

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 621.382

Қолжазба құқығында

ИКРАМОВА САЛТАНАТ БАУЫРЖАНҚЫЗЫ

**Наноқұрылымды шалаөткізгішті сенсорлардың электрлік
және оптикалық қасиеттеріне кеуектіліктің әсері**

6D071900 – Радиотехника, электроника және телекоммуникациялар

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесші:
ф.-м.ғ.к., профессор м.а.
Диханбаев Кадыржан Кенжеевич

Шетелдік ғылыми кеңесші:
ф.-м.ғ.д., профессор
Тимошенко Виктор Юрьевич
(Мәскеу, Ресей)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2023

АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертацияда тиісті анықтамалары бар мынадай терминдер қолданылды.

Нанокұрылым (nanostructure) – қасиеттері құрылымдық элементтердің өлшемімен ғана емес, сонымен бірге олардың кеңістікте өзара орналасуымен де анықталатын жасанды немесе табиғи шыққан наноөлшемді объектілердің жиынтығы.

Плазмон – бос электрондық газдардың коллективті тербелісін құрайтын, плазмалық тербелістердің квантталуына жауап беретін квазибөлшек.

Беттік плазмандар (поляритондар) – шалаөткізгіш пен диэлектрик шекарасында өте жұқа қабатта таралатын электромагниттік қоздыруды көрсетеді. Олар диэлектриктердегі электромагниттік өріс пен шалаөткізгіштегі электронды плазманың өзарабайланысы нәтижесінде пайда болады.

Плазмондық резонанс (plasmon resonance) – сыртқы электромагниттік толқын жиілігі беттік плазмандардың жиілігімен сәйкес келген кездегі электрондардың резонанстық тербелістері.

LSPR – локализацияланған беттік плазмондық резонанс, плазмандарды қоздыру үшін қолданылатын өлшемдері жарықтың толқын ұзындығымен бірдей немесе кіші өлшемдегі нанобөлшектерде беттік плазмандарды ұстап қалу нәтижесі.

Адсорбция – сұйықтықтың немесе қатты дененің (адсорбенттің) беткі қабатының қандай да бір затты (адсорбатты) сіңіруі. Адсорбцияның екі түрі бар: физикалық және химиялық. Физикалық адсорбцияның маңызды айырмашылығы-оның қайтымдылығы.

Por-SiNWs – Көпекті кремний наножібі

MACE (metal assisted chemical etching) – метал көмегімен химиялық жеміру

СЭМ- скандаушы электронды микроскоп

TEM (transmission electron microscopy) – трансмиссиялық электронды микроскопия

EDX анализ (Energy Dispersive X-ray Analysis) – энергодисперсті рентгендік талдау

SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) – Беттік күшейтілген Рамандық шашырау

NPs (nanoparticles) – нанобөлшектер

SiNWs: Au-NPs – алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері

SiNWs: Ag-NPs – күміс нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері

SiNWs: Au/Ag-NPs – алтын/күміс нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері

VAC – вольт-амперлік сипаттама

LFIEF (local electric field enhancement factor) – локальді өрістің күшейту коэффициенті

HF (hydrogen fluoride) – фтор сутегі

HAuCl₄ (Chloroauric acid) – тетрахлороаурат сутегі қышқылы, хлорлы алтын қышқылы

H₂O₂ (Hydrogen peroxide) – сутегі қышқылы

AgNO₃ (silver nitrate) – күміс нитраты

c-Si – кристалды кремний

HNO₃ – азот қышқылы

fM – фемтомоль

PL (ФЛ) – фотолюминесценция

Por-Si – кеукті кремний

R6G – Родамин G

MB – метилен көк

RB – Родамин B

H₂SO₄ – күкірт қышқылы

HCl – тұз қышқылы

In – индий

Au-NPs – алтын нанобөлшегі

Ag-NPs – күміс нанобөлшегі

t_{dep} – отырғызу уақыты

ШМО – шалаөткізгіш металл оксиді

ГШМО – гетероқұрылымды шалаөткізгіш металл оксиді

FET (field effect transistors) – өрістік транзисторлар

1 ppm (parts per million) – шаманың миллионнан бір бөлігі немесе 10⁻⁶ шама мәні

1 ppb (parts per billion) – шаманың миллиардтан бір бөлігі немесе 10⁻⁹ шама мәні

1 ppt (parts per trillion) – шаманың триллионнан бір бөлігі немесе 10⁻¹² шама мәні

Por-SiNWs – кеукті кремний наножіптері

Por-SiNWs:Ag-NPs – бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кеукті кремний наножіптері

Por-SiNWs:Ag-NPs – бетіне күміс нанобөлшектері отырғызылған кеукті кремний наножіптері

МАЗМҰНЫ

АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР.....	2
КІРІСПЕ.....	6
1 ӘДЕБИ ШОЛУ.....	11
1.1 Шалаөткізгіш нанокұрылымдардың сенсорлық қасиеттері.....	11
1.2 Кеукті кремнийлік нанокұрылымдарды қалыптастыру механизмдері.....	15
1.3 Кремний наножіптері массивтерінен жасалған сезімтал элементтің электрлік сенсорлық жауаптары.....	23
1.4 Кремний наножібі негізінде жасалған SERS төсемдерінің молекулалық сенсорларда сезімтал элемент ретінде қолданылуы және олардың оптикалық сенсорлық жауаптары	32
1.5 Әдебиетке шолу қорытындылары.....	40
2 ТӘЖІРИБЕ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕРІ МЕН ҚОНДЫРҒЫЛАРЫ	42
2.1 MACE әдісі арқылы SiNWs массивтерін өсіру.....	42
2.2 SiNWs: Au/Ag-NPs құрылымдарын дайындау.....	43
2.3 SERS төсемдерінде бояғыш молекулаларының адсорбциялануы.....	44
2.4 Электр контактілерінің схемасы.....	47
2.5 Беттің меншікті ауданын сынаптық порометрия әдісімен анықтау.....	48
2.6 Кеуктілік диаметрін анықтау.....	50
2.7 SiNWs массивтері және алтын, күміс нанобөлшектерінің өлшемін анықтау әдісі.....	51
2.8 Сенсорлық элементті СЭМ нәтижелері бойынша EDX, элементтік талдау әдісімен зерттеу.....	51
2.9 SiNWs массивтері кеуктілігін box-counting әдісімен анықтау.....	52
2.10 SiNWs және SiNWs: Au-NPs құрылымы негізіндегі сенсорлық элементтердің электрлік және оптикалық жауаптарын зерттеуге қолданылған тәжірибелік қондырғылары.....	53
2.10.1 SiNWs және SiNWs: Au/Ag-NPs нанокұрылымдарын микроскоп әдісімен зерттеу.....	53
2.10.2 SiNWs және SiNWs: Au/Ag-NPs нанокұрылымдарының оптикалық спектрлерін өлшеу	54
2.10.3 Шалаөткізгіш нанокұрылымдардың беттік меншікті ауданын және кеуктілік диаметрін өлшеу қондырғысы.....	55
2.10.4 SiNWs және SiNWs: Au-NPs негізінде жасалған сенсорлық элементтердің вольт-амперлік сипаттамасын өлшеу қондырғысы.....	57
2.10.5 Нанокұрылымдарды шалаөткізгіштердің Рамандық спектрлерін өлшеу.....	58
2.10.6 2-бөлім бойынша қорытынды.....	59
3 ТӘЖІРИБЕЛІК НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ.....	60
3.1 SiNWs: Au/Ag-NPs сенсорлық элементтердің құрылымдық қасиеттері.....	60
3.2 SiNWs сенсорлық элементтері үшін кеуктілік мәндерін box-counting әдісімен анықтау нәтижелері.....	65

3.3 Por-SiNWs сенсорлық элементінің меншікті беттік ауданын және кеуектілік диаметрін анықтау нәтижелері.....	65
3.4 SiNWs: Au-NPs сенсорлық материал құрамын элементтік талдау, EDX әдісі арқылы анықтау нәтижелері.....	67
3.5 Сенсорлық элементтердің толық шағылу спектрлерін өлшеу.....	69
3.6 3-бөлім бойынша қорытынды.....	71
4 POR-SINWS МАССИВТЕРІ ЖӘНЕ POR-SINWS:AU-NPS МАССИВТЕРІ НЕГІЗІНДЕ ЖАСАЛҒАН СЕЗІМТАЛ ЭЛЕМЕНТТІҢ ЭЛЕКТРЛІК СЕНСОРЛЫҚ ЖАУАБЫН ЗЕРТТЕУ.....	72
4.1 SiNWs және SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементінің вольт-амперлік сипаттамасын зерттеу нәтижелерін талдау	72
4.2 4-бөлім бойынша қорытынды.....	83
5 SINWS ЖӘНЕ SINWS:AU-NPS СЕЗІМТАЛ ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ ОПТИКАЛЫҚ СЕНСОРЛЫҚ ЖАУАБЫН ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ.....	84
5.1 SiNWs: Au-NPs сезімтал элементінің Родамин В және метилен В бояғыш молекулаларына оптикалық сенсорлық жауабын зерттеу нәтижелерін талдау...	84
5.2 5-бөлім бойынша қорытынды.....	98
ҚОРЫТЫНДЫ.....	99
ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	101

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыста бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний жіп тәріздес нанокұрылым қабаттарынан тұратын қатты дене электроникасы құрылғылары және қондырғыларымен интеграциялауға болатын молекулалық сенсориканың сезімтал элементінің параметрлері мен сипаттамаларын тәжірибелік зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Тақырыптың өзектілігі

Төмен жұмыс температурасы, жылдам динамикалық реакциясы және жоғары селективтілігі бар химиялық сенсорлар қоршаған орта мен денсаулықты бақылауда сұранысқа ие. Сенсорлардың сезімталдығы мен селективтілігі сезімтал материалдың қасиеттерімен анықталады. Сондықтан да, шалаөткізгіш сезімтал элементтің электрлік және оптикалық сенсорлық сезімталдығын зерттеу қазіргі электрониканың өзекті мәселелерінің бірі болып табылады.

SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , ZnO , CuO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO , PdO , In_2O_3 кеуекті кең зоналы шалаөткізгіш металл оксидтеріне негізделген әр түрлі типтегі газ сенсорлары белсенді түрде әзірленуде және қолданылады. Дегенмен, мұндай сенсорлардың елеулі кемшіліктеріне олардың реакциясының тұрақтылығының жеткіліксіздігі, сондай-ақ сезімтал элементті ($250\text{-}500^\circ\text{C}$) температураға дейін қыздыру қажеттілігі жатады. Бұл қосымша энергия шығындарына, уақыт өте келе сезімтал қабат материалының деградациясына және өрт және жарылыс қаупі бар атмосферада жұмыс істеуге байланысты белгілі бір тәуекелдерге әкелуі мүмкін. Сондықтан бөлме температурасына жақын температурада қоршаған ортадағы молекулаларды анықтау үшін жаңа шалаөткізгіш сезімтал элементтерді жасау өте маңызды.

Әртүрлі сезімтал материалдардың ішінде кремний наножіптері перспективті сенсорлық қасиеттерімен, биоүйлесімділігімен, үлкен меншікті беттік ауданымен, оны әртүрлі функционалдық топтармен өзгерту мүмкіндігімен, жылдам жауап беруімен және бөлме температурасында оптикалық және электрлік сипаттамалардың жақсы қайталануымен, сондай-ақ қазіргі заманғы кремний негізіндегі шалаөткізгіш технологиясымен үйлесімділігімен ерекше назар аудартты.

Металл-ынталандырылған химиялық жеміру (МАСЕ) көмегімен кеуекті кремний қабатын өсіру газ және сұйық молекуласын адсорбциялау үшін белсенді сенсорлық материал ретінде қызмет ете алатын кремний наножіп массивтерінің түзілуіне алып келеді. Кремний наножіптерінің түзілу заңдылықтары мен физикалық қасиеттері туралы көптеген ғылыми еңбектерге қарамастан, мұндай құрылымдарда молекулалық зондтау бойынша аяқталған зерттеулер жоқ.

Кеуекті кремний наножіптері массивтерінде өткізгіштігі жоғары металл нанобөлшектерінің болуы мұндай жүйелерде сенсорлық қолданбалар үшін маңызды болып табылатын бірқатар жаңа бірегей қасиеттердің пайда болуына әкелетіні белгілі. Олардың ішінде көрінетін спектрлік облыста электромагниттік сәулеленудің металл нанобөлшектерінің бос беттік электрондарымен

байланысына негізделген жарықтың беттік күшейтілген комбинациялық шашырау эффектісі (алып рамандық шашырау немесе SERS-эффект) жатады. Қазіргі таңда SERS эффектісі экология, химиядан биосенсорикаға дейінгі көптеген қосымшалар үшін маңызды өте төмен концентрациядағы мақсатты молекулаларды анықтау үшін кеңінен қолданылады.

Әдетте SERS белсенді төсемнің тиімділігі төсем морфологиясына және плазмондық нанобөлшектердің физикалық қасиеттерінен тәуелді болатын күшейту коэффициентімен сипатталады. SERS-тің максималды тиімділігі металл нанобөлшектерінің жақын орналасуынан пайда болған электр өрісінің «ыстық нүктелеріне» байланысты. SERS сигналының қайталануы мен тұрақтылығы SERS белсенді беттерінің тиімділігін бағалаудың маңызды көрсеткіші болып табылады. Бұл төсем бетінің жақсы басқарылатын және ұзақ уақыт бойы тұрақты болуы керек дегенді білдіреді. Сондықтан, әмбебап және тиімділігі жоғары SERS төсемдеріндегі биомолекулалар үшін тиімді электронды құрылғыларды (сенсор) жасау әлі де жалғасуда. Жаңа технологиялар әзірленіп, жаңа нанокұрылымды материалдар және оларды қолдану әдістері ұсынылып келеді.

Оптоэлектронды құрылғыларға арналған кремний наножіптерінің негізгі физика-химиялық қасиеттері егжей-тегжейлі зерттелгеніне қарамастан, шалаөткізгіш сезгіш элементтердің кеуектілігінің электрлік және оптикалық сенсорлық сезімталдыққа әсері сияқты сенсорика үшін маңызды бірқатар мәселелер жеткілікті түрде зерттелмеген. Молекулалық сенсорикадағы кеуекті кремний нанокұрылымдарының электрлік сенсорлық сезімталдығын пайдалануға кедергі келтіретін ықтимал себептердің бірі – олардың бетінің біртіндеп тотығу факторы, ол кеуектілікке де байланысты. Бүгінгі таңда радиоэлектроника мен оптоэлектрониканың өзекті міндеттерінің бірі кеуекті кремний наножіптері құрылымдарында бір мезгілде электрлік және оптикалық жауаптарды қолдануға негізделген тиімді электронды сенсорлық құрылғыларды құру болып табылады.

Жұмыстың мақсаты бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножібі нанокұрылымы қабаттары негізіндегі шалаөткізгіш сенсорлық элементтің электрлік және оптикалық сенсорлық сезімталдығына кеуектіліктің әсерін тәжірибелік түрде зерттеу болып табылады.

Зерттеу міндеттері

1. Бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі молекулалық сенсордың шалаөткізгіштік элементін дайындаудың технологиялық режимдерін оңтайландыру және құру.

2. Молекулалық сенсордың сезімтал элементінің кеуектілігінің газ тәріздес аммиак буындағы электрлік сенсорлық сезімталдығына әсерін зерттеу және ең жоғары сезімталдыққа жету үшін кеуектіліктің оңтайлы мәнін анықтау.

3. Сенсорлық құрылымдағы органикалық бояғыштар молекулаларынан жарықтың комбинациялық шашырауының салыстырмалы интенсивтілігі сигналына кеуектіліктің әсерін зерттеу және мұндай құрылымдарда сенсорлық сигналдың пайда болуының негізгі заңдылықтарын ашу.

Зерттеу нысандары: кеукті кремний наножібі негізіндегі молекулалық сенсорлық элементтер, алтын нанобөлшектері, беттік плазмондар, кеуктілік.

Зерттеу пәні: морфология, бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі сенсорлық материалдың электрлік және оптикалық қасиеттері, жарықтың беттік-күшейтілген комбинациялық шашырауы, плазмоника, молекулалық сенсорика.

Зерттеу әдістері: металл-ынталандырылған химиялық жеміру, скандаушы және трансмиссиялық электронды микроскопия, энергодисперсті рентгендік спектроскопия, рамандық спектроскопия, box-counting, ImageJ, сынаптық порометрия, сұйық ерітінді көмегімен металлдарды химиялық отырғызу, NI ELVIS II+ цифрлық әмбебап станция көмегімен зерттелінетін үлгілердің вольт-амперлік сипаттамаларын өлшеу әдісі, Ntegra Spectra, NT-MDT спектрофотометрін қолданып сенсорлардың оптикалық сипаттамаларын тіркеу.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер

1. Кремний наножіптері қабаттарына негізделген, кейін олардың бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған бөлме температурасында электрлік және оптикалық сигналдарды қабылдау арқылы молекулаларды анықтауға арналған оптоэлектронды сенсор келесі параметрлерде ең жоғары тиімділікті көрсетеді: кремний наножіптерінің ұзындығы 5-тен 35 μm дейін, көлденең қимасы шамамен 100 нм, алтын нанобөлшектерінің өлшемі шамамен 10 нм және қабықшаның кеуктілігі 50-ден 85 % аралығында.

2. Ұзындығы шамамен 10 μm және кеуктілігі шашамен 70 % кремний наножіптері массивтеріне негізделген сенсорлық құрылымдардағы шамамен 100 ppm концентрациядағы аммиак буына электрлік сенсорлық сезімталдық наножіптердің бетіне алтын нанобөлшектерін қосқан жағдайда 5-7 есе артады және құрылымдарға түсірілген 1-10 В кернеу және 1-25 мА ағынды ток кезінде байқалады.

3. Алтын нанобөлшектері бар кремний наножіптері құрылымында адсорбцияланған органикалық бояғыштар молекулаларында жарықтың алып комбинациялық шашырау эффектiсіне негізделген оптикалық сенсорлық сезімталдық белсенді элементтің кеуктілігі шамамен 50 % болғанда ең үлкен мәндерге жетеді, салыстырмалы интенсивтілік сенсорлық сигналын күшейту коэффициенті шамамен 10^5 құрайды, ал аналит молекулалары 10^{-15} моль анықтау шегімен детектрленеді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы келесідей

1. Газ тәріздес аммиак буында алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі шалаөткізгіш сезімтал материалдардың электрлік сенсорлық жауабына кеуктіліктің әсері тәжірибелік түрде зерттелінді және максималды сезімталдыққа қол жеткізу үшін шамамен 70% кеуктіліктің оңтайлы мәні табылды.

2. Алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі наноқұрылымды сенсорлық материалдардағы органикалық бояғыштар молекулаларынан оптикалық сенсорлық жауаптар зерттелінді және

молекулаларды анықтау үшін мұндай құрылымдардың оңтайлы кеуектілігі шамамен 50% болатыны анықталды.

3. Алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі сенсорлық материалдарды шамамен 10^{-15} моль концентрациядағы органикалық бояғыш молекулаларын детектрлеу үшін пайдаланылуы мүмкін екендігі анықталды.

Зерттеудің ғылыми-практикалық маңыздылығы

1. Зерттеу нәтижелері шағын мақсатты молекулаларды анықтау үшін алтын нанобөлшектері бар кремний наножіптерінің тығыз массивтерін шығаратын сенсорлық элементтерді алудың технологиялық режимдерін табуға мүмкіндік береді, бұл биомедициналық және экологиялық қолданбалар үшін оптоэлектрондық сенсордың сезімтал элементін дайындауда пайдалы болуы мүмкін.

2. Кремний наножіптері кеуектілігінің сенсорлық материалдардың электрлік және оптикалық жауаптарына әсерін зерттеуде алынған нәтижелерді молекулалық сенсорлардың жаңа түрлерін өндіруде және олардың жұмысының тиімділігін арттыруда қолдануға болады.

Зерттеу көздері болып қазіргі заманғы наноэлектрониканың негізгі тәжірибелік ережелері, сондай-ақ сенсорлық технология, плазмоника сияқты ғылым мен техниканың сабақтас салалары, сонымен қоса пайдаланылған әдебиттер тізімінде келтірілген түпнұсқалы ғылыми еңбектердің нәтижелері жатады.

Автордың жеке үлесі. Жұмыстың негізгі кезеңдері, кремний наножіптері үлгілерін алу және олардың бетіне металл нанобөлшектерін отырғызу, үлгілер бетіне контактілерді орнату, электрлік және оптикалық қасиеттерді зерттеу, кеуектілікті анықтау және нәтижелерді талдауды автордың жеке өзі орындады. Сканерлеуші және трансмиссиялық электронды микроскоптың көмегімен алынған микрофотографияларды автор Астана қаласында өткен тағылымдама аясында жеке алды. Негізгі ғылыми зерттеу жұмыстары Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-і, физика-техникалық факультетіндегі Ашық типтегі Ұлттық нанотехнологиялық зертханасында және шалаөткізгіш аспаптар зертханасында орындалды. Астана қаласындағы Назарбаев Университетінің материалдар мен лазерлік технологияларды тереңдетілген зерттеулер зертханасында (AMRELAT) таза кеуекті кремний наножіптерінің және алтын және күміс нанобөлшектері бар кеуекті кремний наножіптерінің микрофотографияларын түсіру, оптикалық қасиеттерін өлшеу жұмыстары жүргізілді. Автор зерттеу тобының құрамында кремний наножіптерінің жұқа қабықшаларының электрондық және оптикалық қасиеттерін алу технологиясы мен құрылымдық және плазмоникалық түрлендіру әдісін әзірледі. Қорғалатын ережелер, негізгі нәтижелер мен қорытындылар ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жасалынды.

Жұмыс нәтижелерінің сенімділігі құрылымдық, электрлік, оптикалық бірін-бірі толықтырушы кешендерді қолдану арқылы қамтамасыз етіледі: трансмиссиялық және сканерлеуші электрондық микроскопия, рентгендік энергия-дисперстік спектроскопия, Раман спектроскопиясы, оптикалық шағылу

спектроскопиясы, сенсорлардың вольт-амперлік сипаттамаларын өлшеу және наноқұрылымдардың кеуектілігін анықтау.

Жұмысты апробациялау

Зерттеу нәтижелері бойынша 11 мақала жарияланды, оның ішінде ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған жарияланымдарда 4, Web of Science және/немесе Scopus индекстейтін халықаралық ғылыми журналдарда 2 (International Journal of Molecular Sciences – Q1, IF 6.628; Applied Sciences – Q2, IF 2.921), ресейлік ғылыми дәйексөздер индексінің дерекқорына енгізілген ғылыми басылымдарында 1, халықаралық конференциялардың тезистер жинақтарында 3 жарияланым, соның ішінде 1 шетелдік (The 6-th International Symposium and Schools for Young Scientists on Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine. November 20-24, 2021. Moscow) конференция және 1 авторлық куәлік (№28638, 7.09.2022 ж.).

