УДК 535.016

# ФОРМИРОВАНИЕ ОСТРОВКОВЫХ SERS-ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН И КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК

© 2022 г. С. И. Серебренникова<sup>1</sup>, В. И. Кукушкин<sup>2,</sup> \*, О. В. Криставчук<sup>3</sup>, Е. Н. Морозова<sup>2</sup>, А. С. Астраханцева<sup>2, 4</sup>, А. Н. Нечаев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования

"Сколковский институт науки и технологий", Москва, Россия

 $^{2}$ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Международная межправительственная организация

"Объединенный институт ядерных исследований", Дубна, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)", Москва, Россия

> \**E-mail: kukushvi@mail.ru* Поступила в редакцию 15.11.2021 г. После доработки 06.12.2021 г. Принята к публикации 22.12.2021 г.

Продемонстрирована возможность создания металлических наноостровковых SERS-активных слоев на поверхности пористых трековых мембран из полиэтилентерефталата и кремниевых подложек, оптимизированных под возбуждающее лазерное излучение с длиной волны 532 и 785 нм. Установлены характерные закономерности изменения оптических свойств SERS-структур при изменении морфологии металлических наночастиц на поверхности подложки. Разработанные структуры могут использоваться в качестве SERS-чипов и высокочувствительных фильтрующих SERS-элементов в оптических биосенсорах.

DOI: 10.31857/S0367676522040202

### введение

Создание биосенсоров для высокочувствительного скринингового выявления инфекционных заболеваний является одной из главных задач мирового научного сообщества, особенно во время неутихающей пандемии COVID-19. Перспективным инструментом для детектирования биологических мишеней являются методы, основанные на оптической спектроскопии [1, 2]. Особый интерес при решении этого вопроса представляют технологии, базирующиеся на методах поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии (SERS – surface-enhanced Raman scattering), за счет их высокой чувствительности и быстродействия [3-8]. Однако в случае использования стандартного "сэндвич"-метода [9] для увеличения контраста в сигнале SERS между опытным образцом (содержащим исследуемую биологическую мишень) и контрольным образцом (без мишени) необходимо производить сепарацию пробы с целью ее отделения от белков и неспецифическиосажденных молекул-репортеров. Существует много различных типов сепарации: по массе, по размеру, по упругости, электрическая сепарация, магнитная сепарация и т.д.

В данной работе продемонстрирована возможность создания оптических сенсоров на основе трековых мембран (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), одновременно обладающих SERSактивной поверхностью и являющихся фильтрующими элементами. Трековая мембрана является удобной подложкой для формирования наноструктурированного слоя ввиду того, что она обладает гладкой поверхностью, а ее использование в качестве проточного сенсора имеет ряд преимуществ, свойственных этому типу мембран. ТМ обладают варьируемым в широком диапазоне диаметром пор (от 10 нм до 7 мкм) и их поверхностной плотностью  $(10^5 - 10^9 \text{ см}^{-2})$ , возможностью контролирования геометрических параметров каналов пор. хорошими механическими характеристиками. биологической инертностью материала. Ранее мы продемонстрировали способ формирования SERSструктур на поверхности ТМ (из ПЭТФ) из коллоидных наночастиц серебра, полученных методом электроискрового разряда в воде [10].

Целью данной работы являлось сравнение геометрических параметров и оптических свойств островковых наноструктур, получаемых на пористых и непористых полимерных и кремниевых подложках. В качестве метода напыления островковых металлических нанослоев использовался метод вакуумного термического напыления с автоматизированным контролем толщины и скорости напыления.

#### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью изучения влияния морфологии металлических наночастиц на оптические свойства SERSструктур создавались островковые SERS-пленки на поверхности подложек Si/SiO<sub>2</sub>, трековых мембран из ПЭТФ и непористых пленках из ПЭТФ.

Трековые мембраны получали в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований по технологии, описанной в [11]. Получение трековых мембран основано на взаимодействии пучка ускоренных тяжелых ионов с полимером. При прохождении полимерной пленки высокоэнергетические многозарядные ионы оставляют зоны деструкции вдоль траекторий бомбардирующих частиц – треки. Далее облученная пленка проходит дополнительно фотоокисление путем воздействия ультрафиолетовым (УФ) излучением, что позволяет более избирательно проводить разрушение деструктированных областей в полимере посредством послелуюшего химического травления (шелочными растворами для ПЭТФ) [12]. ТМ, используемая в данной работе, была изготовлена из ПЭТФ пленки Hostaphan RNK фирмы Mitsubishi Polyester film толщиной 19 мкм. Пленку облучали на ускорителе ИЦ-100 пучками ионов Xe<sup>26</sup> с энергией 1.16-1.22 МэВ/н. Этап химического травления проводили с помощью 2.2 М раствора NaOH при температуре 85°С. Средний диаметр пор на поверхности составил 0.36 мкм, плотность пор составляет  $2.6 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>.

