafers with a textured surface, as well as on porous silicon films, on the conditions for observing plasmon resonance has been studied. It is shown that the investigated semiconductor structures can be used as sensors for complex organic molecules, as well as biological objects of micron and submicron size, realizing the SERS effect.