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыс жоспарымен байланысы

Диссертациялық жұмыс ҚР ҒЖБМ ҒК ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру бағдарламасы бойынша «Наноқұрылымданған шалаөткізгіштердің бейсызық электрлік, оптикалық және фракталдық-геометриялық сипаттамаларының өзара байланысы», № ГР 0118РК00200 (2018 - 2020 ж) және Назарбаев Университетінің бірлескен зерттеулер бағдарламасы (CRP) «Бүйрек ауруларының биомаркерлері ретінде несеп протеиндерінің механикохимиялық қасиеттерін инвазивті емес бағалау үшін гибриді Brillouin-Raman спектроскопиясын әзірлеу және валидациялау» № 091019CRP2105 (2020-2022 ж.) тақырыптарындағы ҒЗЖ шеңберінде орындалды.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Жұмыс кіріспеден, негізгі бөлімнен (әдебиеттік шолу, тәжірибелік бөлім, нәтижелер және оларды талқылау), қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертацияның көлемі 109 бет машинамен басылған мәтінді құрайды, оның ішінде 82 сурет, 6 кесте, 31 формула және 123 пайдаланылған әдебиеттер.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Шалаөткізгіш нанокұрылымдардың сенсорлық қасиеттері

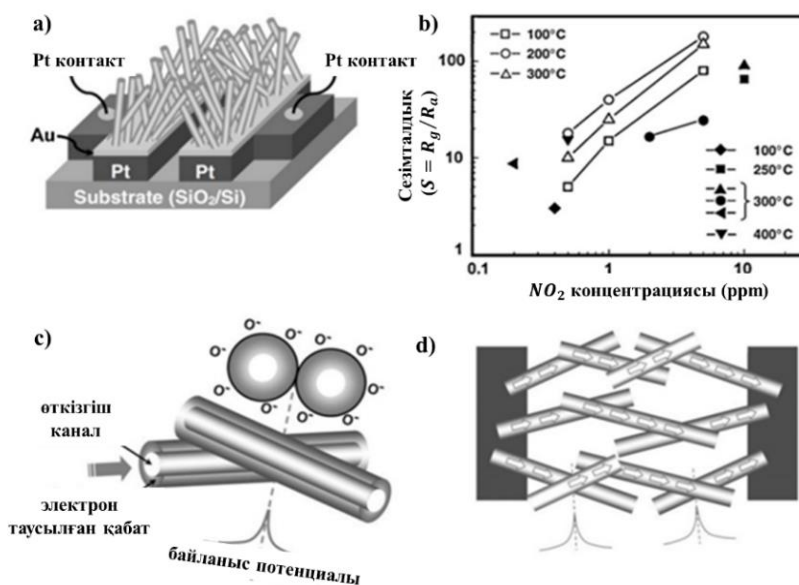
Жануға байланысты шығарындыларды бақылау энергия тұтынуды төмендету, өнімнің сапасын арттыру, қоршаған ортаны қорғау мен өнімділік тұрғысынан көптеген өндірістік процестер үшін негізгі басымдылық болып табылады. Осылайша, сенсорға негізделген интеллектуалды жүйелер күнделікті өмірге еніп, медициналық диагностика, ауа сапасын бақылау, тамақ өнімдерін өңдеу, улы/жанғыш және жарылғыш газдарды анықтау, сондай-ақ энергия тиімділігін реттеу сияқты денсаулық пен қауіпсіздікке қатысты қолданбаларда көбірек қолданылуда. Қатаң өндірістік ортадағы осы және басқа қолданбалар жылдам, сезімтал, таңдамалы, сенімді, сондай-ақ құны төмен сенсорларды әзірлеуді талап етеді. Өнеркәсіптік процестер көп жылдар бойы инфрақызыл спектроскопия, газ хроматографиясы, масс-спектрометрия және жоғары анықтау шектері мен жылдам жауап беру уақыты бар хемилюминесценция талдауын қолданатын газды анықтау жүйелеріне сүйенді [1]. Бұл құралдар көлемді, қымбат, техникалық қызмет көрсетуді және газ сынамаларын алу жүйелерін қажет етеді. Сонымен қоса жоғары температура орталарымен үйлеспейді. Соңғы екі онжылдықта газ сенсорларының кішірейтілген, тұрақты және кеңірек температура диапазонында анықтауға қабілетті, төмен және жоғары температурада бақылау үшін жоғары сезімтал және таңдамалы болуы, жылдам және қайталанатын газ ағындарында кері байланысты басқаруды қосу үшін қысқа жауап беру және қалпына келтіру уақыты болуы қажеттілігі артты.

Шалаөткізгіш металл оксидтері (ШМО) тамаша сезімталдылық қасиеттеріне, табиғатта кең таралуына және өндірістің қарапайымдылығына байланысты газ сенсорларын жасауға кеңінен қолданылады. Химиялық сенсорлар ретінде қолданылған ең алғашқы ШМО туралы кіріспе 1953 жылы Brattain W.H. және Vardeen J. авторларының кейбір шалаөткізгіш материалдардың кедергілері қоршаған атмосферада өзгеретіндігі жөнінде баяндалған мақалада айтылды [2]. ШМО-дегі электронды орын алмасу арқылы туындаған өткізгіштіктің өзгерісі материал бетіне газ молекулалары адсорбцияланған және десорбцияланған кезде пайда болады. Сондықтан нанокұрылымдардың формасы, өлшемі осы өзгерістер үшін маңызды рөлді атқарады. Сонымен қатар, сенсорлардың сезімталдығын арттыру үшін қолданылатын материалдардың сипаттамалары, электрондық, морфологиялық және химиялық қасиеттері, атап айтқанда, тыйым салу зонасының ені, Ферми деңгейінің орны, катализатордың дисперсиясы, кристаллиттер өлшемі және олардың желілік байланысы сияқты сипаттамалар түбегейлі қажет [3].

SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , CdO , TiO_2 және басқа да ШМО шалаөткізгіш газдық сенсорлар үшін сезімтал материал ретінде қолданылуы мүмкін. Оларды материал бетінің жоғары реактивтілігі мен кең спектрлік диапазондағы мөлдірлігі, электрөткізгіштігі қасиеттеріне байланысты мөлдір өткізгіш оксидтер тобына жатқызады. Дегенмен, аталған ШМО арасында SnO_2 және TiO_2

өндiргiштiгi мен құнының төмендiгi, жоғары химиялық төзiмдiлiгi, механикалық берiктiгi, ыстыққа төзiмдiлiгi, шыныға және басқа негiздерге жоғары адгезиясына байланысты ең танымал болып табылады.

Choi Y.J. және т.б. авторлар SnO₂ наножиби негiзiндегi сенсорлар SnO₂ ұнтағына, SnO₂ ұнтағымен қапталған нанотүтікшелерге қарағанда NO₂ молекуласын анықтауда жоғары сезiмталдықты көрсететiндiгiн анықтаған. 1a-суретте SiO₂/Si төсемiнде Au катализаторлары арасындағы саңылауды жабушы SnO₂ наножибтерiнiң схематехникалық иллюстрациясы көрсетiлген. 1b-суретте SnO₂ наножиби негiзiнде, SnO₂ ұнтақтарымен қапталған көмiртектi нанотүтікше, жеке/бiрнеше наножибтер құрылымындағы газ сенсоры сезiмталдығының NO₂ концентрациясына тәуелдiлiгi көрсетiлген. Газ сенсорының сезiмталдығы газ әсер еткен кездегi материал кедергiсiнiң ауадағы кедергiсiне қатынасы арқылы анықталған. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, авторлар желiлiк құрылымды газдық сенсорлардың газ молекулаларын анықтау механизмiн наножиб/наножиб өткелдерiндегi потенциалдық барьерге байланысты кедергiнiң өзерiсiне байланысты болу мүмкiндiгi тұрғысынан түсiндiрдi (1(c-d)-сурет) [1]. Процестiң қарапайымдылығы мен сенiмдi дизайнның арқасында наножиб құрылымындағы ШМО әртүрлi газ сенсорлық жүйелерiнде кеңiнен қолданылады.

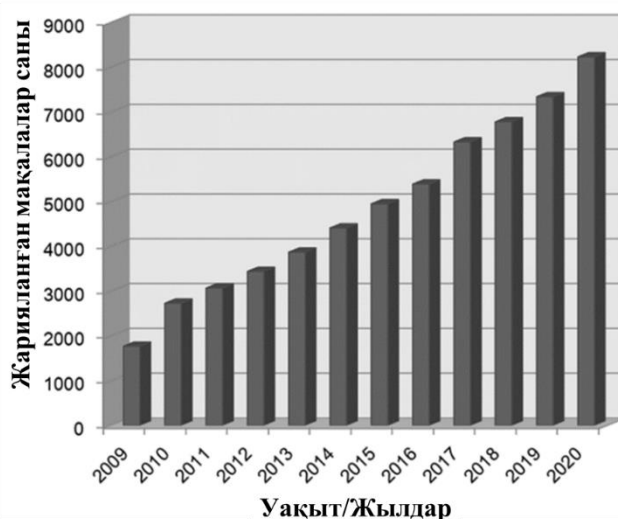


Сурет 1 – (a) SiO₂/Si төсемi бетiне отырғызылған SnO₂ наножибтерiнiң схематехникалық бейнесi. (b) SnO₂ жұқа қабықша (■ және ▲); SnO₂ ұнтағымен қапталған көмiртектi нанотүтікше (●) және жеке/бiрнеше SnO₂ наножиби (▼, ◆, ◀). (c-d) газ сенсорының газсезгiштiк механизмiн сипаттайтын схематехникалық иллюстрация [1]

ШМО негiзiндегi газдық сенсорлар параметрлерi (тұрақтылық, сезiмталдылық, селективтiлiк, жауап беру уақыты) бөлшектердiң өлшемiн

наноөлшемге дейін кішірейту арқылы, легірлеу және басқа металл нанобөлшектерімен модификациялау арқылы айтарлықтай жақсартылуы мүмкін. Металл оксидтерінің басқа да металл оксидтері түрімен бірігуі гетерокұрылымды ШМО-ны құрайды (ГШМО). ШМО-ға енгізілген қоспалар және олардың деңгейлері ШМО кристаллиттерінің бастапқы параметрлерін өзгертіп, беттік дефектілер санын арттырады. Бұл өз кезегінде бөлшектің өлшемін кішірейтіп, беттік белсенді орталықтар санын арттырады және газ адсорбциясына қолайлы бетті құрады [4].

Жалпы ГШМО негізіндегі газ сенсорлары өте көп зерттелген. 2009-2020 ж. аралығында жарияланған 2-суретте көрсетілген мақалалар саны газ сенсорлары ретінде қолданылатын ГШМО материалдарының кең ауқымда зерттелінгендігінің дәлелі бола алады.

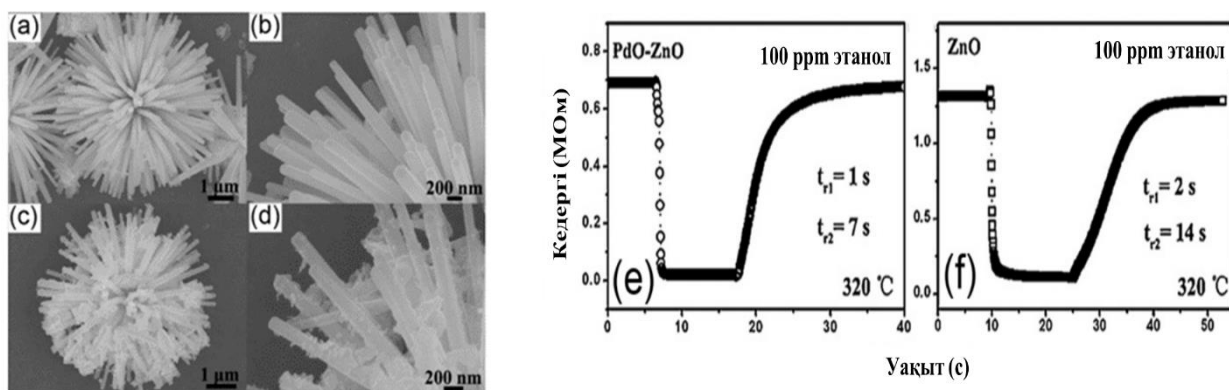


Сурет 2 – 2009 -2020 жж. аралығында тиімділігі жоғары газдық сенсорлар жасауға қолданылатын ГШМО жайындағы Web of Science мәліметтер базасында жарияланған мақалалар саны [4]

Гүл формасындағы PdO нанобөлшектерімен безендірілген ZnO-құрылымы Zhang et al. авторларымен беттік-белсенді зат қолданбай гидротермальді процесс арқылы әрі қарай термоөңдеу жолымен алынған (3-сурет). Металл нанобөлшектерімен безендірілген ZnO 320 °C кезінде таза ZnO-ға қарағанда этанол газ молекуласын сезуі жоғары болды (3e-f сурет). Сонымен қоса композит қайта қалпына келтіру уақыты бойынша өте аз уақытты көрсетті [5].

Алайда, ШМО негізіндегі сенсорлардың маңызды кемшіліктері жеткіліксіз селективтілік пен тұрақтылықты, сондай-ақ жоғары жұмыс температурасын (250-500 °C) ұстап тұру қажеттілігіне байланысты жоғары қуат тұтынуды қамтиды, бұл уақыт өте сезімтал қабат материалының деградациясына әкеп соғады. Сондықтан бөлме температурасына жақын температурада қоршаған орта атмосферасында химиялық компоненттерді тиімді анықтаудың жаңа

стратегияларын әзірлеу үлкен мүмкіндіктерге ие. Дәл осы критерий үшін жақсы ұсыныс сенсорлық материал ретінде кремний нанокұрылымын қолдану жатады.



Сурет 3 – Гүл формасындағы таза ZnO-ның (a-b); PdO нанобөлшектерімен безендірілген ZnO-ның (c-d) СЭМ бейнелері. 100 ppm этанол газындағы ZnO-PdO (e) және таза ZnO (f) нанокұрылымы негізіндегі сенсордың динамикалық сипаттамалары [5]

Ерекше электрлік және оптикалық қасиеттері бар сенсорлық құрылғы жасауда кең қолданысқа ие болған наноөлшемді шалаөткізгіш құрылымдарының бірі - кремний наножіптері (SiNWs). SiNWs экологиялық таза материал болып табылатын жер бетінде ең танымал және кең таралған шалаөткізгіш – кремнийден (Si) тұрады. Бұл нанокұрылымның инновациялық қосымшалары наноөлшемді электронды және оптоэлектрондық компоненттерді, күн батареяларын, сондай ақ биологиялық және химиялық сенсорларды өндіруде озық нанокұрылым болып табылады. SiNWs-ін наносенсорлар жасауға ыңғайлы деп таңдап алу сипатын дәлелдейтін төмендегідей артықшылықтар тізімін көрсетуге болады [6].

- ауқымды өндірісті жүзеге асыра алатын дайындау әдістерінің салыстырмалы түрде өте қарапайымдылығы;
- өлшемдерінің беттік заряд облысының кеңеюімен сәйкестігі;
- жоғары кристалдылық қасиетіне сәйкес өте жақсы тұрақтылыққа иелігі;
- өте жоғары S/V қатынасы, дәл осы қасиет өте жылдам реакция кинетикасы үшін міндетті болып табылады;
- өте жоғары сезімталдық;
- белгілеусіз, тура, нақты уақыт режимінде, бөлме температурасында электрлік сигналдарды тарату;
- биоүйлесімділігі.

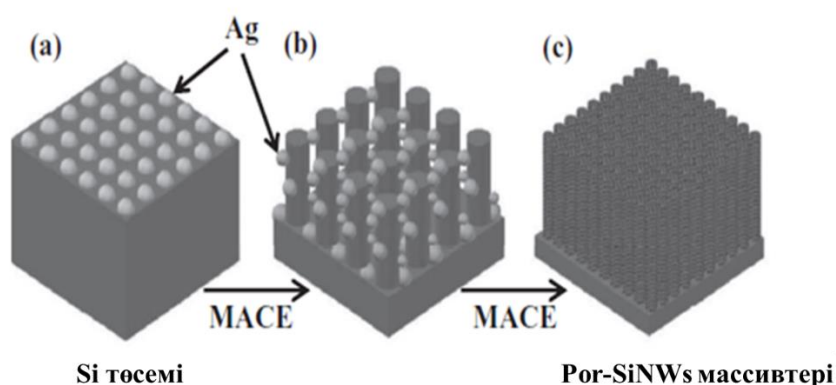
Кремний төсемдерінің легірлену деңгейі мен меншікті кедергі мәндеріне байланысты кремний наножіптерінің түзілуі кеуекті немесе кеуекті емес болуы мүмкін. Легірлену деңгейі жоғары ($> 10^{19} \text{ см}^3$) Si төсемдері кеуекті кремний наножіптерін (por-SiNWs) берсе, төмен легірленген ($< 10^{14} \text{ см}^3$) Si төсемі кеуекті емес КНЖ түзеді [7]. Қолдану тұрғысынан қарасақ, por-SiNWs құрылымы SiNWs-іне қарағанда оптикалық және электронды түрде белсендірек, өйткені

олардың беттік ауданының Si көлеміне қатынасы үлкен және жоғары кеуектілік мәніне ие бола алады. Por-SiNWs нанокұрылымы SiNWs мен кеуекті кремнийдің (por-Si) физикалық қасиеттерін өзіне біріктіреді [8]. Сенсорлық төсемдер үшін қолданудан бөлек, SiNWs-і фотовольтаикада [9], фотокатализде [10], энергия түрлендіруде [11], биомедицинада [12] кеңінен зерттеледі.

1.2 Кеуекті кремнийлік нанокұрылымдарды қалыптастыру механизмдері

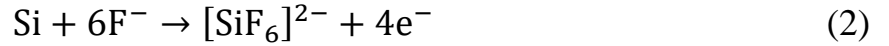
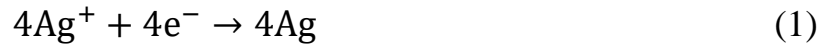
SiNWs-ін өндірудің заманауи әдістері әр түрлі физикалық және химиялық тәсілдерден тұрады, мысалы, реактивті иондық жеміру [13], термиялық булану [14], лазерлік абляция [15], бу-су-қатты дене өсуі [16], плазмалық жеміру [17], молекулалық сәулелік эпитакия [18] және металл көмегімен химиялық жеміру (MACE) [19,20]. Олардың ішінде MACE қарапайымдылығымен, төмен құнымен және бетінің кедір-бұдырлығы, ұзындығы, кеуектілігі және жеке Si нанокұрылымдары арасындағы қашықтық сияқты SiNWs массивтерінің морфологиясын бейімдеу мүмкіндігіне байланысты өте қолайлы. Si төсемі бетіндегі каталитикалық металдар нанобөлшектерінің таралуының біркелкілігі, тығыздығы және қалыңдығы сияқты ерекшеліктері MACE кезінде пайда болған Si нанокұрылымдарының морфологиясына әсер етеді. Металл нанобөлшектерінің кристалдық кремний (c-Si) бетіне катализаторлар ретінде орнатылған кезде, MACE нәтижесінде түзілген құрылымдары кеуекті Si қабаттарында металл нанобөлшектерінің кеңістіктік тығыздығының жоғарылауымен SiNWs -і массивтеріне айналуы мүмкін [19-21].

MACE процесі бір кезеңдік және екі кезеңдік болып екіге бөлінеді [20]. Бір кезеңдік жеміру механизмнің схематикалық бейнесі 4-суретте көрсетілген. Бұл әдіс бойынша жеміруші ерітіндідегі Ag^+ гальваникалық ығысу жолымен үлкен күміс бөлшектеріне айналып, кремний төсемі бетіне отырғызылады (4a-сурет). Ag НБ-мен контакт орнатқан Si төсем беті SiO_2 -ға дейін тотығады (4b-сурет).