Тонкие слои металла осаждались на поверхность подложек с использованием системы вакуумного термического напыления NANO 38 (Kurt J. Lesker Company, США) с автоматическим контролем толщины при давлении в камере  $8 \cdot 10^{-7}$  Торр со скоростью напыления 0.4 Å/с. Затем подложки нагревались на плитке HP-20D-Set (Daihan Scientific, Южная Корея). В результате формировались SERS-поверхности с различными латеральными размерами, высотами, формами и зазорами между металлическими наночастицами.

Исходя из данных, полученных нами ранее [13], для оптимизации островковых SERS-пленок на подложках Si/SiO<sub>2</sub> (толщина оксида кремния составляла 300 нм) напыляемая номинальная толщина серебра *h* варьировалась от 6 до 30 нм (6, 10, 15, 20, 25, 30 нм), золота – от 4.5 до 25 нм (4.5, 10, 15, 20, 25 нм). После напыления образцы отжигали на плитке при температурах T = 120, 240 или 360°C в течение 6 мин, а также исследовались образцы без отжига.

На пленки и ТМ из ПЭТФ напыляли следующие толщины серебра: 6, 10, 15 и 20 нм. После напыления образцы отжигали при температурах 120, 160 или 200°С в течение 6 мин. Дальнейшее повышение температуры ограничено термостойкостью полимера (~250°С). Полученные образцы сравнивали с образцами, не прошедшими отжиг.

Для измерения SERS-сигнала от тестовых молекул 4-ABT (4-Aminobenzenethiol, CAS Number: 1193-02-8, Sigma-Aldrich, USA) использовались Рамановские спектрометры EnSpectr R532 (с длиной волны лазерного излучения 532 нм, мощностью 30 мВт, спектральным разрешением 4—6 см<sup>-1</sup>, производитель ООО "РамМикс", РФ) и EnSpectr R785 (с длиной волны лазерного излучения 785 нм, мощностью 50 мВт, спектральным разрешением 6—8 см<sup>-1</sup>, производитель ООО "РамМикс", РФ) на базе оптического микроскопа ADF U300 (ADF Optics Co. LTD, Китай). Все измерения проводились на 10-кратном объективе в 10 повторениях и полученные спектры усреднялись.

Морфологию поверхности SERS-подложек подложек на основе Si/SiO<sub>2</sub> изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Supra 50VP (Zeiss, Германия) со сверхвысоким разрешением 1.5 нм. Образцы на основе ПЭТФ пленок и трековых мембран исследовали на микроскопе высокого разрешения с холодным полевым катодом SU8020 (Hitachi, Япония), предварительно напылив тонкий проводящий слой сплава PtPd.

Изображения образцов были обработаны программой Scanning Probe Image Processor (SPIP) с целью оценки размера наночастиц серебра и золота, напыленных на кремниевые подложки. Данная программа позволяет распознать объекты на изображении с яркостью выше пороговой, которая задавалась вручную для каждого изображения. Программа автоматически подсчитывала площадь распознанных объектов. Далее полученные в SPIP данные о диаметрах и площадях частиц были перенесены в программу Origin, в которой были построены распределения по диаметрам с каждого изображения. Так как форма полученных распределений (кроме случаев для толстых пленок с большим процентом покрытия) была близка к гауссовой, эти распределения были аппроксимированы с помощью инструментов программы Origin гауссовой функци-

ей вида: 
$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{\pi/4\ln 2}} \exp\left(-4\ln 2\frac{(d-d_a)^2}{\sigma^2}\right).$$

Значения среднего диаметра  $d_a$  и дисперсии  $\sigma$ , а также их погрешности вычислялись программой автоматически.