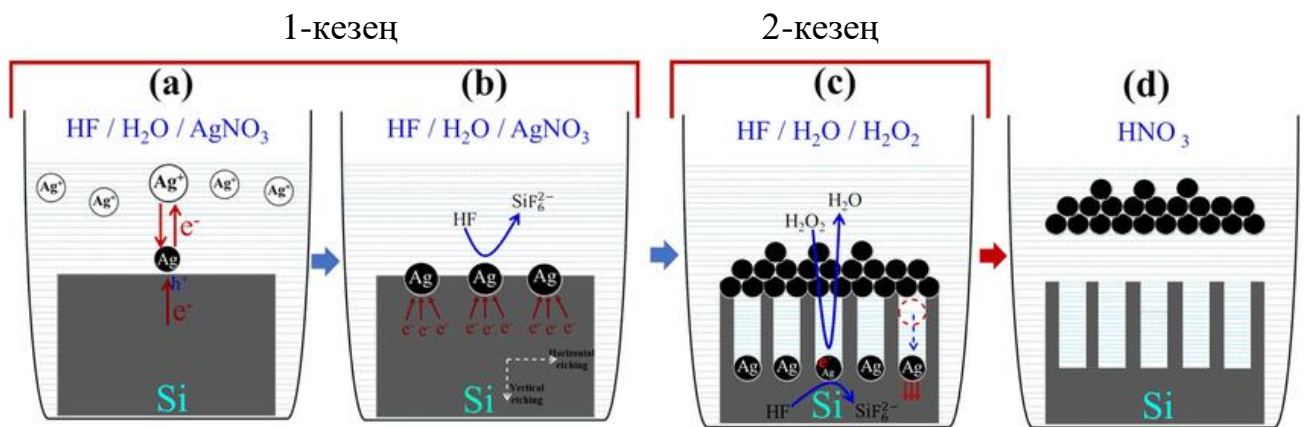


Сурет 4 – por-SiNWs өсіруге арналған жеміру моделінің схематикалық бейнесі: (a) кремний төсемі бетіне Ag НБ-ін отырғызу; (b) SiNWs-нің бүйір қабырғаларын және кремний төсемін жеміру; (c) por-SiNWs алу үшін Ag НБ-інің еруі [20]

Әрі қарай тотыққан қабат HF ерітіндісінде жеміріліп, Ag ядроларынан құралған шұңқырлардың түзілуіне әкеп соғады (1,2-формула, 4с-сурет). Ag дисперсті нанокластерін отырғызу және Si-дің еруі бірдей уақытта келесідей реакциямен жүзеге асады:



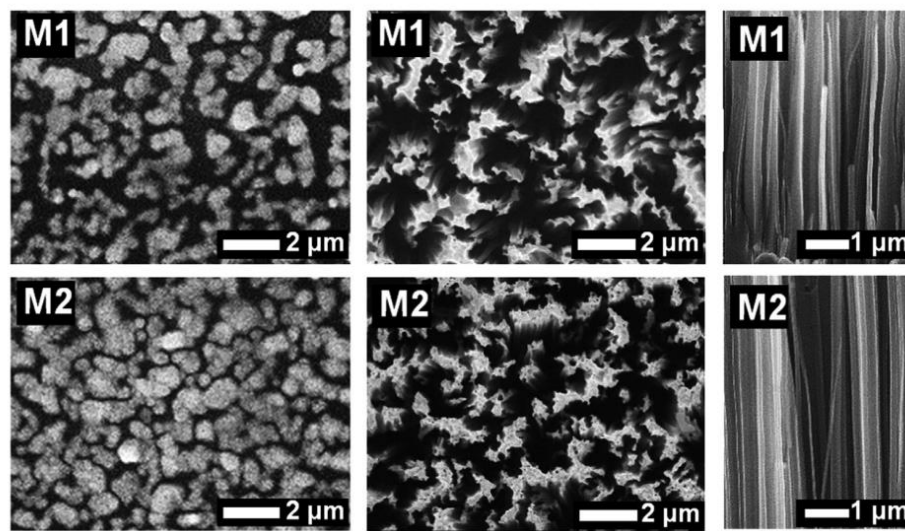
Металл көмегімен химиялық жеміру (MACE) процесінің 2 кезендік механизмінің схематикалық бейнесі 5-суретте көрсетілген. Бірінші кезең – химиялық немесе физикалық отырғызу әдісі арқылы кремний төсемі беті металл нанобөлшектерімен (HF фторхлорлы сутегі мен AgNO_3 , KAuCl_4 , K_2PtCl_6 , HAuCl_4 [21,22] секілді металл тұздары қосындысынан құралған ерітінді) қапталады. Металлмен жабылған аймақта тотықтырғыштың тотықсыздануы металл бөлшектерімен реакцияның катализіне байланысты тезірек жүреді. Металл арқылы тотықтырғыш диффузиясының төмендеуі саңылаулардың пайда болуына және олардың металл шекарасындағы Si-ге енуіне әкеледі. HF ерітіндісінде орналасқан Si мен металл нанобөлшегінің шекарасында Si кемтіктермен тотығады (5a,b-сурет). Екінші кезең – кремний төсемі металл нанобөлшектері көмегімен жеміріледі. HF ерітіндісіндегі реакцияның жанама өнімдері Si/металл интерфейсінің бойымен диффузияға байланысты қозғалады. Әдетте жеміруші сұйық ретінде HF және сутек қышқылының (H_2O_2) әр түрлі концентрациясы қолданылады (5с-сурет). Нәтижесінде түзілген SiNWs -і HNO_3 , ертінділерінде ұсталып, металл нанобөлшектерінен тазартылады (5d-сурет). c-Si төсемдерінің кристалдық бағыттарына қарай SiNWs вертикалды бағытта түзіледі [21].



Сурет 5 – SiNWs -ін дайындау процесінің схематикалық бейнесі: (a- b) Күміс металының нанобөлшектерін c-Si бетіне $\text{AgNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісінде отырғызу; (c) күміс нанобөлшектері отырғызылған төсемді $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ ерітіндіде жеміру; (d) SiNWs-терінен күміс нанобөлшектерін азоттың (HNO_3) ерітіндісінде жою [21]

Қолданылған метал, с-Si төсемінің меншікті кедергісі, жеміруші электролиттердің концентрациясы, жеміру уақыты, металл нанобөлшектерін отырғызу уақыты секілді параметрлер *por*-SiNWs-ін түзу процесінде негізгі орынды иеленеді. MACE әдісі бойынша осы параметрлерді өзгерте отырып әр түрлі морфологиялы, ұзындықтағы, кеуектіліктегі SiNWs құрылымын алуға болады [22].

SiNWs -і үшін түсірілген скандаушы электронды микроскоптан (СЭМ) алынған нәтижелер нанокұрылым түзілгеніне дәлел бола алады. 6-суретте *p*-типті, меншікті кедергісі $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, кристалдық бағыты (100) с-Si төсемінде MACE әдісімен өсірілген SiNWs -нің СЭМ бейнелері көрсетілген.



Сурет 6 – с-Si бетіне HF және AgNO_3 сұйықтығымен отырғызылған Ag нанобөлшектірінің (сол жақ панель) оған сәйкес SiNWs -нің жоғарыдан түсірілген (ортаңғы панель) және бүйірден түсірілген СЭМ бейнелері [23]

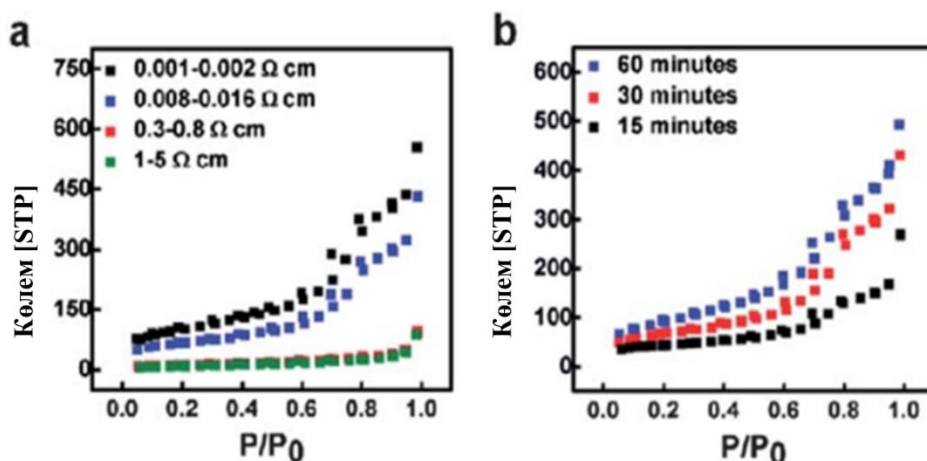
M1 атауына ие үлгі үшін HF (4,6 M) : AgNO_3 (15 mM) концентрациясында күміс нанобөлшектері с-Si бетіне отырғызылса, ал M2 атауына ие үлгі үшін бұл көрсеткіш HF (4,6 M) : AgNO_3 (20 mM) құрады. Жемірудің келесі кезеңінде дәл сол үлгілер HF (4,8 M) : H_2O_2 (0,4 M) ерітіндісіне салынып бірдей 30 минут жеміру уақытында алынған. 6-суреттегі оң жақ панельден күміс металының концентрациясы артқан сайын төсем бетінде кремний наножібі массивтерінің саны да артқанын көруге болады.

Әдетте *por*-SiNWs-нің кеуектілігі сутегі қышқылы (H_2O_2) тотықтырғышының концентрациясының, бастапқы кремний төсемінің өткізгіштігінің және жеміру уақытының көбеюімен артып отырады [24]. Көптеген жүргізілген жүйелі зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жана ғана синтезделген SiNWs-нің бетінің меншікті ауданын және кеуектілігін реакция шарты мен бастапқы кремний төсемінің меншікті кедергісі арқылы басқаруға болатыны дәлелденген. Осы тұста төсемнің меншікті беттік ауданының кеуектілікке тәуелділігі жөнінде айта керу керек. Төсемдердің беттік ауданы кеуекті дененің ішкі қуыстарының (арналарының, кеуектерінің) немесе

дисперсті жүйенің бөлшектенген фазасының бөлшектерінің орташа сипаттамасы. Бұл шама кеуекті материал көлеміне немесе массасына қатысты фазааралық беттер аумағын көрсетеді (3-формула).

$$S_{мен} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V\rho} \left[\frac{м^2}{кг} \right] \quad (3)$$

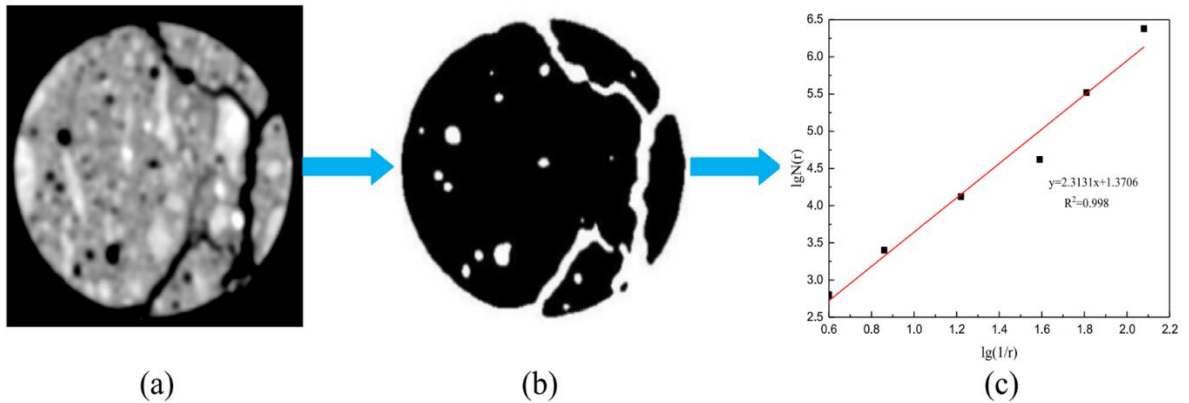
мұнда ρ кеуекті материалдың тығыздығы. Кеуектіліктің артуы төсем үшін меншікті беттік ауданның да артуына әкеп соқтырады. 7а-суретте көрсетілгендей меншікті кедергілері әр түрлі кремний төсемдерінде синтезделген SiNWs үшін беттік меншікті аудан мәні 30, 40, 240 и 370 м²·г⁻¹ құраған. Осы үлгілер үшін анықталған жалпы кеуектілік көлемі $P/P_0 = 0.90$ кезінде үлгілердің меншікті беттік аудандары 0,05, 0,06, 0,47 и 0,65 см³/г⁻¹ құраған. 7б-суретте 0,008–0,016 Ом·см меншікті кедергіге ие кремний төсемдерінен синтезделген әр түрлі уақыттарда жемірілген por-SiNWs-нің азот молекулаларымен адсорбция/десорбция изотермалары көрсетілген. Беттік аудандарының мәні үлгіні жеміру уақыттары 15, 30 және 60 минутқа артқан сайын сәйкесінше 160, 240 және 337 м²/г⁻¹ мәндерінде артып отырғанын көруге болады [25,26].



Сурет 7 – (а) 30 минут ішінде жемірілген әр түрлі меншікті кедергідегі кремний төсемінен синтезделген SiNWs -дегі және (б) 0,008-0,016 Ом·см меншікті кедергіге ие төсемде әр түрлі жеміру уақыттары үшін алынған азоттың адсорбция/десорбция изотермалары [25]

Кеуектілікті анықтаудың бір әдісі ол- box-counting (ұяшықтарға бөлу). Әдістің мақсаты SiNWs-нің СЭМ бейнелерін өңдеуге негізделген. Бұл әдіс бойынша СЭМ бейнені бірдей өлшемдегі ұяшықтарға бөліп, әр ұяшыққа сәйкес келетін түстер интенсивтілігінің мәніне байланысты бейнені тек ақ немесе қара түстерге жіктейді. Ақ түс ретінде нанообъект белгіленсе, ал қара түс ретінде кеуек таңдалып алынады немесе керісінше. Бұл программа құрушы берген шартқа байланысты таңдалып алынады. Екі түске жіктеудің өз алгоритмі болады. [27]-жұмыста кеуектілік аумағының фракталдық өлшемі box-counting әдісі арқылы есептелген. Бұл әдіс бойынша нанокұрылымның СЭМ бейнелері өлшемі

r -ға тең ұяшықтарға бөлініп, содан соң кеуек облысын толықтай қамтуды қамтамасыз ету үшін қажетті барлық ұяшық саны ($N(r)$) есептеледі. Кеуек аумағының фракталдық өлшемділігі СЭМ бейнедегі кеуектілік суммасының $N(L \gg r)$ кеуектілік өлшеміне r тәуелділігінің логарифмдік шкала графигіне сызықты аппроксимация жүргізуі арқылы анықталған (8-сурет). 8с-суретте кеуектіліктің жалпы санының кеуек өлшеміне тәуелділік графигі кеуектілік өлшемі артқан сайын кеуектіліктің жалпы санының артатындығын көрсеткен.



Сурет 8 – Фракталдық өлшемділікті box-count әдісімен анықтау диаграммасы. (a) бастапқы СЭМ бейне; (b) ақ пен қара пиксельден тұратын бейне; (c) фракталдық өлшемділік [27]

Теориялық және қолданбалы химия халықаралық ұйымының (IUPAC) стандартына сәйкес кеуектілік 3 топқа жіктеледі. **Микрокеуектілік** $d < 10$ нм; **мезокеуектілік** $d = [10-50]$ нм; **макрокеуектілік** $d > 50$ нм [28]. Кеуектілікті зерттеуде келесі бір маңызды момент болып кеуектілік мәнін анықтау жатады. Кеуектіліктің нақты мәнін анықтаудағы ең танымал және кең қолданысқа ие әдісі, ол гравиметрия әдісі (4-формула). Кристалдық төсемдердің салмағын өлшеуге негізделген және төмендегідей қарапайым формула бойынша анықталады [29]:

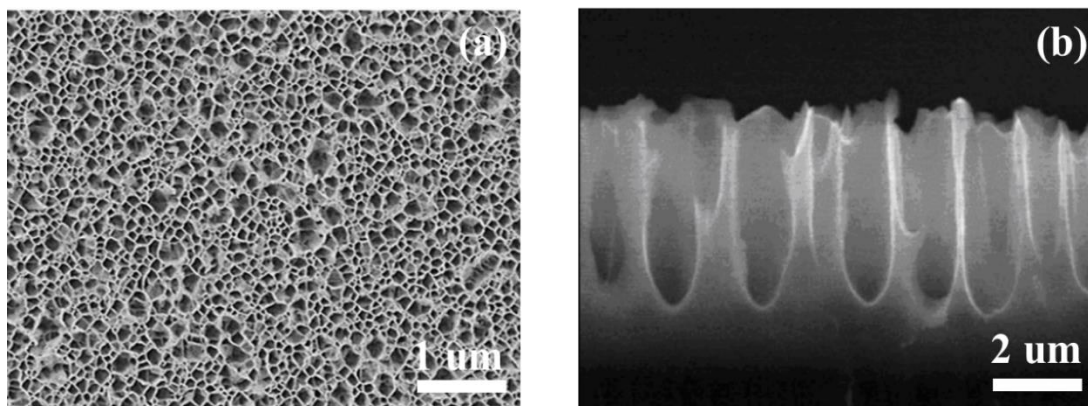
$$P = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \quad (4)$$

мұнда m_1 – төсемнің анодтауға дейінгі массасы, m_2 – анодтаудан кейінгі үлгінің массасы, m_3 – кеуекті қабатты алып тастағаннан кейінгі үлгінің салмағы [29].

Микрокеуекті кремний. Кеуекті кремнийдің бұл түрін көп жағдайда өткізгіштігі 0,1 Ом · см р-типті төсемдерден алады. Жоғары легіріленген ($N_a > 10^{18} \text{ см}^{-3}$) кремнийді жеміре отырып мезокеуектен тұратын күрделірек беттер алынады. Микрокеуекті кремний кристаллиттерінің өлшемі бірнеше нанометрге ғана жетеді. Бұл кванттық шектеу байқалады дегенді білдіреді. Шынында, өте кішкентай кристаллиттерде заряд тасымалдаушыларының шектелуі тыйым салу зонасының артуына әкеп соғады. Сондықтан валенттік

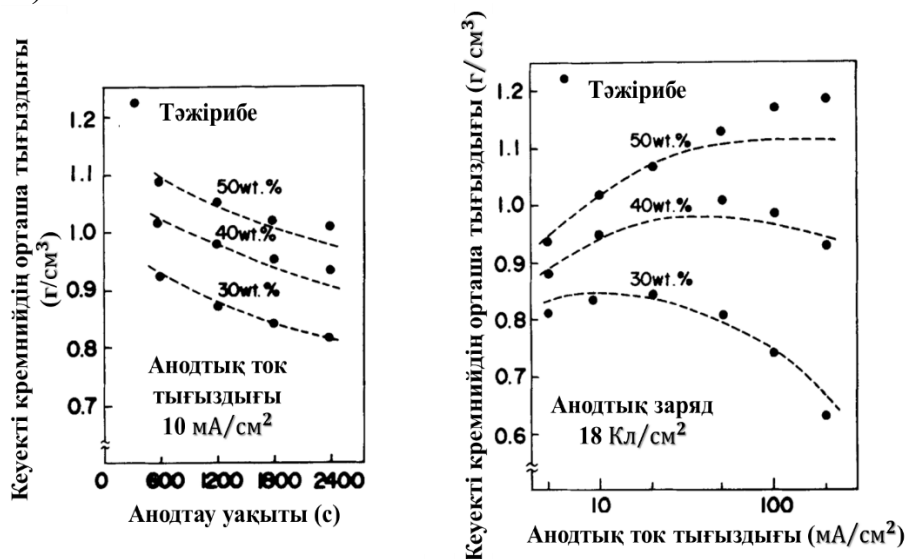
зонада орналасқан кемтіктер көлемдік кремнийден диффузияланып кремнийлік каркасқа өтіп кете алатындай мүмкіндікке ие бола алады [30].

Микрокеуекті кремний кеуектіліктің өте жоғары мәнін иеленеді (9a,b-сурет). Сондықтан оны электрлік оқшаулаушы қабат ретінде қолдану өте өзекті болып табылады. Алайда оқшаулаушы қабаттар ретінде қолдану қиынырақ болып барады, себебі материал өте сынғыш қасиетке ие.



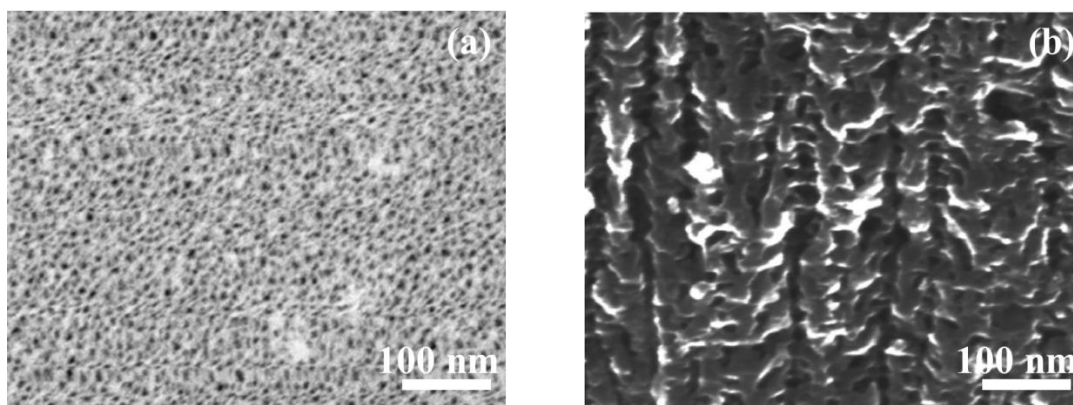
Сурет 9 – Микрокеуекті кремнийдің (а) үстінен және (b) бүйірінен түсірілген СЭМ бейнелері [30]

Жалпы әр түрлі кеуектілікті алу процесі жеміруде қолданылатын электролиттің концентрациясына, түріне, температурасына, жеміру уақытына тәуелді болып табылады. Егер электролит құрамында HF концентрациясы қандай да бір токтың тұрақты мәнінде төмендесе, онда кеуектілік мәні арта түседі (10-сурет).



Сурет 10 – HF-дың әр түрлі концентрациясы, әр түрлі ток тығыздығы үшін пор- Si -дің кеуектілігі мен жеміру ұзақтығының тәуелділігі (оң жақ) және HF-дың әр түрлі концентрациясы үшін пор- Si тығыздығы мен анодтау тогы тығыздығының тәуелділігі (сол жақ). Меншікті кедергісі 1,5-1,9 Ом · см (100) типті үлгі жемірілген [31]

Мезокеуекті кремний. Егер р-,n-типті кремний жағдайында ток тығыздығын $J_{\text{КК}}$ –ден аз мәнде қолдансақ, онда беттік заряд аумағы Si/электролит бетінде жүйелі түрде болады. Егер легірлену деңгейі артса, онда кеңістіктік заряд аумағы кішірейеді. Сондықтан 10^{18} см^3 -ден көп легірлену деңгейі үшін туннельдену эффектісі әсерінен кемтіктер реакцияны центрлер бола алады. Сонымен қоса беттің өте жоғары қисықтығынан электрлік өріс қарқынды түрде болады. Сондықтан кеуек ұштары жеміріліп, нәтижесінде морфология қатты анизотропты болып табылады. Осыған қарамастан кішкене үлкен емес екіншілік кеуектер пайда бола алады. Әдетте мезокеуекті кремнийдің орташа кеуектілік өлшемі 5 нм-ден 100 нм құрайды (11-сурет).



Сурет 11 – Микрокеуекті кремнийдің (а) үстінен және (б) бүйірінен түсірілген СЭМ бейнелері [30]

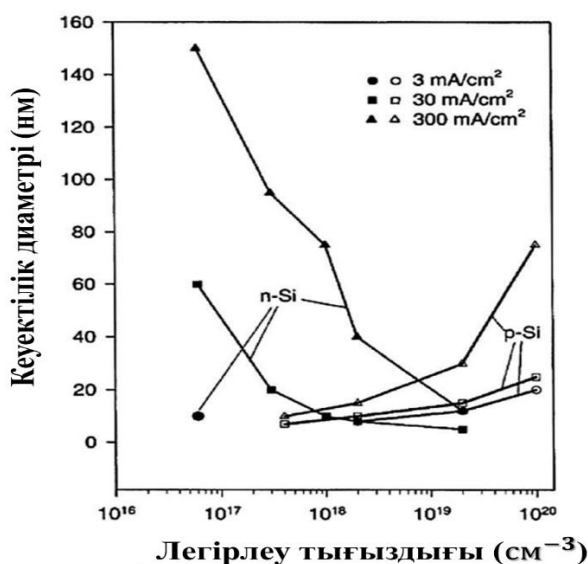
Макрокеуекті кремний екі түрге бөлінеді. Бірінші түрі легірлеу деңгейі төмен ($N_d < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) n-типті кремнийді жеміру кезінде болса, екінші түрі кедергісі жоғары ($N_a < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) р-типті кремнийді жеміру кезінде пайда болады. N-типті кремний жағдайында электролит/шалаөткізгіш беті инверттелген Шоттки диоды ретінде қызмет атқарады.