SEM-изображения образцов из ПЭТФ не обрабатывали с помощью программы SPIP ввиду недостаточного контраста получаемых изображений. Это связано с условиями получения изображения на поверхности трековых мембран. ПЭТФ



**Рис. 1.** Графики зависимостей интенсивности SERS-линии 1140 см<sup>-1</sup> вещества 4-АВТ от толщины напыляемого металла на подложку Si/SiO<sub>2</sub> при разных режимах отжига: для серебра при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм (*a*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм (*b*); для серебра при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм (*b*); для серебра при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 785 нм (*b*); для золота при возбуждении лазерным излучением с длиной

деструктируется под действием электронного пучка с энергией выше 3 кэВ, что определяет низкое разрешение электронного микроскопа. В результате этого получаемый контраст на изображениях не удовлетворяет условиям обработки в SPIP.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались зависимости интенсивности SERS-линии 1140 см<sup>-1</sup> тестового вещества 4-АВТ от средних латеральных размеров, форм наночастиц, а также зазоров между ними.

В табл. 1–3 для каждого из режимов отжига подложек (t) после напыления и для каждой толщины (h) напыляемого металлического слоя приведены данные по интенсивностям SERS в зависимости от морфологии наночастиц (средний диаметр ( $d_a$ ), дисперсия диаметров ( $\sigma$ ), коэффициент заполнения поверхности металлическими наночастицами (S). В табл. 1 приведены данные для напыления серебра на подложку Si/SiO<sub>2</sub>, в табл. 2 – для напыления золота на подложку Si/SiO<sub>2</sub>, в табл. 3 – для напыления серебра на поверхность ПЭТФ пленок.

В результате изучения влияния морфологии металлических наночастиц на SERS-сигнал с подложек Si/SiO<sub>2</sub> при возбуждении источниками лазерного излучения с длинами волн 532 и 785 нм были установлены следующие закономерности:

1. При больших толщинах напыления серебра или золота (от 10 до 25 нм) без проведения термического отжига на поверхности кремниевых подложек формируются вытянутые наноструктуры с большим коэффициентом заполнения *S* (табл. 1 и 2), которые имеют максимум плазмонного поглощения в ближней ИК-области [14] и обладают высоким коэффициентом усиления рамановского рассеяния на длине волны лазерного возбуждения 785 нм.

2. При лазерном возбуждении с длиной волны 532 нм усиление интенсивности оптического отклика с тестового вещества, возникающее на границе раздела Ag/SiO<sub>2</sub>, на два порядка больше, чем усиление сигнала на границе раздела Au/SiO<sub>2</sub>. А при лазерном возбуждении с длиной волны 785 нм усиление в 3–5 раз больше (в зависимости от режима термического отжига) на границе раздела Ag/SiO<sub>2</sub>, чем на Au/SiO<sub>2</sub> (рис. 1). Более низкое усиление на

### ФОРМИРОВАНИЕ ОСТРОВКОВЫХ SERS-ПЛЕНОК

<i>h</i> , нм	<i>T</i> , °C	<i>S</i> , %	<i>d</i> <sub><i>a</i></sub> , нм	σ, нм	SERS λ = 532 нм, отн. ед.	SERS λ = 785 нм, отн. ед.	SEM-изображения Гистограмм	
6	25	44	19	13.9	56600	550	(Of sec) -	200 180 160 140 - 100 5 10 15 20 25 30 35 40 - - - - - - - - - - - - -
6	120	39	16	13.3	50600	420	Ю мкм	160 - 60 Å 120 - 60 - 70 - 70 - 70 - 70 - 70 - 70 - 7
6	240	47	20	16.6	75020	420	100 yang	140 140 100 100 100 100 100 100 100 100
6	360	46	24	19.6	60400	920	100 Gase ست	120 100 100 100 100 100 100 100
10	25	55	29	22.3	32440	20800	100 saar 1 saar	90 70 60 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90
10	120	47	28	26.3	91 570	2020	100 start Lind	70 - 100 Å 60 - 100 Å 50 - 100 C 100 C 100 C 100 C 100 C 100 C 100 C 100 Å 100 C
10	240	47	30	18.2	96640	1020	Not see a	100 100 Å 240°C 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30
10	360	45	37	19.1	59360	1550	100 secs	00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00

Таблица 1. Зависимость интенсивности SERS от морфологии наночастиц серебра на поверхности подложек Si/SiO<sub>2</sub> при разных режимах напыления и отжига