Сәйкесінше, валенттік зонадағы кемтіктер төсемнің кері беті жағынан жарық түсірілген кезде пайда болуы керек. Төсемнің кері бетіне жақын пайда болған заряд тасымалдаушылары кеңістіктің заряд аумағына қарай қозғалады. Содан соң электрлік өріс әсерінен реакция шекарасына қарай бағыттала бастайды. Кеуек арасындағы орташа қашықтық $2W$ шамасынан асып кетеді. Мұнда W кеңістіктік заряд аумағының енін көрсетеді. Нақты тығыздау тогы мәнінде жеміру шарттары тұрақты болады. Бастапқы фазадан кейін $J_{\text{КК}}$ жақын ток тығыздығы кеуек ұштарына дейін бара алады. Осылайша, ток тығыздығының артуы кеуектіліктің кеңеюіне әкеп соғады.

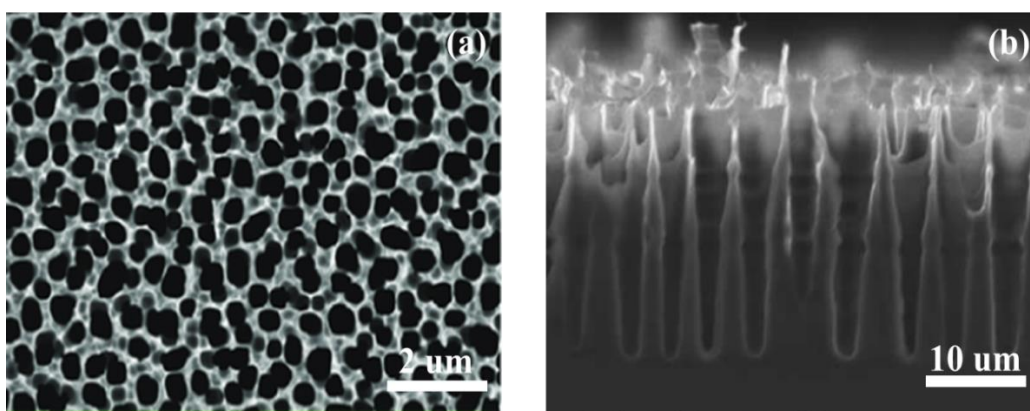
р-типті кремнийден алынған макрокеуекті құрылым төсемді HF органикалық электролит ерітіндісінде жеміру арқылы құрылады. Анодтау процесі кезінде Si/электролит бөліктерінің шекарасы тура конфигурацияда болады. Бұл жағдайда кеуектілік қашықтығы $2W$ мәнімен шектеледі. Егер жоғары тығыздықтағы токты қолдансақ, онда кеуектіліктер таза тік болып құрылып іші толықтай қуыс болады. Келесі бір жағынан ток тығыздығының өте

аз мәнінде кеуектілік ирелеңдеген қисық болады және микрокеуектілікпен толтырылған болуы мүмкін (12-сурет). Дегенмен де, жалпы мұндай материалдың беттік күйі оксидтердің немесе металдардың жұқа қабаттарын отырғызуға мүмкіндік бермейді (13-сурет).

Жоғарыдағы айтылғандай кеуектіліктің өлшемдері, бейнелері por-SiNWs наноқұрылымы үшін де дәл сондай сипат алады. Айырмашылығы тек материал ретінде наножіп массивтері болса, ал кеуектілік кремнийде өлшемі кіші кристалдар болады. Жалпы кремний наножіптерінде 50 % кеуектілік мәнінде материал ретінде наножіп болса, ал 70% жоғары, яғни кеуектілік мәні артқан сайын кремний наноқұрылымы кеуекті кремний қасиеттеріне жақындай түседі.



Сурет 12 – Легірлену концентрациясы белгілі әр түрлі ток тығыздығындағы кеуектіліктің орташа диаметрінің эволюциясы [32]



Сурет 13 – Макрокеуекті кремнийдің (а) үстінен және (b) бүйірінен түсірілген СЭМ бейнелері [30]

Кремний наноқұрылымындағы кеуектілік түрлері, өлшемдері және мәндері құрылымды алу әдісіне, қолданылатын электролит түрлері, жеміру параметрлеріне тікелей тәуелді екенін жоғарыдағы мәліметтер дәлелдейді.

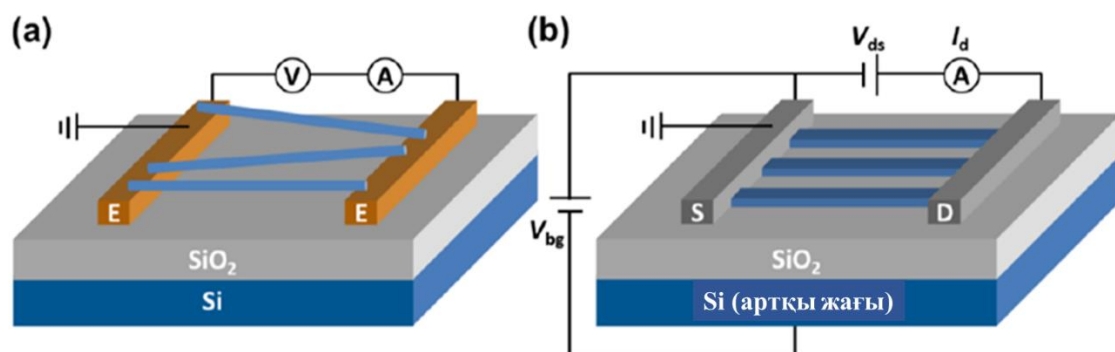
1.3 Кремний наножіптері массивтерінен жасалған сезімтал элементтердің электрлік сенсорлық жауаптары

Металл нанобөлшектерімен модификацияланған кремний наножіптері қазіргі уақытта шалаөткізгіштік электроникада және оптоэлектроникада, сондай-ақ әртүрлі сенсорлар мен құрылғыларда, атап айтқанда, оптикалық байланыс жүйелеріндегі ең аз өлшемдері бар молярлық массаларды, сәулелену көздерін анықтауға арналған көрсеткіштерде қолданылатын перспективті қабықшалы материал болып саналады. Барлық наноматериалдардың арасында SiNWs бірнеше артықшылықтарға байланысты сенсорлық қолданбаларға өте жақсы үміткерлер болып табылады. Мысалы, SiNWs-дан жасалған электр құрылғылары жауаптарды электродтар арасындағы кернеумен ғана емес, сонымен қатар бекітпедегі кернеумен де талдауға мүмкіндік береді [33]. Сонымен қатар, олар тасымалдаушылардың салыстырмалы түрде үлкен қозғалғыштығына ие [34] және легірілену деңгейін бақылау арқылы реттеледі [35]. Көміртекті нанотүтікшелерден және өткізгіш полимер сымдары сияқты органикалық материалдардан жасалған құрылғылармен салыстырғанда, SiNWs негізіндегі құрылғылар ультра үлкен интеграция процестерімен (УҮИП) және қосымша ШМО технологияларымен үйлесімді [36]. Сонымен қатар, негізгі сенсорлық механизм тұрғысынан SiNWs негізіндегі газ сенсорлары металл оксидті және полимерлі наножіптерге негізделген құрылғыларға қарағанда жақсы зерттелген [37].

SiNWs негізіндегі қондырғылар облысын Либердің зертханасы ашқан. Ұжым SiNWs сенсорларының химиялық және биологиялық қолданысын, сенсор жасау технологиясын баяндаған [38]. SiNWs -ін оксид/аминдер, биотин, антиген немесе кальмодулин (кальциймен байланысқан ақуыз) жүйелерімен байланысқан сенсордың протондар, стрептавидин, кальций иондарын, антиденелерді анықтаудағы жоғары сезімталдығын көрсеткен. Либер ашқан сәттен бері басқа да көптеген ғылыми зерттеушілер зерттеген SiNWs негізіндегі сенсорлар нақты уақыт моментінде әр түрлі химиялық және биологиялық объектілерге сезімтал, нәтижелерінің қайталануы, сонымен қоса өте жақсы масштабталуы, қондырғы жасаудың дамыған технологиясын қолдана отырып өте қарапайым әдістер арқылы SiNWs жасап, жаппай өндіру процесі үшін өнімнің технологиялылығы ең маңызды орынды иеленеді [39].

[40]-жұмыста SiNWs негізінде жасалған резистор және өрістік транзистордың газ сенсорлары ретінде қолданысы зерттелген. 14а-суретте SiNWs негізіндегі резистор конфигурациясының сызбасы көрсетілген. Мұнда SiNWs ток ағынын қамтамасыз ету үшін оң және теріс электродтарын байланыстырған. SiNWs бетіндегі аналит адсорбциясы беттің күйін өзгерткен. Тұрақты токтың қарапайым тізбегі көмегімен электрлік өткізгіш пен кедергі өзгерісін бақылай отырып аналитті табуға мүмкіндік болған [40]. FET негізіндегі конфигурация үшін SiNWs өткізгіш канал ретінде жұмыс жасаған. Шығыстарының ұштары бастау және ағын деп аталатын метал немесе жоғары легіріленген шалаөткізгіштік материалдан жасалған. Заряд тасымалдаушылардың

санын және SiNWs өткізгіштігін үшінші электрод артқы немесе беткі бекітпенің көмегімен өзгертуге болады (14b-сурет).

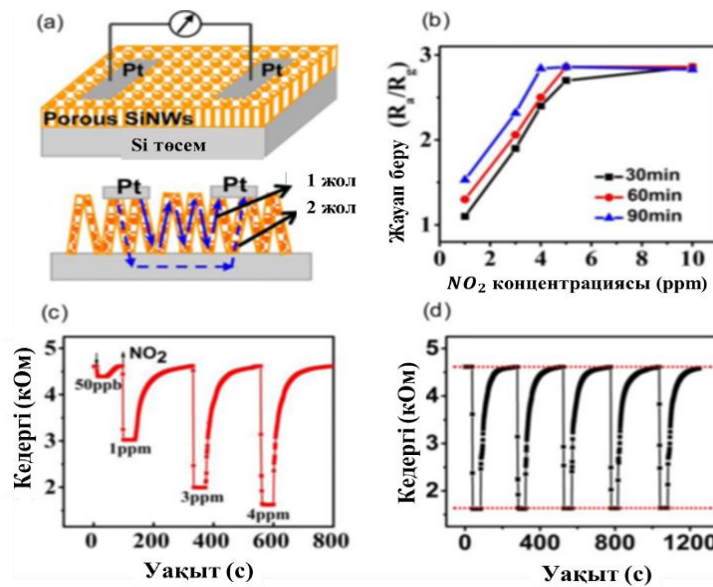


Сурет 14 – SiNWs негізінде жасалған резистордың (a) және өрістік транзистордың (b) қысқартылған сызбалары [40]

Мысалы V_{bg} кері потенциалды қолданып наножіпті қанығу режиміне ауыстыруға болады. Наножіп бетіне жақын орналасқан кез келген (био) химиялық оқиғалар немесе тану оқиғалары SiNWs арқылы сезілетін локальді электрлік кернеуге әсер етеді. Егер тұрақты ағын-бастау (V_{ds}) кернеуі түсірілген болса, онда бастау тогының мәнінің өзгерісімен (I_d) негізгі заряд тасымалдаушыларының саны өзгереді. Наножіп бетінің төсем көлеміне қатынасының жоғары мәні және бекітпе конфигурациясының күшейткіш қондырғы ретінде сенсорлық қызметі бір молекуланы анықтауға мүмкіндік берген [41].

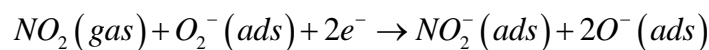
[42]-жұмыста жаңа алынған por-SiNWs массивтерінің газдарға сезімталдық қасиеттері газды бергенге дейін және бергеннен кейінгі сенсор кедергісінің өзгерісі арқылы бағаланған. Бастапқы материал ретінде p-Si (100) $< 0,005 \text{ см}^{-1}$ меншікті кедергіге ие төсем қолданылған. Жеміруші ерітінді құрамы: 6 M HF: 0.02 M AgNO₃. Әр түрлі ұзындықтағы SiNWs алу үшін төсемдер 30, 60, 90 мин жемірілген. 15a-суретте por-SiNWs негізіндегі жасалған сенсордың схематикалық бейнесі көрсетілген. Por-SiNWs бетіне екі Pt электрод металл контактілері ретінде орнатылған. Металл контактілері бар вертикалды бағытталған por-SiNWs-де ток платина электроды арасында жоғары беттік бөліктен төсемнің төменгі бөлігіне қарай ағады (2-жол). Орнатылған металдық қосылыстар электрондар үшін өткізгіш көпірлер ретінде әрекет ете алады және осылайша төсем бойындағы жолға қосымша электродтар арасында зигзаг электр жолдарын (1-жол) сала алады (2-Жол). Құрылғының құрылымы қарапайым, бірақ тиімді. Газды өлшеу кезінде көптеген электр өткізгіш жолдарына байланысты неғұрлым белсенді сезімтал аймақтар қатысуы мүмкін. 15b-суретте әр түрлі жеміру уақыттарында алынған por-SiNWs негізіндегі сенсор жауабының NO₂ концентрациясына тәуелділігі көрсетілген. Мұнда сенсор жауабы R_a/R_g қатынасымен анықталынады. Мұнда R_g - NO₂ газында тестіленіп жатқан por-SiNWs негізіндегі сенсордың кедергісі, ал R_a - таза ауадағы сенсордың кедергісі. Ұзындығы ұзын por-SiNWs -нің газ молекулаларына

жауабы максималды мәнді беретіні көрініп тұр. 15с-суретте 90 мин жеміру арқылы алынған por-SiNWs массивтері негізінде жасалған сенсордың электрлік кедергісінің NO_2 концентрациясына тәуелділігі көрсетілген. Өлшенген кедергілер мәні NO_2 газ молекулалары әсер еткен кезде төмендеген. Шалаөткізгіштік газ сенсорларының сезімталдық механизмі газ әсерінен туындаған беттік тотығу немесе қайта қалпына келу әсерінен туындайтын электроөткізгіштік модуляциясына негізделген. Por-SiNWs негізіндегі газдық сенсор ауа әсеріне ұшыраса оттегі молекулалары наножіп бетінде адсорбцияланып, O^- және O_2^- иондарын құрайды. Нәтижесінде SiNWs бетінде кемтіктер жиыны қабаты түзілген (15 с,d -сурет).



Сурет 15 – (a) Por-SiNWs массивтерінен құралған сенсордың схематехникалық бейнесі; (b) Бөлме температурасындағы жемірілген por-SiNWs үшін NO_2 газдық молекулаларының әр түрлі концентрациясының сенсордың жауабына тәуелділігі; (c) 90 мин жемірілген por-SiNWs негізінде жасалған сенсордың динамикалық жауабының NO_2 концентрациясына тәуелділігі; (d) 90 мин жеміру арқылы алынған por-SiNWs негізіндегі 4 ppm NO_2 концентрациясындағы сенсордың динамикалық жауабы [42]

Кемтіктер жиыны қабатына NO_2 газы әсер еткенде қабат одан сайын кеңейеді. Себебі NO_2 -нің тотықтырғыш молекулалары SiNWs және адсорбцияланған оттегі иондарымен өзара әсерлесе отырып SiNWs-нен электрондарды шығарады. Осы процесті келесідей теңдеумен көрсетуге болады (5-теңдеу):

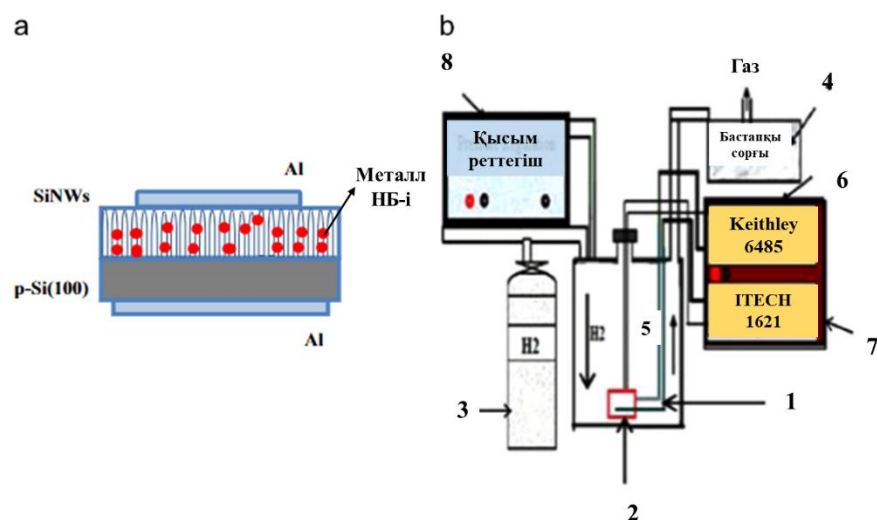


Нәтижесінде *p*-SiNWs негізіндегі газдық сенсорлар үшін электрлік транспорттық каналдар (кемтік жиынтығынан құралған өткізгіш қабат) кеңейеді. Яғни, NO_2 әсерінен кемтіктердің өте жоғары концентрациясы сенсор кедергісін төмендетеді.

SiNWs наноқұрылымы *Pt, Pd, Ag, Au* асыл металдармен модификацияланса, онда жаңа сипаттамаға ие газдық сенсорлар жасалуы мүмкін. Бұл металдардың каталитикалық қасиеттерімен байланысты. Мұндай жүйе үшін сенсорлық сезгіштікті металл нанобөлшегінің өлшемі арқылы жақсартуға болады [43,44]. Әрбір металдың өзіндік каталитикалық белсенділігі мен шығу жұмыстарының әр түрлі болуына орай әр түрлі сипаттамалар күтілетіні белгілі. Сонымен қоса, газ молекулаларының металл нанобөлшектерімен әсері олардың шығу жұмысы мен меншікті кедергілерін өзгерте алады. Наножіп бетін металл нанобөлшектерімен модификациялаудың бу фазасынан химиялық және физикалық отырғызу метал бөлшектерінің наножіп қабатына жәй енуіне әкеп соғады. Сондықтан осы мақсатта ылғал процесс, химиялық жолмен отырғызу тиімді. Сонымен қоса бұл процесс тез әрі сенімді, арзан [45]. SiNWs үлгілері *HF* және әр түрлі металл тұздарының қосындысынан құралған ерітіндіге батырылып, нәтижесінде әр түрлі металмен безендірілген SiNWs құрылымдары алынады [46,47].

[48]-жұмыста зерттеу объектісі ретінде *p*-типті Si (100), меншікті кедергісі 7,7-8,66 Ом·см төсем қолданылған. Төсем өлшемі: 10:10 мм². SiNWs 9,65 M HF:0.033 M AgNO₃:H₂O ерітіндісінде 50 °C температурада 10 мин жеміру уақытында алынған. Металл нанобөлшектерімен модификациялау химиялық отырғызу әдісі арқылы мынадай ерітінділер көмегімен жасалған: AgNO₃ (0.01 M)/HF (0.5 M) 1 мин. бөлме температурасы; AuCl₃ (1 mM)/HF (0.15 M) 10 мин; PdCl₂ (1 mM)/HF (0.15 M) 40 мин; PtO₂ (3 mM)/HF (0.15 M) 1 сағат 50 °C. 0,4 мм қалыңдықтағы *Al* металының жұқа қабықшасы вакуумда маска көмегімен 8 · 10⁶ Торр қысымда тозаңдатылған. SiNWs негізіндегі газ сенсорлық құрылымның схемасы 16 а-суретте көрсетілген. Газды анықтауды зерттеу үшін үлгілер газ кіре және шыға алатын кіріс/шығыстары бар камераға орнатылды. Тәжірибе жүргізу үшін жоғары тазалықтағы H₂ қолданылды. Құрылымның H₂ газ молекуласына сезімталдығын жақсы бағалау үшін H₂ газын инжекцияламас бұрын өлшеуіш камерада біріншілік вакуум құрылған (2 · 10² Торр). Газдық сенсордың өлшеуіш қондырғысының схемасы 16 б-суретте көрсетілген. ВАС бөлме температурасында өлшенген. Шоттки диодының параметрлері тура ВАС-дан алынып тасталған.

17-суретте *Al/SiNWs/p-Si/Al* наноқұрылымының металл нанобөлшектерімен модификацияланған және модификацияланбаған құрылымның тура және кері ВАС көрсетілген. 17b,d-суреттен көрініп тұрғандай, Pd және Au-мен модификацияланған құрылымның ВАС омдық контакт ретінде өздерін көрсеткен. Алайда, модификацияланбаған және Pt және Ag-мен модификацияланған құрылымдар үшін ВАС тура токқа қарағанда өте аз, кері токқа қатысты түзеткіш қасиетті көрсеткен (17 а, с, е).



1- Байланыстырушы сымдар; 2- сенсор; 3-газ; 4-біріншілік шығару; 5- сенсорлық камера; 6- ағымдағы өлшем; 7-кернеуді өлшеу; 8-ағынды бақылау.

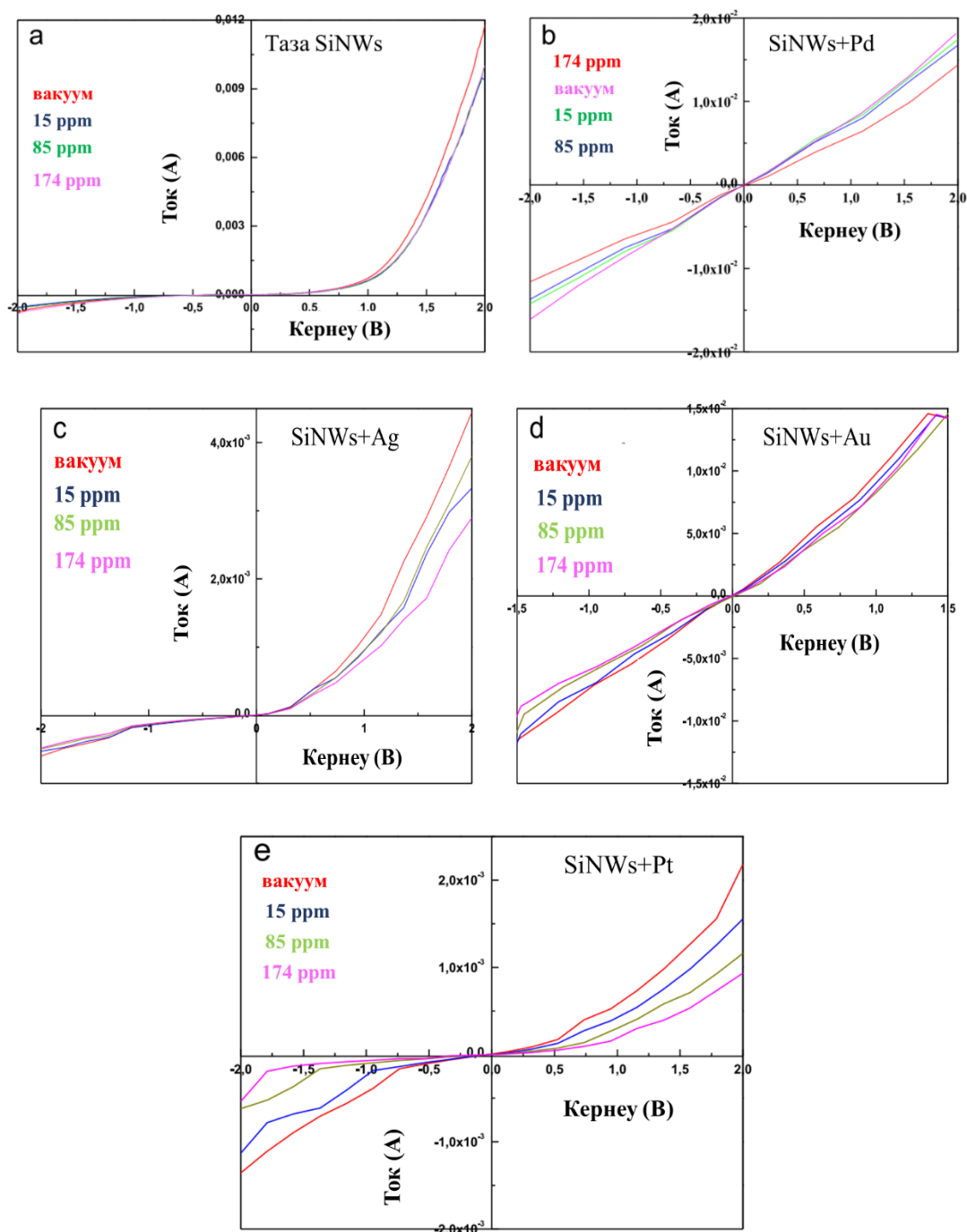
Сурет 16 – Газдық сенсор (а) және өлшеуіш қондырғының (b) схемасы [48]

Үш құрылым үшін тура ток өлшеуіш камераға сутегі енгізілген кезде кеміген. Ең аз төмендеу сутегі газына сезімталдығы төмен модификацияланбаған құрылымдар үшін бақылған. H_2 концентрациясының елеулі өзгерісі Pt нанобөлшектерімен модификацияланған құрылымдарда байқалған. Алайда кері токтың айтарлықтай өзгерісі байқалмаған (17 е-сурет). H_2 концентрациясының артуына байланысты тура токтың азаюы сутегінің метал нанобөлшектерімен байланысқан кезінде сутегі молекулалары сутегі атомдарымен диссоциацияланып нанобөлшек торына диффузиялайды. Бұл шығу жұмысының азаюына әкеледі және барьер биіктігін арттырады. Нәтижесінде қондырғы арқылы ағып өтетін жалпы токты төмендетеді.

Ешқандай металл нанобөлшектерімен модификацияланбаған SiNWs бетіне және құрылымның артқы бетіне металл контактілері ретінде Al қабаты отырғызылған. Бұл Шоттки контактісін береді. Ал, SiNWs әр түрлі металдармен модификацияланған жағдайда Al қабықшасы асыл металдар нанобөлшектерінің үстіне орнатылған. Осылайша Al мен SiNWs арасында контакт тура болмаған. Дәл осы процесс Pt үшін де орынды. Себебі орнатылған Pt нанобөлшектер саны өте аз болғандықтан Al контактісі SiNWs -мен оңай байланысқа түсе алады. SiNWs -ін Pd және Au НБ-мен безендірген кезде омық контакт пайда болған. Ал Ag мен Al жағдайында –Шоттки контактісі пайда болған. Бұл алынған нәтижелер SiNWs бетіндегі Ag және Al контакті барьерінің биіктігі Pd және Au контакті биіктігіне қарағанда жоғары. P-типті Si үшін барьер биіктігі (\varnothing_b) шығу жұмысымен (\varnothing_m) байланысты екені белгілі:

$$\varnothing_b = \frac{E_g}{q} + \chi - \varnothing_m \quad (6)$$

Мұнда E_g – Si-дің тыйым салу зонасының ені, q – электрон заряды, χ – электрондардың жақындығы. (б)-формуладан мынадай тұжырым жасауға болады: Pd мен Au қарағанда Ag және Al үшін шығу жұмыс мәні аз. Шынымен де Ag, Al, Au, Pd-ның шығу жұмыстары сәйкесінше 4,26, 4,28, 5,1, 5,4 эВ.



Сурет 17 – Газдық сутегі әсер еткен жағдайдағы және вакуумдегі SiNWs негізінде жасалған (а) модификацияланбаған және (b)Pd; (c) Ag; (d)Au; (e)Pt метал нанобөлшектерімен модификацияланған газ сезгіш сенсорлардың ВАС. Өлшеу бөлме температурасында жүргізілген [48].

SiNWs негізіндегі Шоттки барьері бар диодтың (ШБД) тура ВАС-ы металл/КНН контактісінің сипаттамасы болып табылады (7,8-формула). Түзеткіш контакт үшін ол термоионды эмиссия тогымен шартты және келесідей өрнекпен анықталған [49]:

$$I = I_0 \left[\exp \frac{q(V - R_S I)}{nkT} - 1 \right] \quad (7)$$

$$I_0 = AA^* T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_b}{kT} \right) \quad (8)$$

Мұнда I_0 – қанығу тогының тығыздығы, ϕ_b – барьер биіктігі, R_S – тізбекті кедергі, A^* – Ричардсонның эффективті тұрақтысы, A – диод ауданы, T – абсолют температура, V – түсірілген кернеу, n – идеалдық коэффициенті, идеал диод үшін мәні 1-ге тең болу керек. $V - R_S I \gg nkT/q$ тура ығысу үшін (7)-тендеуді келесідей түрде жазуға болады:

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = R_S I + \frac{nkT}{q} \quad (9)$$

$dV/d \ln(I)$ қатынасының I –ға тәуелділігі түзу сызықты береді (9-формула). Y осінің қиылысу нүктесі мен көлбеуі R_S және n мәндерін табуға мүмкіндік береді (1-кесте).

1-кесте нәтижелері Pt және Ag НБ-мен модификацияланған құрылым үшін кедергі қатары біріншілік вакуумде сәйкесінше 542,41 Ом және 220,52 Ом көрсеткен. Сонымен қоса, H_2 концентрациясы артқан сайын оның мәні де артып отырған. Мұндай нәтижелер әдетте кеуекті кремний негізіндегі сенсорлар үшін алынған нәтижелермен бірдей. Алайда SiNWs негізіндегі сенсор үшін тізбекті кедергі мәндері кеуекті кремний негізіндегі сенсорға қарағанда 3 ретке кіші [48].

1-кесте. Вакуумдағы және H_2 -нің әр түрлі концентрациясындағы модификацияланбаған және Pt, Ag НБ-мен модификацияланған Шоттки құрылымының тізбекті кедергісі мен идеалдылық коэффициенті [49]

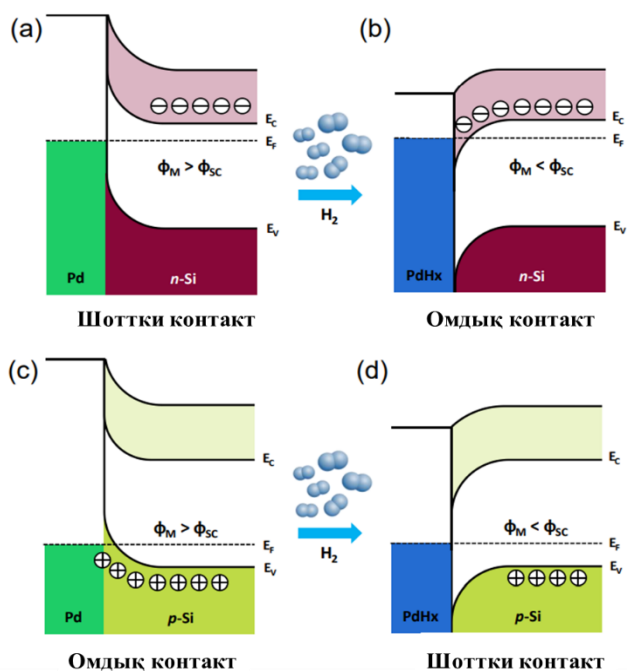
	Вакуум ($2 \cdot 10^{-2}$ Торр)	H_2 (15 ppm)	H_2 (85 ppm)	H_2 (174 ppm)
Мод-баған сенсор				
n	8.85	6.69	7.58	9.75
R_S (Ом)	33.79	40.59	47.38	33.45
Pt НБ-мен мод-ған сенсор				
n	9.61	9.91	8.95	8.26
R_S (Ом)	542.41	567.07	779.52	795.75
Ag НБ-мен мод-ған сенсор				
n	7.78	6.63	3.88	7.36
R_S (Ом)	220.52	261.15	268.59	415.50

Бұл сәйкесінше SiNWs негізіндегі сенсорларға салыстырмалы аз кернеуде жұмыс жасауға мүмкіндік берген. Сенсордың газ молекуласына жауабы (S) төмендегі формула бойынша бағаланған (10-формула):

$$S = \frac{I_g - I_V}{I_V} \quad (10)$$

мұнда I_g – H_2 әсер еткен кездегі сенсордың ағымдағы тогы, I_V – біріншілік вакуумдағы сенсордың ағымдағы тогы. Кернеу-жауап беру сипаттамалары H_2 -нің әр түрлі концентрациясы үшін жауап беру тиімді болатын ығысу кернеуінің диапазонын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл жұмыстың нәтижелері бойынша сутегі газдық молекулаларын анықтаудағы ең жақсы сипаттамалары алтын және күміс катализаторлары үшін алынған. Соның ішінде Au нанобөлшегі SiNWs-мен интерфейс құра отырып, ең максималды сезімділік қасиет көрсеткен.

[50,51]-жұмыс нәтижесі бойынша Pd-дің Si-ге қарағанда шығу жұмысы артық болғандықтан газ молекулалары әсер етпестен бұрын Pd мен n-типті SiNWs арасында Шоттки барьері пайда болған (18a-сурет). H_2 әсер еткеннен кейін PdH_x түзелу әсерінен шығу жұмысының кемуі омдық контактіні құраған (18 b-сурет).



Сурет 18 – Металл (Pd) және шалаөткізгіш (Si) өткеліндегі контактілік кедергінің өзгерісінің схематикалық бейнесі: (a) H_2 әсер еткенге дейінгі n-типті SiNWs -де Шоттки барьерінің құрылуы; (b) H_2 әсер еткеннен кейінгі n-типті SiNWs -дегі омдық контактінің құрылуы; (c) H_2 әсер еткенге дейінгі p-типті SiNWs -де омдық контактінің құрылуы; (d) H_2 әсер еткеннен кейінгі p-типті SiNWs -де Шоттки барьерінің құрылуы [50]

Құрылымды сәулелендірмей тұрып р-типті SiNWs мен Pd арасында омдық контактіні көре аламыз (18 с-сурет), содан соң Шоттки контакті H₂ әсер еткен кезде Pd-ның шығу жұмысының азаюынан пайда болған (18d-сурет). Нәтижесінде H₂ концентрациясы артқан сайын PdH_x-тің шығу жұмысының төмендеуі әсерінен Шоттки барьерінің биіктігі арта түскен. Алайда n-типті SiNWs массивтеріндегі барьер H₂ әсер еткен кезде омдық контактіге түрленген. Pd/Si құрылымының интерфейстік эффектiсi H₂ концентрациясы артқан сайын кемiп отырған. Соған сәйкес Pd-мен қапталған р-типті SiNWs массивтерінің сезгiштігі n-типті SiNWs массивтеріне қарағанда әлдеқайда жоғары. Pd/Si бөліктерінің шекарасындағы SiO₂ қабаты PdSi құруға қарсы диффузиялық барьер ретінде қызмет атқарған. Егер n- немесе р-типті SiNWs -де SiO₂ қабаты құрылмаса, онда PdSi және SiNWs арасында Шоттки барьері пайда болады. Бұл газдық сутегі молекулаларына қондырғының реакциясының болмауын тудырған [50,51].

[33-51] ғылыми жұмыстағы зерттеу нәтижелерінің барлығы кремний негізіндегі газдық сенсорларды жасау, электрлік және газ сезгiштік қасиеттерін зерттеуге арналған. Кеуекті SiNWs негізіндегі жасалған сенсорлардың газ молекулаларына жауабының кеуектілікке тәуелділігі зерттелмеген.

MACE әдісі арқылы алынған por-SiNWs беттік құрылымының дефектісі және ажыратылған байланысы арқылы газ адсорбциясын жеңілдетуде белсенді центр ретінде қызмет атқарады. Соған қарамастан осы уақытқа дейін por-SiNWs жасау процестеріне және қалыптасу механизмдеріне арналған зерттеу жұмыстары көп болса да, por-SiNWs массиві негізіндегі газ сенсорлары туралы зерттеу жұмыстарын табу шектеулі.

Герметикалық қораптағы газдың қажетті концентрациясы [52]-жұмыста келесі формула бойынша анықталған (11-формула):

$$C = \frac{\rho \times T \times V_1 \times R}{M \times V_2 \times P} \quad (11)$$

мұнда C (ppm)- газ концентрациясы, ρ (г/см³) - газ тығыздығы, T (K)- абсолюттік температура, V_1 (мкл)- сұйықтық көлемі, R (8,31 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot \text{K}$) – универсалды газ тұрақтысы, P (Па)-қорап ішіндегі қысым, V_2 (L)- қорап көлемі, M (г/моль)- сұйықтың молекулярлы массасы [52].

Тұрақты кернеу мәніндегі por-Si үлгілерінің сезімталдығы [53]-жұмыста келесідей формула бойынша есептелген (12-формула):

$$S_R = \frac{I_{gas} - I_{air}}{I_{air}} \quad (12)$$

мұнда I_{air} және I_{gas} - ауада және газ молекулалары әсер еткен кездегі үлгідегі токтар мәндері [53].

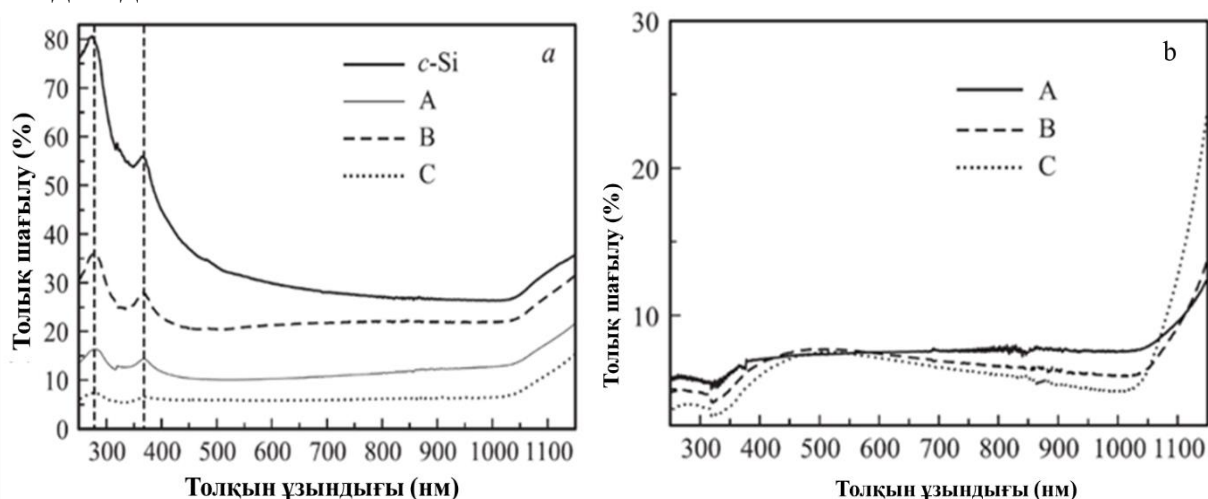
SiNWs-нің кеуекті беті бірнеше беттік дефектілер мен ажыратылған байланысты тудырады. Бұл өз кезегінде бөлме температурасында өте жылдам газ молекулаларының адсорбциясын тиімді ынталандырады. Вертикалді бағытталған por-SiNWs массиві негізіндегі газдық сенсорлардан жоғары сезімталдықты алу үшін массивтегі әрбір жеке наножіптің газды анықтау әрекетіне қатысуын қамтамасыз ету керек. Яғни, әрбір вертикалды наножіп үшін тиімді электрлік байланыстарды құру керек. Сонымен қоса құрылым бетінің кеуекті болуы қажетті. Нанокұрылым кеуектілігі газ молекулаларының адсорбциялануына өз үлесін қоса отырып, сезімтал элементтің кедергісін төмендетеді. Ал, металл нанобөлшектерінің мұндай құрылым бетіне отырғызылуы сенсорлық материалдың кедергісінің тағы да төмендеуін жүзеге асырады.

1.4 Кремний наножібі негізінде жасалған SERS төсемдерінің молекулалық сенсорларда сезімтал элемент ретінде қолданылуы және олардың оптикалық сенсорлық жауаптары

Кремний негізіндегі нанокристалды құрылымның оптикалық қасиеттерін зерттеу нанoeлектрониканың ең негізгі міндеттерінің бірі. Себебі кремнийлік наноматериалдардың қолдану болашағы өте зор. MACE әдісі арқылы алынған SiNWs c-Si-ге қарағанда 250 нм-ден 1150 нм аралығында ең аз толық шағылу коэффициентін иеленеді (19 а-сурет). Шағылу коэффициентінің төмендеуі SiNWs-де жарық локализациясына әкеп соқтыратын өте қатты жұтылуға байланысты [54]. Бұл эффект SiNWs ұзындығының артуымен күшейеді (19-сурет). 280 нм-ден 370 нм диапазон аралығында ұзындығы кіші наножіп үлгілері үшін c-Si-ге тән шағылу пиктері пайда болады (19 а-сурет). Наножіптің ұзындығы артқан сайын бұл пиктер ерекшеленбейді (19b-сурет). Бұл c-Si төсемінің шағылу спектріне әсерін көрсетеді. SiNWs қалыңдығы артқан сайын шағылу коэффициенті кеміп отырады. Мұндай шағылу коэффициенті төмен қасиет фотоэлектрлік қолданба үшін қызықты. Дәл осы оптикалық қасиеті SiNWs-нің күн элементінде шағылуға қарсы төсем ретінде қолданылуына мүмкіндік береді [55,56].

90 жылдары кеуекті кремнийдегі өте қатты көрінетін ФЛ-ны Л. Кэнэм анықтаған сәттен бастап Si негізіндегі нанокұрылымдар фотолюминесценциясына деген ғылыми қызығушылық күрт артты [57]. Бұл құбылыс өлшемі 10 нм-ден артық емес кремний нанокристалдарындағы кванттық өлшемдік эффект арқылы түсіндіріледі. Нәтижесінде нанокұрылымның жұтылу шегі 1,1 эВ-тан 2-2,5 эВ-қа дейін ығысады. Сонымен қоса оптикалық өткел осцилляторының күші артады [58]. Қазіргі уақытта «кремний диодына» немесе тіпті «кремний лазеріне» қажеттілік бар. Осыған байланысты, көлемді c-Si-дің екі негізгі шектеулерін еңсеру маңызды [59], атап айтқанда: 1) Тыйым салу зонасының ені спектрдің инфрақызыл аумағында орналасқан; 2) кремнийдің тыйым салу зонасының тура зоналық емес табиғатына байланысты ФЛ-ның ұзақ өмір сүру уақыттары.

Сондықтан "кремний лазері" әлі жоқ болса да, Si негізіндегі әртүрлі жарық шығаратын құрылғылар қазірдің өзінде көрсетіліп келеді [60]. [61] жұмыста фотондық кристалдармен біріктірілген кремнийлік кванттық нүктелер электролюминесценциясы жарық диодтары үшін негіз ретінде қолданылған. Бұл ретте, кремний нанокристалдарынан жасалған құрылғыларда оптикалық тура зоналық емес сипатындағы шектеуді жою мүмкін емес сияқты [62, 63]. Бұл факт өте маңызды, себебі ФЛ-ның ұзақ өмір сүру уақыты сәулелену өшуінің өте төмен жылдамдығын білдіреді. Жоғары энергиялы қоздыру кезінде өте төмен кванттық шығу процесі кремнийлік жарық шығарғыш қондырғыларды өндіруді қиындатады.

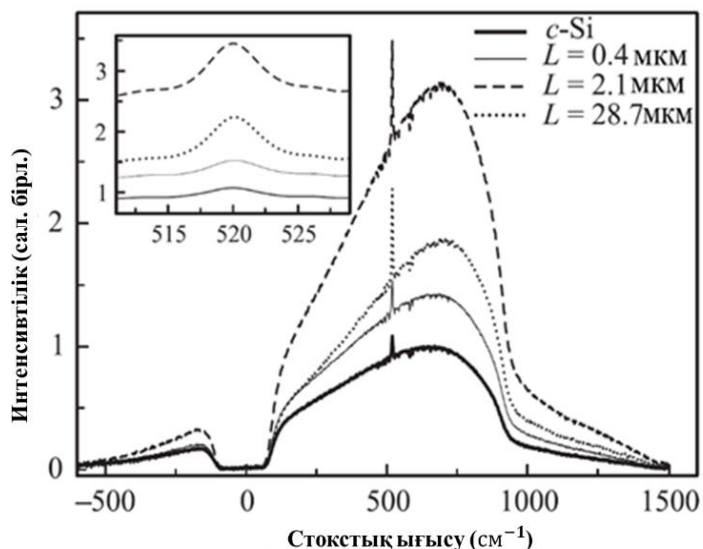


Сурет 19 – (а) c-Si төсемдері (қалың тұтас сызық) және қалындықтары 0,2-0,4 мкм SiNWs үшін; (б) қалындықтары 1,5-2 мкм SiNWs қабаттарының толық шағылу спектрлері. Вертикальді орналасқан пунктирлі сызықтар кремнийдегі тура зоналық өткелдер пиктерін көрсетеді. А, В, С: c-Si-дің әр түрлі төсемдерін көрсетеді [56]

МАСЕ әдісі арқылы бөлме температурасында әр түрлі легіріленген Si төсемдерінен өсірілген SiNWs -нің ФЛ-сын көзбен көруге болады. 20-суретте SiNWs ФЛ-ның спектрі көрсетілген [56, р. 880]. c-Si төсемдеріне қарағанда SiNWs максимумы 1,2 мкм интенсивті ФЛ-ны иеленеді. ФЛ интенсивтілігі наножіп қабатының микрондық қалыңдықтағы үлгілері үшін де артып отырады (20-сурет). SiNWs -де көрінетін ФЛ-ның байқалуын жарықтың комбинациялық шашырауына (ЖКШ) негізделген NWs бетіндегі нанокристаллиттерге жатқызуға болады.