# Таблица 1. Продолжение

<i>h</i> , нм	<i>T</i> , °C	<i>S</i> , %	<i>d</i> <sub><i>a</i></sub> , нм	σ, нм	SERS λ = 532 нм, отн. ед.	SERS λ = 785 нм, отн. ед.	SEM-изображения	Гистограмма	
15	25	66	_	_	46840	36400		_	
15	120	60	61	60.7	58000	26870	) Döğ mayı	140 100 100 100 100 100 100 100 100 100	
15	240	43	68	61	30470	1025	Proces	150 Å 150 Å 15	
15	360	40	78	65.2	11 800	1525	ug-ma	120- 100- 100- 100- 100- 100- 100- 100-	
20	25	88	_	_	15200	39240	100 sases	_	
20	120	85	_	_	34685	8260			
20	240	31	101	119	3600	130		30 	
20	360	40	149	113.5	4420	550	ji da se	30 20 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40	

520

## Таблица 1. Окончание

<i>h</i> , нм	<i>T</i> , °C	<i>S</i> , %	<i>d</i> <sub><i>a</i></sub> , нм	σ, нм	SERS λ = 532 нм, отн. ед.	SERS λ = 785 нм, отн. ед.	SEM-изображения	Гистограмма	
25	25	81	_	_	7750	32660		_	
25	120	26	9	6	3500	7820	<u></u>	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	
25	240	46	183	133	1255	250		200- 200-	
25	360	38	192	118	595	150	2.00mm	9 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40	
30	25	86	_	_	820	1070	- 1 MM	_	
30	120	45	19	11	1270	170	<u>. 380 якс</u> ,	21 30 Å 30 Å 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C 10 °C	
30	240	53	—	_	2010	180		_	
30	360	35	334	244	400	140		70 60 	

Таблица 2. Зависимость интенсивности SERS от морфологии наночастиц золота на поверхности подложек Si/SiO<sub>2</sub> при разных режимах напыления и отжига

<i>h</i> , нм	T, °C	<i>S</i> , %	<i>d</i> <sub><i>a</i></sub> , нм	σ, нм	SERS λ = 532 нм, отн. ед.	SERS λ = 785 нм, отн. ед.	SEM-изображение	Гистограмма
4.5	25	42	16	11.5	476	760	100 Mea	500 - 43 Å 9°С 100 - 9°С 100 - 9°С
4.5	120	38	14	11	1120	475	100 spa	309 219- 200- 119- 0 0 0 0 200 200 200 200 200 200 200 20
4.5	240	31	14	10.7	1222	320	2.300	160 140 100 100 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
4.5	360	38	19	16.8	1206	295		50 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40
10	25	67	_	_	406	3572	300 p.r.	_
10	120	43	27	26.2	630	2874	Utiliana	100 100 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
10	240	52	35	24	1210	597		60 90 40 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1
10	360	51	31	21.4	855	288	ing source of the source of	70 60 50 71 60 50 72 60 50 72 60 50 72 60 50 72 60 50 72 72 72 72 72 72 72 72 72 72 72 72 72

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 4 2022

Таблица 2. Продолжение

<i>h</i> , нм	<i>T</i> , °C	<i>S</i> , %	<i>d</i> <sub><i>a</i></sub> , нм	σ, нм	SERS λ = 532 нм, отн. ед.	SERS λ = 785 нм, отн. ед.	SEM-изображение	Гистограмма
15	25	76	_	_	578	6800	100 ane.	_
15	120	76	_	_	355	7160	100 and L	_
15	240	82	_	_	404	522	лан. Эргин	_
15	360	57	_	_	350	340		_
20	25	95	_	_	380	5640	100 ma	_
20	120	92	_	—	280	3624	100 not.	_
20	240	79	_	_	353	505	annar	_
20	360	70	_	—	400	250		_
25	25	96	_	_	230	2950		_

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 4 2022

<i>h</i> , нм	<i>T</i> , °C	<i>S</i> , %	<i>d</i> <sub><i>a</i></sub> , нм	σ, нм	SERS λ = 532 нм, отн. ед.	SERS λ = 785 нм, отн. ед.	SEM-изображение	Гистограмма
25	120	98	_	-	198	1634	MI 601	_
25	240	93	_	_	270	250	100 Mg	_
25	360	93	_	_	205	250	ψeen	_

Таблица 2. Окончание

золоте объясняется тем, что в оптическом частотном диапазоне в золоте наблюдается рост мнимой части диэлектрической проницаемости из-за возникновения межзонных переходов [15]. Это является одной из причин затухания поверхностных плазмон-поляритонов. Выравнивание коэффициентов усиления в ИК-области является следствием сдвига положения (при переходе от Ag/SiO<sub>2</sub> к Au/SiO<sub>2</sub>) контура плазмонного поглощения в красную область спектра [16].

3. Для толщин серебра 6 и 10 нм процент заполнения и форма (круглая) примерно одинаковы для всех температур отжига. Для толщин серебра 15 и 20 нм процент заполнения при температурах отжига 0 и 120°С значительно больше, чем при нагреве до 240 и 360°С. Для толщин 25 и 30 нм без нагрева процент заполнения поверхности металлом гораздо больше, чем с нагревом.

Средние диаметры частиц, если сравнивать при одинаковых режимах отжига, как правило, растут с увеличением толщины серебряного слоя.

Таблица 3. Зависимость интенсивности SERS от морфологии наночастиц серебра на поверхности ПЭТФподложек при разных режимах напыления и отжига

Режимы	Толщина Ag					
Тежимы	6 нм	10 нм	15 нм	20 нм		
Без нагревания (25°С)	365	708	772	322		
120°C	8740	4120	3054	1308		
160°C	6265	1940	940	734		
200°C	1230	1294	1140	985		

4. Для золота для толщин 4.5 и 10 нм проценты заполнения небольшие для всех температур отжига и принимают значения от 31 до 52%. При толщинах слоя золота более 10 нм наногранулы начинают слипаться и процент заполнения значительно повышается.

5. При возбуждении золотых и серебряных SERS-подложек лазерным излучением с длиной волны 532 нм интенсивность рамановского рассеяния имеет преимущественно падающий характер по мере увеличения толщины напыленного слоя при любых режимах нагрева или его отсутствии (рис. 1а и 1б). Такое поведение сильно отличается от измерений при зондирующем излучении с длиной волны 785 нм (рис. 1в и 1г). При высоком нагреве (режимы 240 и 360°С) как серебряных, так и золотых подложек интенсивность почти не зависит от толщины напыленной пленки. Однако в режиме слабого нагрева и его отсутствии интенсивность рамановского рассеяния имеет резкое увеличение на два порядка при толщинах напыленного серебра в диапазоне 10-25 нм и на один порядок для золота толщиной 10-20 нм.

6. Наибольший коэффициент усиления интенсивности рамановского рассеяния при длине волны зондирующего лазерного излучения 532 нм имеют серебряные SERS-подложки с толщиной серебра 10 нм с отжигом 120°С (табл. 1). Наибольший коэффициент усиления интенсивности рамановского рассеяния при длине волны зондирующего лазерного излучения 785 нм имеют серебряные SERS-подложки с толщиной серебра 20 нм в отсутствии термического воздействия (табл. 1).

160°C





Рис. 2. СЭМ ПЭТФ пленок с разными толщинами напыленного слоя серебра при разных температурах отжига.



Рис. 3. СЭМ ПЭТФ ТМ со слоем серебра толщиной 6 нм при разных температурах отжига.

При увеличении толщины напыляемого слоя серебра на полимерную поверхность наблюдается укрупнение наносфер вплоть до их слияния и формирования продольных извилистых структур. Значимых различий (влияния пор) в получаемых серебряных слоях на непористой и пористой поверхности не обнаружено. При увеличении температуры отжига на образцах с одинаковой толщиной напыленного слоя происходит небольшое увеличение наносфер за счет их слияния и укрупнение продольных структур (рис. 2 и 3). Что касается усиления сигнала рамановского рассеяния на ПЭТФ, то оно достигает максимального значения при толщине серебра 6 нм и отжиге при температуре 120°С (рис. 4). При увеличении толщины слоя серебра и температуры отжига сигнал SERS стремительно падает. Напыление слоя серебра толщиной более 6 нм приводит к полному покрытию полимерной поверхности пленки или трековой мембраны. На ПЭТФ-подложках без

120°C

6 нм



**Рис. 4.** Графики зависимостей интенсивности SERSлинии  $1140 \text{ см}^{-1}$  вещества 4-АВТ от толщины напыляемого серебра на ПЭТФ-подложку при разных режимах отжига.