Раман сәулесінің шашырауы биологиялық және химиялық үлгілерді идентификациялау үшін, сонымен қоса олардың молекулалық құрылымын анықтауда бағалы құрал болып табылады. Рамандық шашырау эффектісінде серпімсіз түскен сәуле үлгіден шашырап, оның сипаттамалық молекулалық тербелісі энергиясының жиілігі бойынша ығысады. Осындай артықшылықтарға қарамастан, тиімділік тұрғысынан қарағанда Рамандық шашырау кемшілікке де ие. Орташа алғанда 10^6 - 10^8 фотон материалға түскен кезде, тек бір фотон ғана

рамандық шашырауға ұшырайтыны есептелген [64]. Сондықтан, өлшенген рамандық сигналдың қарқындылығы өте әлсіз болады.



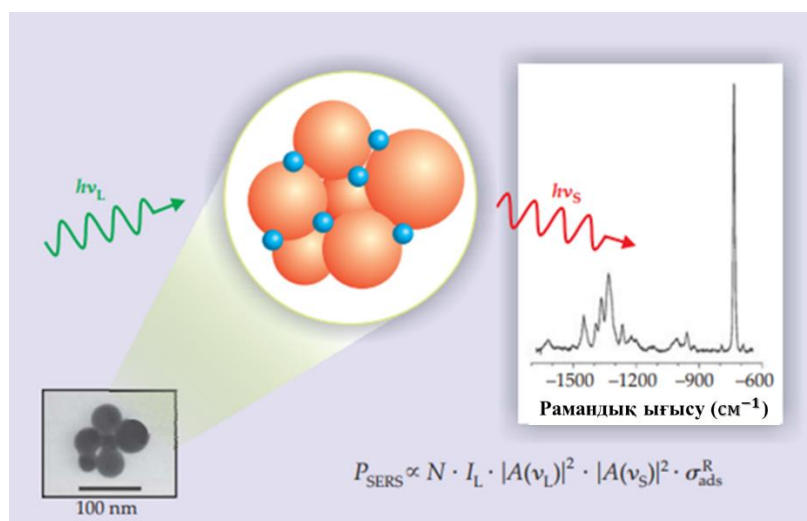
Сурет 20 – c-Si (тұтас сызық) және әр түрлі ұзындықтағы SiNWs үшін ФЛ және ЖКШ спектрлері. Сурет қосымшасында ЖКШ-нің стокстық құраушылары облысының спектрі көрсетілген [56, p. 880]

1974 жылы Мартин Флейшманн және оның әріптестері кедір-бұдырлы күміс электродында электрохимиялық адсорбцияланған пиридин моноқабатынан өте күшті комбинациялық сигнал алады [65]. Бұл құбылысты олар кедір-бұдырлы электродтың беттік ауданының көп болуы себебінен молекулалар санының артуымен түсіндірді. 1977 жылы Ричард Ван Дуйн және оның аспиранты Дэвид Жанмер, сонымен қоса бір-біріне тәуелсіз М.Г. Альбрехт және Алан Крейтон деген ғалымдар жоғарыдағы нәтижені қайталаған. Металл бар кездегі пиридин молекулаларынан алынған жарықтың комбинациялық шашырауы металл жоқ кездегі шашыраумен салыстырғанда миллион есеге күшейтілген. Осы нәтижелерге сүйеніп ғалымдар күшті комбинациялық шашырау сигналының тек беттік ауданының артуына байланысты емес бұған қоса жарықтың комбинациялық шашырау эффектісінің шынайы күшеюі де ықпал етті деп болжаған [66,67]. Көп ұзамай зерттеушілер металдағы беткі плазмондардың қозуы нәтижеге айтарлықтай әсер еткенін және дәл сол эффектінің комбинациялық шашырау сигналдарының жоғарылауын түсіндіруі мүмкін екенін түсінді. Ашылған кезінен бастап осы уақытқа дейін беттік күшейтілген комбинациялық шашырау (SERS) жарықтың, молекулалардың және металл нанокұрылымдардың өзара әрекеттесуін қолдана отырып, күшті спектроскопиялық әдіске айналды. Қарапайым Рамандық сигналдан айырмашылығы нанокұрылымды материалдарға немесе оларға жақын орналасқан кедір-бұдырлы бетке қонған молекулалардың SERS шашырауының көлденең қимасын 10^{14} -не дейін күшейтіп көрсетуінде. Бұл өз кезегінде

зерттеушілердің материалдың химиялық құрылымын жеке бір молекула деңгейінде анықтай алуына мүмкіндік береді [68]. Сонымен қатар, SERS оптика мен спектроскопияда төңкеріс жасаған плазмоника мен оған байланысты жақын өріс оптика аймағының дамуына ықпал етті.

Қазіргі таңда жалпы SERS эффектiсiн түсiндiретiн екi механизм бар: электромагниттік (ЭМ) және химиялық эффект. Ең маңызды әрi негiзгi рөлдi ЭМ эффект құрайды. Егер SERS сигналын күшейту коэффициентi 10^{14} [69] дейiн бола алса, онда кем дегенде 8-10 дәрежеде күшейту ЭМ-эффект нәтижесiнде жүзеге асады, ал 10^1 - 10^2 есе күшейту химиялық эффект тарапынан болады [70]. Төмендегi 21-сурет SERS процесiн сипаттайды. Молекулалар (көк түс) суспензия көмегiмен металлдық нанобөлшектерде (сарғыш түс) немесе нанокұрылымдық беттерде адсорбцияланады. Қарапайым комбинациялық шашыраудағы сияқты SERS спектрi түсiрiлген (жасыл түс) және шашыраған (қызыл түс) лазерлік жарық арасындағы жиiлiктiк ығысуға негiзделген молекулярлық тербелiстер энергиясын көрсетедi. Рамандық сигналдың қуаты P_{SERS} процеске қатысушы молекулалар санына N , лазер интенсивтiлiгiне I_L , адсорбцияланған молекуланың комбинациялық шашырау қимасының тиiмдiлiгiне σ_{ads}^R және лазерлік қоздыру өрiсiнiң, шашырау өрiсiнiң артуын сандық негiзде анықтайтын күшейту коэффициентiне $|A(\nu_L)|^2$ и $|A(\nu_S)|^2$ тәуелдi болады. 21-сурет қосымшасындағы рамандық спектр күмiс нанокластерiндегi 10^{-9} моль/л аденинге сәйкес келедi.

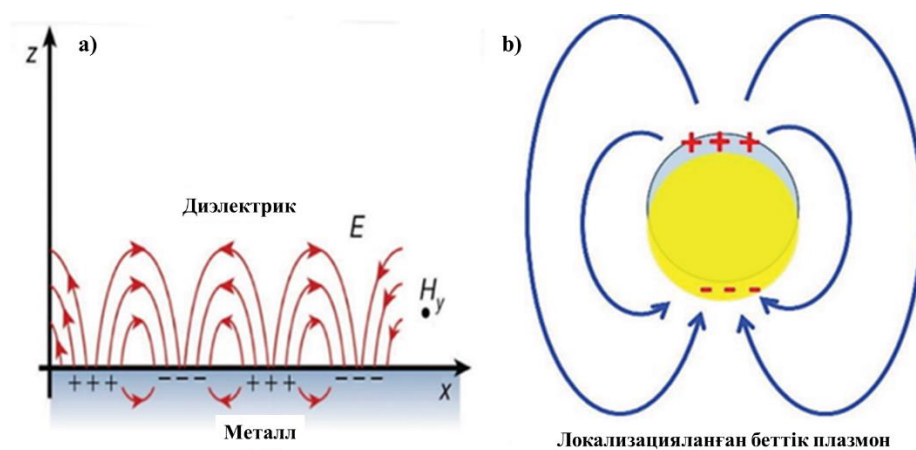
Металлдық нанокластерлерге жақын аумақта өрiстiң артуы металдағы беттiк плазмондар мен оптикалық өрiс арасындағы резонанстық байланыс негiзiнде пайда болады [71,72]. Негiзiнен, лазерлік сәуледен түскен жарық өткiзгiштер электрондарының коллективтi тербелiсiн құрайтын беттiк плазмондарды қоздырады. Сосын бұл плазмондар дипольярлы өрiстердi шашыратады (22-сурет).



Сурет 21 – Беттік күшейтілген комбинациялық шашырау [72]

Келген электрлік өрістің диполь өрісімен когерентті байланысы металдық кластерлер маңайындағы электрлік өріс кернеулігінің қайта таралуына алып келеді. Металдарда адсорбцияланған немесе жақын орналасқан молекула қозуға деген жоғары қарқындылықты сезінеді. Осылайша оның комбинациялық шашырау өрісі түсірілген лазер өрісі сияқты күшейтіледі. Шынында металдық кластерлерді комбинациялық шашыраған жарықты тарататын және күшейтетін кішкентай антенналар деп айтсақ болады (22-сурет).

Лазерлік және шашыраған өрістер беттік плазмондармен резонанста болған кезде максималды күшейтілген SERS спектрі байқалады (23-сурет). Лазерлік және шашыраған жарық арасындағы жиіліктік ығысу плазмондық резонанс енімен салыстырғанда кіші. Сәйкесінше, лазерлік және комбинациялық шашырау өрістері бірдей шамаға артып отырады. Ал сигналдың қуаты оптикалық өрістің локалді күшеюінің төртінші дәрежесімен масштабталады.



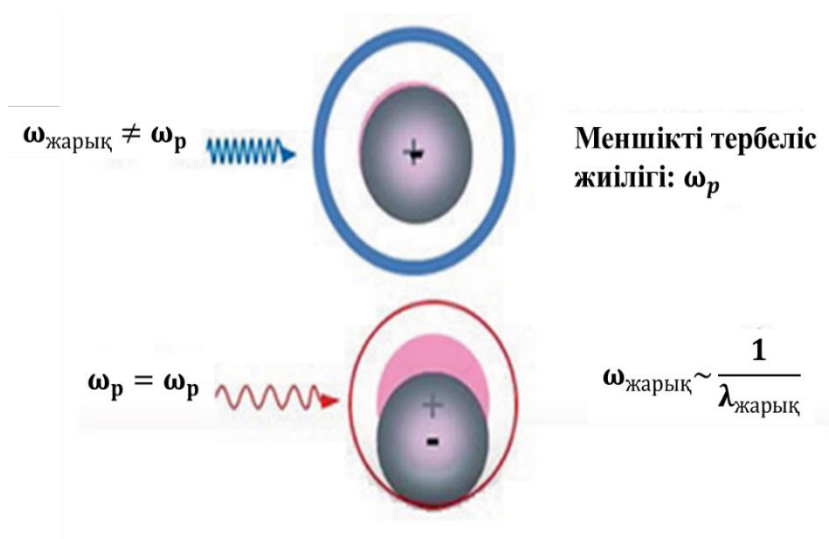
Сурет – 22 (А) Жұқа металл қабықшада беттік плазмон (поляритон) диэлектрлік материалдың теріс диэлектрлік өткізгіштігі бөлігіндегі шекарасына параллель бағытта таралады және (В) плазмондық нанокұрылым бетімен шектелген беттік плазмон [72]

Өлшемдері түсірілген жарық толқынының ұзындығынан кіші кішкентай өлшемді күміс сферасын елестетіңіз. Уақыт бойынша өзгеретін жарықтың электр өрісі (E) әсерінен иондық ядролардағы қайта қалпына келтіруші күштерге қарсы металдағы бос электрондардың бірлескен қозғалысы тербелетін электронды тығыздықты - локализацияланған беттік плазмонды тудырады (22-сурет).

Локализацияланған беттік плазмондық резонанс (LSPR) түсірілген жарықтың толқын ұзындығынан өлшемдері кіші өткізгіш нанобөлшектердің жарықпен әсерлесуі нәтижесінде пайда болатын оптикалық құбылыс. Нақтырақ айтатын болсақ, түсірілген жарықтың электрлік өрісі өткізгіш зона маңында электрондардың коллективті түрде қозуына әкеп соқтырады. Бұл сәйкесінше диэлектрлік ортаның құрамы, өлшемі, геометриясы және нанобөлшектермен бөліну қашықтығына тәуелді резонанстық жиілігі бар когерентті локализацияланған плазмондық тербелістерді тудырады [73]. Атап айтқанда,

егер нанобөлшекті оң зарядталған статикалық ионды ядро маңында теріс зарядталған электронды бұлттар терминінде қарастыратын болсақ, онда резонанс жарықтың тиісті толқын ұзындығын таңдау арқылы туындауы мүмкін, осылайша нанобөлшектің меншікті тербелісінің жиілігі ω_p қоздырушы жарықтың жиілігіне тең болады, яғни ω_{light} (23-сурет).

Жалпы ЭМ механизмді қысқаша былай түсіндіруге болады. Үлгіге түсірілген лазерлік сәулені қоздыру кезінде металл бетіндегі бос электрондар металл ядросына қатысты коллективті тербеліске дейін қоздырылады. Бұл плазмондық деп аталатын коллективті тербеліс түсірілген жарық жиілігімен резонанста болады, нәтижесінде LSPR пайда болады [74]. Кедір-бұдырлы металл бетінде аналит молекулалары жұтылып, LSPR электромагниттік өрістің локальді күшеюін тудырады. Бұл процес аналит молекулаларының рамандық сигналдарының күшеюіне алып келеді.



Сурет 23 – Беттік күшейтілген рамандық шашыраудың пайда болу шарты [72]

Металл бетіндегі LSPR беріктігі қоздырушы жарық жиілігі мен төсем бетінің кедір-бұдырлығы арқылы анықталады. Нанобөлшектердің формасын, беттік морфологиясын, өлшемін және нанобөлшектер арақашықтығын басқара отырып қажетті толқын ұзындығында металл нанокұрылымдарынан оптимизацияланған SERS сигналын алу үшін LSPR-ді реттеуге болады [74].

Көлемдік материалдардың оптикалық қасиеттері диэлектрлік функциялары (ε) арқылы сипатталады. Бұл функция сыну көрсеткішімен (n) тығыз байланысты, төмендегідей теңдеумен өрнектеледі [75]:

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (13)$$

мұнда $n(\omega)$, $\varepsilon(\omega)$ да түсірілген сәуленің толқын ұзындығына/жиілігіне тәуелді. Көптеген оптикалық материалдар үшін диэлектрлік өтімділік пен сыну көрсеткіші оң нақты сандар болады (13-формула). Алайда белгілі толқын

ұзындығындағы диэлектрлік функция комплексті сан болса, ал материал түссіз болады. Металдар комплексті диэлектрлік өтімділігі бар материалдарға жатады. ($\text{Re} [\varepsilon(\lambda)]$) нақты бөлігі бос электрондар концентрациясымен байланысты болса, ал жорамал бөлігі ($\text{Im} [\varepsilon(\lambda)]$) жарықтың жұтылуымен байланысты (14-формула). Нақты металдың диэлектрлік функциясын келесідей теңдеумен өрнектеуген болады:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \right) \quad (14)$$

Мұнда ε_{∞} және γ_0 - оң иондардың оптикалық жауабы және металдағы оптикалық өшу, ω_p - металдардың плазмондық жиілігі (n электрон концентрациясына, ε_0 - вакуумдағы диэлектрлік өтімділікке және e электронды зарядқа тәуелді). Плазмондық жиілік төмендегідей теңдеумен сипатталады (15-формула):

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_{\infty}}} \quad (15)$$

Друде моделіне сәйкес жұтпайтын металдар үшін жорамал бөлігі жоқ кездегі өрнек төмендегідей формада жазылады [75]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \right) \quad (16)$$

Металдағы бос электрондар тығыздығы төмендеген сайын плазмондық жұтылудың толқын ұзындығы λ_p артады. Бұл процесс плазмондық жұтылу жолағында қызыл ығысуды тудырады (16-формула). Метал беті LSPR бөлшектерімен резонансы кезінде жарықпен жарықтандырылғанда электромагниттік күшею қатты бола бастайды. Электромагниттік құрал көмегімен өрістің күшеюін түсіну үшін түсірілген жарықтың толқын ұзындығымен салыстырғанда кіші, диаметрі (r) болатын жалғыз металл сферадан тұратын модельді қарастырайық. Сфераны диэлектрлік өтімділігі ε_0 ортаға салынды деп жобалайық. Метал сферасы ішіндегі диэлектрлік өтімділік ε_i әрпімен белгіленсе, ал диэлектрлік өтімділік сфера өлшеміне тәуелді болмайды. z осі бойымен (E) электромагниттік толқын векторымен түсірілген электрлік өріс барлық сфера бойынша біркелкі таралған. Металдың поляризациялануын (α) келесідей өрнекпен сипаттауға болады [76]:

$$\alpha = gr^3 \quad (17)$$

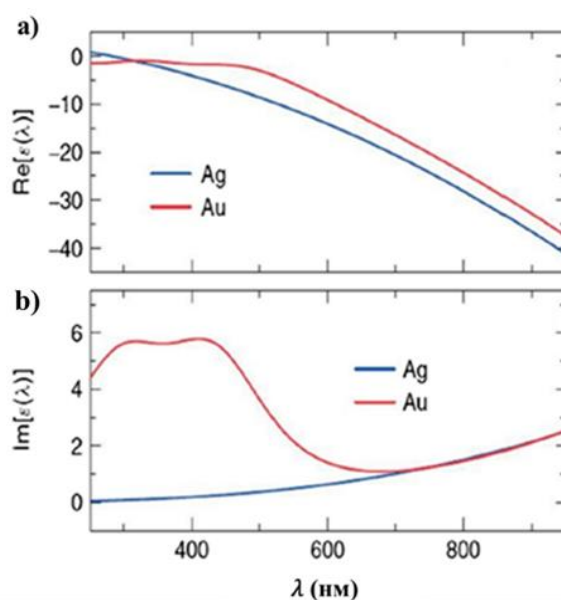
мұнда

$$g = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \quad (18)$$

Егер диэлектрлік өтімділіктің нақты бөлігі $\varepsilon_i = -2\varepsilon_0$ тең болса, онда жорамал бөлігі аз мәнге және α өте үлкен мәнге ие болады, нәтижесінде индукцияланған өріс арта түседі (17,18-формула). Дәл осы индукцияланған өріс электромагниттік өрістің күшеюіне жауап береді.

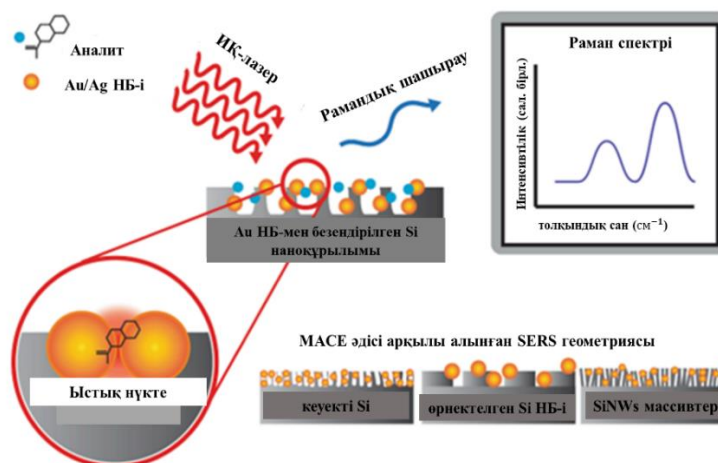
Өрісті күшейтудің тағы бір түрі металл мен металл бөлшектеріне бекітілген молекулалар арасындағы зарядтың ауысуын қамтитын химиялық күшейту механизмінен туындайды. Күшейтудің бұл түрінде не (i) адсорбаттың электрондық күйлері олардың бетімен әрекеттесу арқылы кеңейеді және ығысады, немесе (ii) хемосорбция нәтижесінде пайда болатын жаңа электрондық күйлер жарықтың Раман шашырауында резонанстық аралық күйлер ретінде қызмет етеді.

Асыл металдардың, өтпелі металдардың және шалаөткізгіштердің өзіндік қасиеттері бұл материалдарды іргелі және практикалық қолданудың әртүрлі зерттеу салаларында пайдалануға мүмкіндік береді. Ғажайып плазмоникалық сипаттамалары бар күміс (Ag) және алтын (Au) НБ-і басқа SERS-белсенді материалдарға қарағанда күшейту қабілеті жоғары болғандықтан, аналитикалық химияда, соның ішінде ультрасезімтал сенсорлар мен биомедицинада SERS көмегімен биомолекулалардың төмен концентрациясын анықтау үшін қолданылады [77-79]. Ag және Au НБ-нің плазмондық қасиеттері, олардың 0-ден $\lambda \rightarrow \lambda_p$ -ге дейінгі диапазонында теріс $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)]$ диэлектрлік функцияға ие бола алуында (24-сурет). Ag және Au НБ-нің диэлектрлік өтімділігінің нақты бөліктері бірдей электронды тығыздықты құрайтын болғандықтан бір-біріне ұқсайды [80]. Бірақ жорамал бөліктері <600 нм толқын ұзындығында әр түрлі. Au НБ-і зонааралық электрондық өткел әсерінен 600 нм төмен толқын ұзындығында екіөркешті құрылымды көрсетеді. 600 нм жоғары толқын ұзындығында Au және Ag-нің жорамал бөліктері нақты бөлікпен бірдей бола бастайды. Бұл екі металдың да көрсетілген диапазонда тиімді екенін көрсетеді.



Сурет 24 – Көлемдік Ag және Au-нің диэлектрлік функциясының толқын ұзындығына тәуелділігі: (a) нақты және (b) жорамал бөлігі [80]

[81]-жұмыста SiNWs беті плазмондық металл нанобөлшектерімен безендірілген SERS төсемдерінің схематехникалық бейнесі көрсетілген. Мұнда ИҚ лазермен сәулелендіру көршілес екі металл кластері арасында локализацияланған беттік плазмондарды тудырады (25-сурет).



Сурет 25 – SiNWs беті Au плазмондық металл нанобөлшектерімен қапталған SERS төсемдердің схематехникалық бейнесі [81]

Металдық нанобөлшектер арасында орналасқан аналит молекулалары комбинациялық шашыраудың күрт өсуін сезеді. Мұндағы аналит дегеніміз зерттелінетін объект болып табылады. Аналит ретінде әр түрлі бояғыштар, биологиялық объект бола алады. Металл нанобөлшектері арасындағы саңылаудың күшеюі өте қатты күшейтілген электромагниттік өріс “ыстық нүктелер” деп аталады [81]. Ыстық нүктелерді тудырушы негізгі көздер ұштары үшкір, кеуек нанокұрылымдар болып табылады.