термического воздействия и при сильном термическом воздействии (200°С) SERS-сигнал низкий при любой толщине слоя серебра (табл. 3). В первом случае это связано с отсутствием выраженных наносфер, а во втором случае это вызвано формированием вытянутых наноструктур, которые обеспечивают плазмонный резонанс в красной спектральной области (вдали от частоты лазерного возбуждения).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В металлических наночастицах, размеры которых сопоставимыми с величиной глубины проникновения электромагнитного поля видимого лазерного излучения (10-50 нм), свойства поверхностных плазмон-поляритонов критически сильно зависят от геометрических размеров этих наночастиц [13]. В данной работе было показано, что для ллины волны лазерного возбужления 532 нм оптимальными SERS-наноструктурами являются поверхности в виде округлых металлических гранул с коэффициентом заполнения порядка 50%, а для длины волны 785 нм – в виде вытянутых гранул с коэффициентом заполнения более 75% (табл. 1 и 2). Методами рамановской спектроскопии были установлены закономерности в изменении оптических свойств серебряных и золотых SERS-подложек на основе Si/SiO<sub>2</sub> при изменении морфологии металлических наночастии.

Схожие условия были применены для формирования SERS-активного слоя на поверхности полимерных пленок и трековых мембран из полиэтилентерефталата. Показано, что максимальная интенсивность сигнала достигается на наноструктурах серебра с напылением 6 нм и температуре отжига 120°С. Полученные пористые SERS-активные субстраты могут быть использованы для предварительной очистки пробы и последующей детекции методом рамановской спектроскопии.

Результаты данной работы имеют большую прикладную значимость, так как разработанные высокочувствительные оптические сенсоры на основе фильтрующих элементов в виде трековых мембран могут быть использованы в медицине, биологии, промышленности и сельском хозяйстве.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием ИФТТ РАН в части исследований с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-04-60077).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jin C.J., Lee T.Y., Koo B. et al. // Sens. Actuat. B. 2018. V. 255. P. 2399.
- 2. Maddali H., Miles C.E., Kohn J., O'Carroll D.M. // Chembiochem. 2021. V. 22. P. 1176.
- 3. *Sha M.Y., Xu H., Penn S.G. et al.* // Nanomedicine. 2007. V. 2. P. 725.
- Chon H., Lee S., Son S.W. et al. // Analyt. Chem. 2009. V. 8. P. 3029.
- 5. *Wang J., Wu X., Wang C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 31. Art. No. 19958.
- Lopez A., Lovato F., Oh S.H. et al. // Talanta. 2015. V. 146. P. 388.
- Gribanyov D., Zhdanov G., Olenin A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 1842.
- 8. Zavyalova E., Ambartsumyan O., Zhdanov G. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1394.
- 9. Kukushkin V.I., Ivanov N.M., Novoseltseva A.A. et al. // PLOS One. 2019. V. 14. Art. No. e0216247.
- 10. Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Kukushkin V.I. et al. // Colloid J. 2017. V. 79. P. 637.
- 11. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю. и др. // Атом. энергия. 1989. Т. 67. № 4. С. 274.
- 12. Apel P.Yu. // Radiat. Instr. 1995. V. 25. Nos. 1-4. P. 667.
- 13. Кукушкин В.И., Астраханцева А.С., Морозова Е.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. С. 182; Kukushkin V.I., Astrakhantseva A.S., Morozova E.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. P. 133.
- 14. Huang X., Neretina S., El-Sayed M.A. // Adv. Mater. 2009. V. 21. V. 48. P. 4880.
- Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370.
- 16. Garcia M.A. // J. Phys. D. 2011. V. 44. Art. No. 283001.

# Formation of island SERS-films on the surface of track membranes and silicon substrates

S. I. Serebrennikova<sup>*a*</sup>, V. I. Kukushkin<sup>*b*, \*</sup>, O. V. Kristavchuk<sup>*c*</sup>, E. N. Morozova<sup>*b*</sup>, A. S. Astrakhantseva<sup>*b*, *d*</sup>, A. N. Nechaev<sup>*c*</sup>

<sup>a</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, 121205 Russia

<sup>b</sup> Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>c</sup> Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>d</sup> Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia

\*e-mail: kukushvi@mail.ru

The possibility of creating metallic nanoisland SERS-active layers on the surface of porous track membranes made of polyethylene terephthalate and silicon substrates optimized for exciting laser radiation with wavelengths of 532 and 785 nm is demonstrated. The characteristic regularities of changes in the optical properties of SERS structures with changes in the morphology of metal nanoparticles on the substrate surface have been established. The developed structures can be used as SERS chips and highly sensitive filtering SERS elements in optical biosensors.