Жоғарыда баяндалған мәліметтер SERS интенсивтіліктің металдық нанобөлшектердің өлшеміне, формасына, морфологиясына, кеуектілігіне, қолданылатын металл типіне тәуелді басқарыла алатындығын көрсетеді [66-81].

1.5 Әдебиетке шолу қорытындылары

Әдеби шолудың бірінші бөлімі шалаөткізгіштік металл оксидтері негізінде жасалған газ сенсорларының сезімтал элементінің жұмыс жасау принципі, сезімталдығы мен газ молекуласын анықтау шегі туралы бірнеше ғылыми мақалаларды талдаудан басталды. Зерттеу нәтижелерінің көбісі негізгі сенсорлық материалдардың жоғары температурада жұмыс жасауы және оптикалық және электрлік жауап беру сипатының газ молекуласына тәуелділігі шеңберінде талқыланды. Бөлме температурасында жұмыс жасауға қабілетті кең зоналы шалаөткізгіш материалдарды алмастырушы тар зоналы SiNWs шалаөткізгішінің сенсорлық қасиеттері, негізгі ерекшеліктері, кеуекті кремний алудың ең қарапайым, энергияға тәуелсіз әдісі – металл көмегімен химиялық

жеміру, осы әдіс нәтижесінде нанокұрылымда түзілетін кеуектіліктің түрлері, түзілу құрылымы екінші бөлімде баяндалды.

Үшінші бөлімде SiNWs негізіндегі газ сенсорларының электрлік қасиеттері, оның ішінде вольт-амперлік сипаттамалары зерттелген мақалаларға шолу жасалды. Таза SiNWs мен бетіне металл нанобөлшектері модификацияланған SiNWs негізінде жасалған газ сенсорларының ВАС-ы салыстырылып, нәтижесінде жоғары өткізгіштікке ие металл нанобөлшектерінің сенсорлық материалдың электрөткізгіштігінің артуына әсері көрсетілген мақалалар талданған. Яғни, металл нанобөлшектерінің сенсорлық материалдың газ молекуласына жауабы кезінде беттік кедергісінің төмендеуіне қосатын үлесінің бар екендігін бірнеше ғылыми мақалалар нәтижелері дәлелдеді. Жалпы, SiNWs құрылымы кеуектілігінің түзілуі және жеміру параметрлері әсерінен кеуектіліктің өзгеруі туралы көптеген ғылыми мақалалар жарияланса да, сенсорлық материал ретіндегі кеуектілігінің сенсорлардың электрлік және оптикалық қасиеттеріне әсері зерттелмеген.

Төртінші бөлімде SiNWs негізінде жасалған сенсорларлық элементтің оптикалық қасиеттері, оның ішінде беттік күшейтілген раман сигналы (SERS эффектісі) жайлы ғылыми мақалалар талқыланды. SERS төсемі ретіндегі кремний наножибінің рөлі, оның бетіне отырғызылатын металл нанобөлшектерінің типі, металл нанобөлшегін нанокұрылым бетіне отырғызудың ең тиімді әдісі – химиялық отырғызу жайлы ғылыми зерттеу нәтижелері баяндалды. Металл нанобөлшегінің аналит сигналдарын күшейтудегі рөлі, беттік плазмондық резонанс, локализацияланған плазмондық резонанс, плазмондық жиілік деген ұғымдар толықтай түсіндірілді.

Қазіргі таңда химиялық сенсорлардың әр түрі қарқынды түрде дайындалып жатыр және электроникада кең қолданысқа да ие. Көбінесе газдық сенсорлар кеуекті кең зоналық шалаөткізгіштік металл оксидтерінен жасалады. Алайда олар бірнеше кемшіліктерге де ие. Айталық жоғары жұмыс температурасы, кеуектіліктің әсерін сипаттайтын теорияның жоқтығы негізгі кемшіліктер тізімін құрайды. Қазіргі қолданыстағы сенсорлардың барлығы аналиттерден сигнал қабылдаудың оптикалық та және электрлік те каналдарын қолдануы мүмкін. Бұл әдетте әр түрлі шалаөткізгіш материалдар түрі үшін іске асырылады. Сондықтан осы критерийді орындайтын негізгі кең қолданыстағы материал – ол қысқа зоналы Si, Ge негізіндегі кеуекті шалаөткізгіштер. Алайда, олар үшін кеуектіліктің сенсорлық оптикалық және электрлік жауаптары іс жүзінде зерттелмеген. Сондықтан бұл зерттеу бағыты маңызды болып саналады.

Осылайша ғылыми жарияланымдарды талдау нәтижесінде әр түрлі кеуектілік құрылымында кремний наножибі бетін металл нанобөлшектерімен модификациялау сенсорлардың электрлік және оптикалық қасиеттерінің жақсаруына мүмкіндік береді деп қорытынды жасауға болады.

2 ТӘЖІРИБЕ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕРІ МЕН ҚОНДЫРҒЫЛАРЫ

2.1 MACE әдісі арқылы SiNWs массивтерін өсіру

Зерттеу жұмысын орындау барысында MACE әдісі негізінде әр түрлі кеуектілікке ие күміс және алтын металл нанобөлшектері көмегімен өсірілген SiNWs алынды. MACE әдісін таңдаудағы себеп, жоғарыдан-төменге деген механизм көмегімен химиялық ерітінділерде металл катализаторын қолдана отырып өсірілетін вертикал бағытталған SiNWs-тері ешбір энергия қолданбай, өте тез және көп көлемде наноқұрылым түзу қабілетіне ие бола алуында.

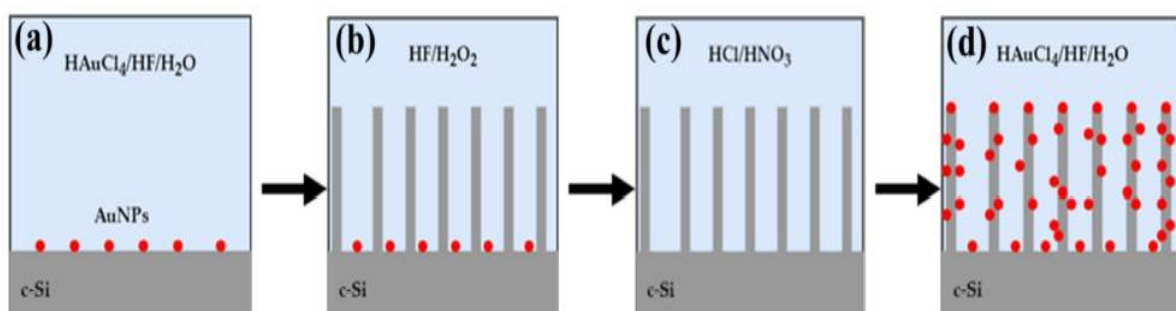
SiNWs массивтері оптикалық жылтыратылған қалыңдығы 350 мкм, кристалдық бағыты (100) р-типті өткізгіштігі бар с-Si (бор атомдарымен легіріленген, меншікті кедергісі 1–10 Ом·см, заряд тасымалдау концентрациясы 10^{15} см⁻³) төсемдерінде өсірілді. Барлық химиялық заттар, Sigma-Aldrich фирмасынан алынды.

1. Алтын хлор сутекті қышқыл ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 49.8%, CAS No. 27988-77-8));
2. Метилен көк ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{SxH}_2\text{O}$, CAS No. 122965-43-9);
3. Родамин В ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, CAS No.81-88-9));
4. Фторлы су қышқылы (HF, 40%, CAS No. 7664-39-3);
5. Сутегі асқын тотығы (H_2O_2 , 30%, CAS No. 7722-84-1);
6. Ацетон (CH_3COCH_3 , 99.9%, CAS No. 67-64-1);
7. Тұз қышқылы (HCl, 37%, CAS No. 7647-01-0);
8. Күкірт қышқылы (H_2SO_4 , 95–98%, CAS No. 7664-93-9);

SiNWs үлгілерінің барлығы металдық катализаторлар ретінде Au,Ag HБ-ін қолдану арқылы стандартты екі кезеңдік MACE әдісімен дайындалды. Оптикалық жылтыратылған с-Si төсемдерін беттік органикалық кірлеуден тазарту мақсатында үлгілер 7 минут көлемінде ацетонға батырылып, ультрадыбыстық ваннада ұсталды. Содан кейін олар ионсыздандырылған сумен жуылып, әрі қарай пиранья ерітіндісімен (құрамында 3:1 көлемдік қатынаста 98% H_2SO_4 және 37% H_2O_2 бар) 10 минут бойы тазартылып, ионсыздандырылған суда қайта жуылды. Кремний төсемдері бетінен SiO_2 табиғи қабатын алу үшін үлгі 5% HF-да 3 минут бойы жуылды және ақырында ионсыздандырылған сумен қайтадан тазартылды.

26-суретте SiNWs: Au-NPs дайындау процедурасы схемалық түрде көрсетілген. Бүкіл процесс төрт кезеңнен тұрды. Бірінші кезеңде (26а-сурет) с-Si төсемдері бетіне Au нанобөлшектері отырғызылуы үшін HAuCl_4/HF сулы ерітіндісіне кремний төсемі батырылды. Дәл осы процессте металл нанобөлшектері с-Si төсемінің гетерогенді еруі үшін катализ ретінде қолданылды. Au-NPs нанобөлшектерін отырғызу уақыты (t_{dep}) 10, 20, 30, 50, 60, 80, 100 с тең үлгілер сериясы дайындалды. Au-NPs бөлшектерін с-Si бетіне отырғызу HAuCl_4 (0,4 мМ)/HF (5 М) сулы ерітіндіге t_{dep} әр түрлі уақыттарда батыру арқылы жүзеге асырылды. Әртүрлі беттік кеуектілік тығыздығы бар үлгілер сериясын дайындау үшін, яғни төмен, орташа және жоғары кеуектілікті

алуда Au-NPs-ін отырғызу процесі үшін әр түрлі тұндыру уақыттары пайдаланылды. Алынған үлгілер ионсыздандырылған суда жуылып кейін ауада кептірілді. Осыдан кейін бетіне Au нанобөлшектері отырғызылған c-Si төсемдері HF/H₂O₂ ерітіндісінде MACE процесін қолдана отырып жемірілді. MACE процесі үшін қолданылған сулы ерітінді HF (5 М, 40 %) және 37 %-дық H₂O₂ 2 мл :10 мл көлемдік қатынасында болды, ал жеміру уақыты 30 минутты құрады (26b-сурет). Әрі қарай үлгілер HCl/HNO₃ = 3 мл :1 мл қатынасындағы қоспаға батырылып, нәтижесінде SiNWs -індегі қалдық алтын нанобөлшектері алынып тасталды (26c-сурет). Дайын болған кремний наножіптері бетіне өрісті күшейткіш ретінде алтын металл нанобөлшектері H₂AuCl₄/HF ерітіндісіне батырылып, нәтижесінде SiNWs -тері бетіне Au-НБ-тері отырғызылды (26 d-сурет) [82-86]. Алтын нанобөлшектерін нанокұрылым бетіне отырғызу әдісі кремний наножіптері массивтері ғана емес, галлуазиттік нанотүтіктер [84] және кремний нанобөлшектері [85] бетіне отырғызу кезінде де қолданған тиімді әдіс болып табылды.



Сурет 26 – SiNWs:Au-NPs дайындау процесінің схематехникалық бейнесі: (a) каталикалық Au-НБ-терін c-Si бетіне H₂AuCl₄/HF/H₂O ерітіндісінде отырғызу; (b) Au-НБ-і көмегімен c-Si-ді HF/H₂O₂ ерітіндіде жеміру; (c) SiNWs-терінен қалдық Au-НБ-ін HCl/HNO₃ ерітіндісінде жою; (d) SiNWs-тері бетіне Au-НБ-ін H₂AuCl₄/HF/H₂O ерітіндісі көмегімен отырғызу

Ag НБ-і көмегімен SiNWs өсіру c-Si төсемін 0,02 М AgNO₃:5М HF =20 мл: 20 мл қатынасындағы металл тұзында 10, 20, 30, 50, 60, 80, 100 с ұстау нәтижесінде жүзеге асырылды. Ал негізгі жеміру процесі HF/H₂O₂ = 2 мл :10 мл қатынасындағы ерітінді көмегімен жүргізілді. Түзілген кремний наножіптерінен күміс нанобөлшектерін алу процесі SiNWs-ін HNO₃ ерітіндісінде 10 мин ұстау арқылы орындалды.

2.2 SiNWs:Au/Ag-NPs құрылымдарын дайындау

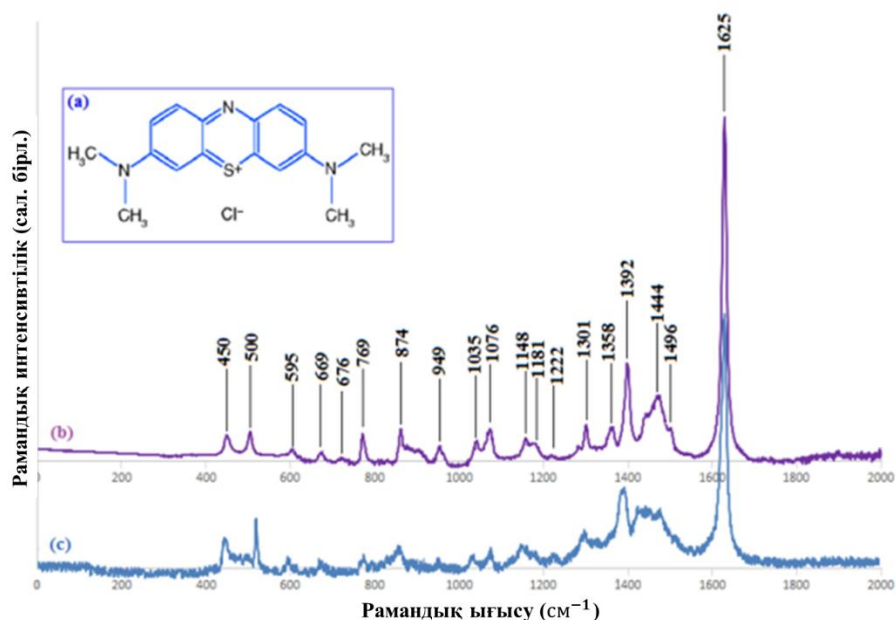
Дайын SiNWs бетіне Au плазмндық нанобөлшектері 10-100 с уақыт аралығында H₂AuCl₄ (0,4 мМ)/HF (5 М) ерітіндісінде тұндыру арқылы отырғызылса, SiNWs бетіне Ag плазмндық нанобөлшектерін орнату 0,02 М AgNO₃:5М HF ерітіндіде 10-100 с уақыт диапазонында ұстау арқылы жүзеге асырылды. Содан соң алынған SiNWs:Au/Ag-NPs құрылымдары

ионсыздандырылған сумен жуылып, ауада кептірілді [82,84,85]. Барлық өндірістік процестер бөлме температурасында жүргізілді.

2.3 SERS төсемдерінде бояғыш молекулаларының адсорбциялануы

Таза SiNWs мен SiNWs:Au/Ag-NPs үлгілері 10^{-6} -дан 10^{-15} М концентрация аралығында дайындалған метилен көк (MB) және Родамин В (RB) сулы ерітіндісінде 20 минут батырылды. Бұл процесс бояғыш молекулаларының құрылым бетіне адсорбциялануына жағдай жасады. Содан кейін үлгілер бөлме температурасында кептірілді.

Метилен көк (MB) – қолданылу аясы өте кең катиондық бояғыш. Ол көптеген ауруларды емдеу үшін күшті дәрі ретінде кеңінен қолданылады. Сонымен қатар, MB өнеркәсіпте және тұрмыстық өнімдерде де кеңінен қолданылады. Алайда, ағынды суларда MB болуы күн сәулесінің ағындарға енуін шектеуі мүмкін, сонымен қатар улы болып табылады, бұл қасиеті метилен көкті адамдар үшін қауіпті етеді. Сондықтан соңғы жылдары MB биологиялық және өндірістік маңыздылығына байланысты бұл бояғышты, әсіресе ерітінділерде анықтаудың жылдам және қарапайым әдісін жасау көпшілік назарын аударып отыр [87].



Сурет 27 – (a) Метилен көктің химиялық құрылымы; (b) MB сұйық сулы ерітіндісінің және (c) қатты ұнтақ түріндегі комбинациялық шашырау спектрі; (Қоздыру көзінің толқын ұзындығы: 532 нм, үлгідегі қуат: 1,75 мВт, экспозиция уақыты: 10 с) [87]

Жоғарыда көрсетілген себептерге сай MB молекула-зонд ретінде таңдалынып алынды. 27-суретте MB молекуласының құрылымы, ұнтақ және сұйық күйіндегі рамандық спектрлері көрсетілген (27 b және c суреттер) көрсетілген. Ұнтақ және сұйық түрдегі MB-тің рамандық спектрлерінен екі

күйде де негізгі пиктерінің сәйкес келетіндігін көруге болады. Бұл оның сұйық формада да қолданыла алатындығының көрінісі.

МВ-дің химиялық формуласы: $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Бастапқы қалпы бойынша МВ ұнтақ күйінде болды. 20 мл деионизацияланған суға 0,0003 гр МВ ұнтағын салып, суда еріту арқылы 10^{-6} М концентрациядағы сұйық күйдегі МВ бояғышы алынды. МВ-ның молярлық массасы: 319,85 г/моль. Дәл осындай жүйе бойынша нМ, рМ, фМ концентрацияда МВ сұйықтары дайындалды. 2-кестеде МВ концентрациясын дайындау процесіндегі МВ массасының мәндері көрсетілген.

28-суретте молекула-зонд ретінде қолданылған МВ ұнтағы (28a-сурет) және микромолярлық (мкМ) концентрацияда дайындалған сұйық ерітіндісінің көрінісі көрсетілген (28b-сурет).

2-кесте. Ұнтақ МВ-дің 20 мл деионизацияланған судағы әр түрлі концентрациядағы ерітіндісін дайындауға қолданылған массалары

МВ концентрациясы	Ұнтақ массасы, гр
10^{-6} М, μ М	$3 \cdot 10^{-4}$
10^{-9} М, нМ	$3 \cdot 10^{-7}$
10^{-12} М, рМ	$3 \cdot 10^{-10}$
10^{-15} М, фМ	$3 \cdot 10^{-13}$

a)



b)



Сурет 28 – (a) ұнтақ күйдегі және (b) 10^{-6} М концентрациядағы деионизацияланған суда ерітілген сұйық күйдегі МВ

SERS төсемдерінің интенсивтілігін зерттеуде қолданылған келесі молекула-зонд, ол Родамин В (RB) бояғышы болды. Родамин В – $C_{28}H_{31}N_2ClO_3$ химиялық формулаға ие бояғыш ұнтақ. Молярлық массасы: 479,02 г/моль. Ол көбінесе ағын, тасымалдау жылдамдығы мен бағытын анықтау үшін судағы индикатор бояуы ретінде қолданылады. Родамин бояғыштары флуоресцентті, сондықтан оларды флуорометрлер арқылы оңай және арзан анықтауға болады. Сондай-ақ

ол жабайы жануарларға арналған құтыруға қарсы вакциналарда биомаркер ретінде пайдалану үшін сынақтан өтуде.

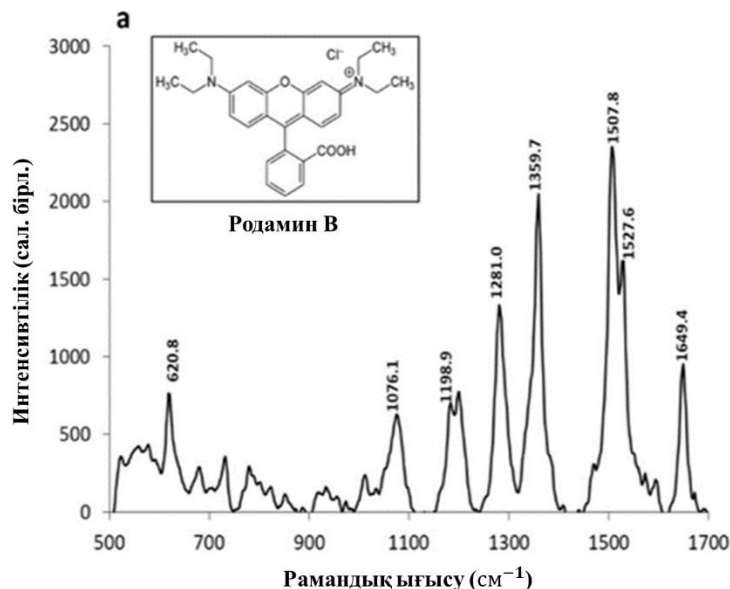
3-кестеде 20 мл деионизацияланған суда 10^{-6} М концентрациядан 10^{-15} М концентрацияға дейін сұйық ерітінді жасауға қолданылған RB ұнтағының массасы көрсетілген.

29-суретте RB ұнтағының 500-ден 1700 cm^{-1} спектр жолағындағы раман спектрі көрсетілген. 1359,7 және 1507,8 cm^{-1} ең қарқынды пиктері болып табылады. 1100-ден 1700 cm^{-1} облыс жолағында негізгі пиктері орналасқан (29-сурет).

3-кесте. RB ұнтағының 20 мл деионизацияланған судағы әр түрлі концентрациядағы ерітіндісін дайындауға қолданылған массасы

RB концентрациясы	Ұнтақ массасы, гр
10^{-6} М, μM	$5 \cdot 10^{-4}$
10^{-9} М, nM	$5 \cdot 10^{-7}$
10^{-12} М, pM	$5 \cdot 10^{-10}$
10^{-15} М, fM	$5 \cdot 10^{-13}$

Родамин В бояғышының ұнтақ күйдегі (30a-сурет) және 20 мл деионизацияланған суға араластырылған 10^{-9} М концентрациядағы ерітіндісінің көрінісі (30b-суретте) көрсетілген.



Сурет 29 – Родамин В ұнтағының рамандық спектрі; сурет қосымшасында химиялық құрылымы көрсетілген [88]

Көптеген ғылыми зерттеу мақалаларында аналиттер ретінде кеңінен қолданысқа ие бұл бояғыштар өсірілген кремний наножібі мен бетіне алтын және күміс металл нанобөлшектері отырғызылған нанокұрылымдар морфологиясына ешбір өзгеріс алып келмейді. Кездейсоқ орнатылған бояғыш молекулалары кремний наножібі бетіндегі алтын, күміс нанобөлшектеріне кездейсоқ

орнатылып, түскен лазер сәулесі көмегімен металл нанобөлшектерінің электромагниттік өрістерінің күшейтілуі кремний наножіптері массивтерімен біртұтас антенналық жүйе құра отырып, беттік плазмондық күшейтілу эффектісі нәтижесінде детектрленеді.

a)



b)



Сурет 30 – (a) ұнтақ күйдегі және (b) 20 мл деионизацияланған суда 10^{-9} М концентрацияда дайындалған RB сұйық ерітіндісінің көріністері

2.4 Электр контактілерінің схемасы

Жалпы p-SiNWs бетіне металдық контактілерді орнату оңай жұмыс емес. Металл контактілері генератордың электронды схемасы үшін шығыстары ретінде қызмет етеді. Бұл жұмыста p-SiNWs негізіндегі сенсорлардың электрлік қасиетін өлшеу үшін төсем бетіне индий (In) омдық контактісі орнатылды. Контактіні орнату әдісі: дәнекерлеу арқылы жүзеге асырылды. Контакт қалыңдығы шамамен 350 нм құрады.

31-суретте SiNWs төсемі бетіне металдық контакті отырғызудың схематехникалық бейнесі көрсетілген. Екі металл контактінің арақашықтығы: 8 мм құрады. Барлық электрлік өлшеулер осы қашықтық мәнінде жүргізілді.

SiNWs-дегі сигналдарды сапалы түрде өлшеу үшін және сигнал/шуыл қатынасын арттыру үшін контакт дизайнына қатысты бірнеше негізгі маңызды қажеттіліктер қойылады:

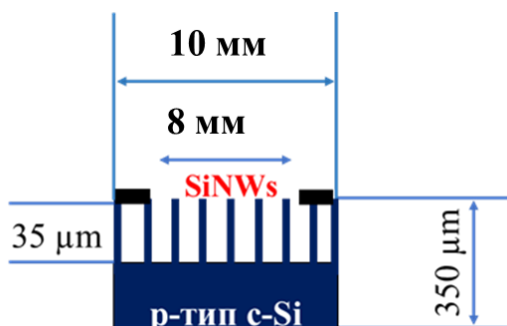
1. SiNWs әлсіз легіріленген болу керек;
2. Төсемнің тізбекті кедергілері минимумға ұмтылу қажет;
3. SiNWs арасындағы және металдық электродтар арасындағы контактілік кедергі минимумға ұмтылуы керек, яғни SiNWs және металдық электродтар арасындағы контактілер омдық болуы керек;

4. Вертикалды орналасқан SiNWs үшін металдық контактілер SiNWs-нің екі ұшына кремнийлік наножіптің кедергісін электрлік әдіспен өлшей алатындай орналасуы қажет. Металдық электрод SiNWs ұштарымен толық контактіде болу керек. Екі металдық контакт қысқа тұйықталуға алып келетін өзара контактіде болмау керек. Бұл талаптарды орындау мақсатында 31-суретте көрсетілген беттік-контактілік құрылым дизайны қолданылады.

Қысқа контурдағы өлшенген кедергі жалпы кедергі болып табылады:

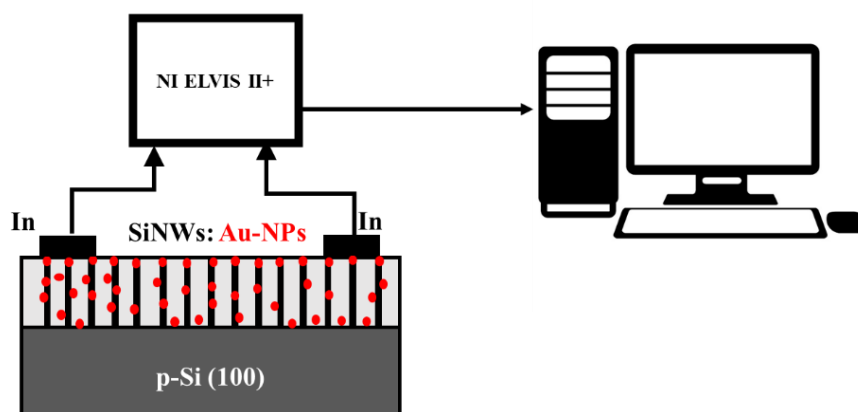
$$R_{total} = R_{NW} + R_{SUB} + R_{C1} + R_{C2} \quad (19)$$

мұнда R_{NW} және R_{SUB} наножіп пен төсемнің кедергілері болып табылады. R_{C1} және R_{C2} наножіптер және металдық электродтар арасындағы контактілік кедергілер болып табылады. Сигнал/шуыл қатынасын максимум мәнге ұмтылдыру үшін R_{SUB} , R_{C1} және R_{C2} мәндері минимумға ұмтылу керек (19-формула).



Сурет 31 – Вертикалды бағытталған SiNWs бетіне орнатылған электрлік контактілердің схемасы

32-суретте SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін вольт-амперлік сипаттаманы өлшеу жүйесінің схематикалық бейнесі көрсетілген. SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін ВАС бөлме температурасы мен жарығында өлшенді.



Сурет 32 – SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін ВАС өлшеу қондырғысының схематикалық көрінісі

Таза SiNWs және SiNWs: Au-NPs құрылымдарының аммиак буына сезгіштігі, газдық сенсор ретіндегі механизмі $19 \times 19 \times 19 \text{ см}^3$ өлшемдегі арнайы қорапта жүргізілді [89-93].

2.5 Беттің меншікті ауданын сынаптық порометрия әдісімен анықтау

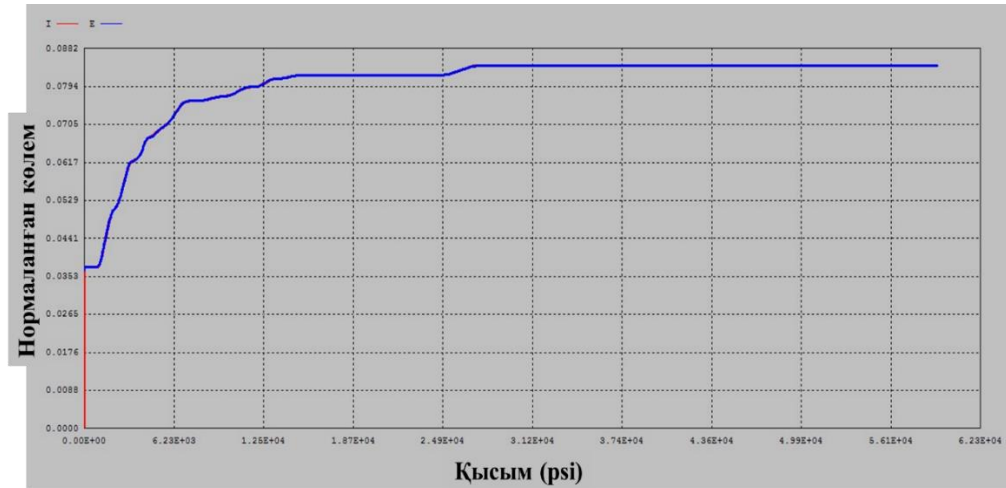
Беттің меншікті ауданы кеуекті материалдар үшін ең маңызды параметр. Себебі беттік аудан – қатты дененің газ немесе сұйық және т.б. қоршаған ортамен

байланысын жүзеге асыратын жүйе. Өте аз өлшемдегі кеуектің пайда болуы беттік ауданды арттырады. Өлшемдері жоғары бөлшектер үшін беттік аудан мәні өте аз болса, аз өлшемдегі бөлшектер үшін керісінше, беттік аудан арта түседі. Өте аз өлшемдегі кеуектіліктен құралған кеуекті материалдар футбол алаңы ауданынан артық грамм масса үшін бірнеше квадрат метрді құрауы мүмкін. Сондықтан беттік ауданды өлшеу кеуекті материалдардың характеристикасы үшін кең қолданылатын әдіс болып табылады. Беттік аудан қатты дененің сыртқы бөлшектерінің кедір-бұдырлығына және ішкі кеуектілігіне сәйкес келеді.

Қатты дененің беттік ауданын немесе кеуек өлшемдерін өлшемес бұрын үлгілерді су және әр түрлі майлардан тазартып алу мақсатында ауаны тартып шығару процесі жасалды. Сынаптық порозиметр кеуектің жалпы көлемін және беттің меншікті ауданын сынаптың интрузия/экструзиясын өлшеу арқылы түсірілген қысымға тәуелділігі арқылы анықтайды. Адсорбцияланған молекулалардың қатты дене бетімен байланысы негізінде туындайтын күш адсорбция процесінің табиғатын физикалық (әлсіз) немесе химиялық (күшті) екендігін анықтайды. Кеуекті үлгіні іші сынап молекулаларына толтырылған тұйық кеңістікке орналастыра отырып, белгілі қысым мәнінде қатты дене сынап молекулаларын адсорбциялайды және үлгі массасы артып, сұйық қысымы төмендейді. Ал беттің меншікті ауданы үшін әрбір кеуектің беттік ауданы сызықты өлшем-диаметр арқылы анықталды. Нәтижесінде барлық кеуектердің беттік аудандары суммаланды. Таза кремнийлік наножіптер нанобөлшектер күйінде қатты төсемнен бөлініп алынып, салмағы өлшеніп, пенетрометрге (материал кедергісін өлшеуге арналған құрылғы) жіберілді. Үлгілер вакуум ішінде сынаппен толтырылды. Сынаптың резервуардан пенетрометрге өтуін қамтамасыз ету үшін вакуум қажет. Толық пенетрометрдегі толтыру қысымы келтірілген қысымнан және үлгімен жанасатын сынап бағанының қысым үлесінен тұрады. Әдеттегі толтыру қысымы шамамен 4 кПа. Үлгідегі сынаптың гидростатикалық қысымын пенетрометрді көлденең күйде толтыру арқылы азайтуға болады [82,94]. Төмен қысым жағдайында өлшеуден кейін сынаппен толтырылған пенетрометр жоғары қысымды портқа немесе аспап блогына ауыстырылады және гидравликалық сұйықтықпен толтырылады. Сынап кеуек жүйесіне гидравликалық сұйықтық арқылы енгізіледі. Жүйедегі қысымды төмен қысымды өлшеу кезінде қол жеткізілген максималды қысымға дейін арттырып және осы қысыммен ену көлемін жазып алған дұрыс, өйткені келесі ену көлемі осы бастапқы көлемнен есептеледі. Қысымды сізді қызықтыратын кеуек өлшемдеріне қарай кезең-кезеңмен немесе баяу жылдамдықпен үздіксіз арттыруға болады. Сынап бағанының төмендеуі ең жоғары қажетті қысымға дейін өлшенеді. Қажет болса, сынаптың экструзия қисығын анықтау үшін қысымды кезең-кезеңмен немесе үздіксіз баяу жылдамдықпен төмендетуге болады. Кеуектілігі 55 % төсем үшін тәжірибеде анықталған қысымның сынапты енгізу көлеміне қатынасы 33-суретте көрсетілген. Суреттегі I – сынапты енгізу, ал E – экструзия, кеуектен сынапты шығару процесі.

Қысым көрсеткіштері Уошберн теңдеуі немесе басқа модель арқылы кеуек диаметріне айналады. Сынаптың беттік керілуі γ тек температура мен

материалға ғана емес, сонымен қатар, жоғары қисық беттік аудандарда, қисықтық радиусына да байланысты. Әдетте, $0,41 \text{ Нм}^{-1}$ -ден $0,52 \text{ Нм}^{-1}$ -ге дейінгі мәндер бөлме температурасында өлшенеді. Егер сынаптың беттік керілу күші белгісіз болса, онда $\gamma = 0,48 \text{ Нм}^{-1}$ мәнін қолдануға болады. Сынаптың θ жанасу бұрышы көп жағдайда 90° -тан асады. Оны жанасу бұрышын өлшейтін құрылғы арқылы анықтауға болады. Егер θ мәні белгісіз болса, 130° мәнін қолдануға болады (23-теңдеу).



Сурет 33 – Жартылай логарифмдік шкаладағы қысымның сынапты енгізу көлеміне қатынасы

2.6 Кеуктілік диаметрін анықтау

Сынап енуінің порометриясы – тек қана қажетті қысымды кеукті қатты денеге түсірген кезде жұқпайтын сұйық кеукті қабатқа ене алатындай физикалық принципке негізделген кеук өлшемін өлшеуге арналған әдіс. Белгілі диаметрдегі кеукке сұйық сынапты енгізуге қажетті қысымды сипаттайтын Уошберн теңдеуі қолданылды:

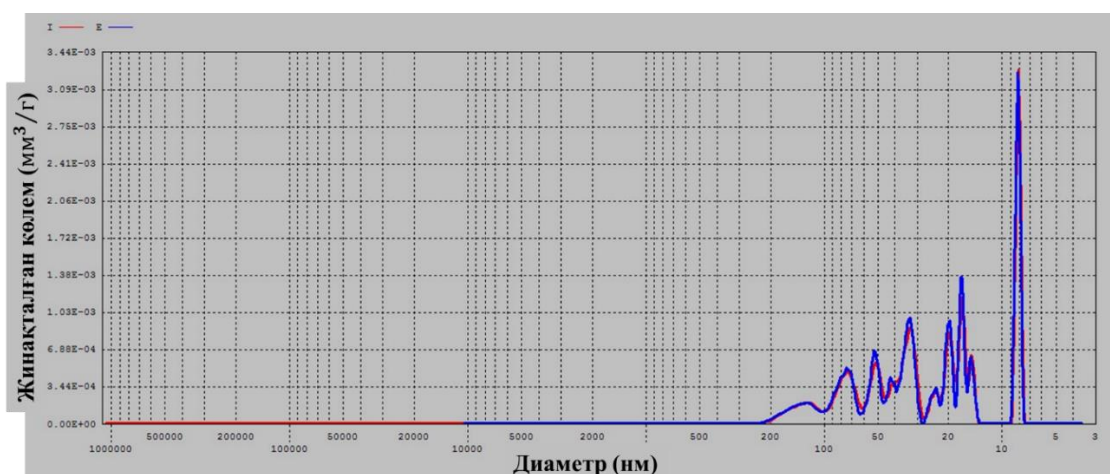
$$D = \frac{-4\gamma(\cos\theta)}{P} \quad (20)$$

мұнда P – түсірілген қысым, D – кеук диаметрлері, θ – сұйық сынап пен кеук қабырғасы арасындағы байланыс бұрышы, γ – сынаптың беттік керілуі. Қысымды арттыру арқылы үлгіге енгізілген сынап көлемін өзгерту кеук өлшемін және кеук көлемін анықтауға мүмкіндік берді (20-формула). 0.2-ден 60 000 psi қысым кезінде 3,6 нм-ден 1100 мкм өлшем аралығындағы кеуктілікті өлшеуге мүмкіндік болды. psi – квадраттық дюйм үшін фунт-күш, жүйеден тыс қысым бірлігі. 1 psi=6894,76 Па тең.

Мәліметтерді визуализациялау графиктердің әр түрлі типтерімен жүзеге асырылуы мүмкін. Графикалық көріністі тұрғызу кезінде абцисса өсіне кеук диаметрі орналастырылса, ал сынапты енгізудің меншікті көлемі ордината өсіне орналастырылады. Бұл кеуктің өлшемі бойынша таралуын тұрғызуға көмектеседі. 34-суретте кеуктілігі 55 % тең кремний наножібі үшін жинақталған

кеуектілік көлемінің кеуек диаметріне тәуелділігі көрсетілген. Қатты үлгінің бөлшектері арасындағы бос орындар кеуектер ретінде есептеледі. Егер кеуектер бос орын өлшемінен ерекшеленсе, соңғысын кеуектер өлшемдерінің сәйкес диапазонын таңдау арқылы бөлуге болады [82,94].

Әдіс көптеген кеуекті материалдарды зерттеуге жарамды. Кейбір металдар сияқты сынаппен біріктірілген үлгілер бұл әдіс үшін жарамсыз болуы немесе алдын ала пассивацияны қажет етуі мүмкін. Басқа материалдардың жоғары қысымда деформациялануы немесе тығыздалуы байқалуы мүмкін. Алайда үлгілердің қысылуына түзетулер қолданылады. Соған қарамастан пайдалы салыстырмалы мәліметтер алуға мүмкіндік болады.



Сурет 34 – P = 55% кремний наножібі үшін кеуек көлемінің таралу графигі

2.7 SiNWs массивтері және алтын, күміс нанобөлшектерінің өлшемін анықтау әдісі

c-Si төсемі бетіне отырғызылған алтын және күміс нанобөлшектерінің өлшемдік таралуы, SiNWs-нің ұзындығы СЭМ бейнелерді ImageJ деп аталатын программалық қамтамасыз ету ортасын қолдану арқылы өңдеу негізінде анықталды. ImageJ программалау ортасы көмегімен бейненің кез келген облысын белгілей отырып немесе арнайы шекті функцияларды қолдана отырып, пиксельдік мәндердің статистикалық көрсеткіштерін және ауданын есептеуге болады. Осындай әдіс арқылы металл нанобөлшектерінің орташа диаметрлері және КНЖ-нің ұзындықтары мен диаметрлері анықталды.

2.8 Сенсорлық элементті СЭМ нәтижелері бойынша EDX, элементтік талдау әдісімен зерттеу

Энергодисперсті рентгендік спектроскопия (EDX) немесе энергодисперсті рентгендік анализ (EDXA) үлгінің химиялық сипаттамасын немесе элементтік талдауын зерттеу үшін қажетті аналитикалық әдіс. Ол рентгендік қорек көзін қоздыру және үлгі арасындағы өзара байланысқа негізделген. Электрондық сәуле немесе рентгендік сәуле көмегімен зерттелініп отырған үлгінің атомдары қоздырылып, нәтижесінде әрбір химиялық элементке сай рентгендік сәулені

шығарады. Мұндай сәулеленудің энергетикалық спектрін зерттей отырып үлгінің сандық және сапалық құрамы туралы нәтиже жасауға болады. EDX анализ нәтижелері Zeiss Crossbeam 540 микроскоппен біріккен жүйеде алынды.

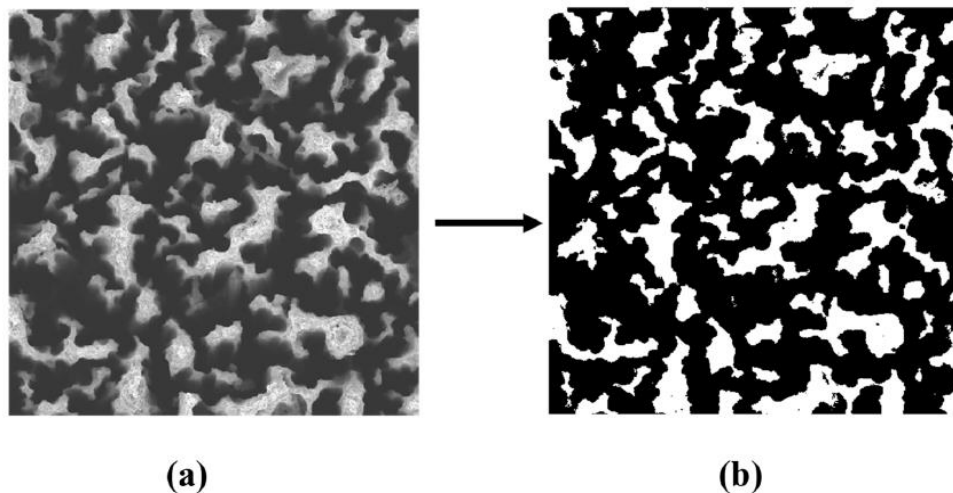
2.9 SiNWs массивтері кеуектілігін box-counting әдісімен анықтау

Кеуекті қатты заттың сипаттамалары (мысалы, оның беріктігі, реакциялық қабілеті, өткізгіштігі немесе адсорбциялық қабілеті) оның кеуекті құрылымына байланысты екені белгілі. Кеуек құрылымын сипаттау үшін көптеген әртүрлі әдістер әзірленген. Кеуекті қатты денелердің көпшілігінің күрделілігін ескере отырып, алынған нәтижелер әрқашан сәйкес келмейтіні және кеуек құрылымының толық бейнесін алу үшін бірде-бір әдістемеге сенуге болмайтыны таңқаларлық емес. Ең қолайлы әдісті таңдау кеуекті қатты дененің қолданылуына, оның химиялық және физикалық табиғатына және кеуек өлшемдерінің диапазонына байланысты. Кеуектілікті анықтаудың кең қолданылатын әдісі ол box-counting (ұяшықтарды санау).

SiNWs массивтерінің кеуектілігі жоғарыдан түсірілген СЭМ бейне бойынша қораптарды санау (box-counting) әдісін қолдана отырып анықталды. SiNWs массивтерінің кеуектілігі келесідей теңдеу көмегімен бағаланды:

$$P = 1 - \frac{N_w}{N_w + N_b} \quad (21)$$

мұнда N_w және N_b ақ және қара пиксельдер саны. N_g , N_w мәндері бастапқы қалыптағы СЭМ бейнені контрасты түрлендіруге ұшыратқаннан кейін анықталды. 0-ден 0,618 (Фибоначчи саны) нормаланған жарықтылықтағы пикселдер ақ түс пикселдеріне түрленсе, ал 0,618-ден 1-ге дейінгі пикселдер қара түске түрленді (35-сурет) [90]. Талдау нәтижесіне сәйкес сенсорлық элементтердің кеуектілігі 50 -ден $80 \pm 5\%$ диапазонында болды. Бұл мәндер сәйкесінше металл нанобөлшектерін отырғызу уақыта тәуелді анықталады.



Сурет 35 – SiNWs массивтерінің кеуектілігін бағалау үшін ұяшықтарды санау (box-counting) әдісінің суреттемесі: (a) жоғарыдан түсірілген СЭМ-бейне және (b) дәл сол бейненің тек «қара-ақ» форматтағы көрінісі

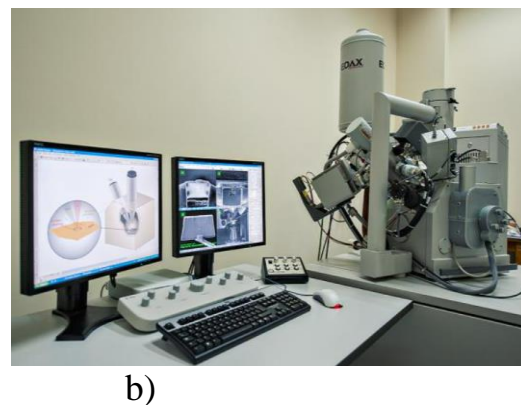
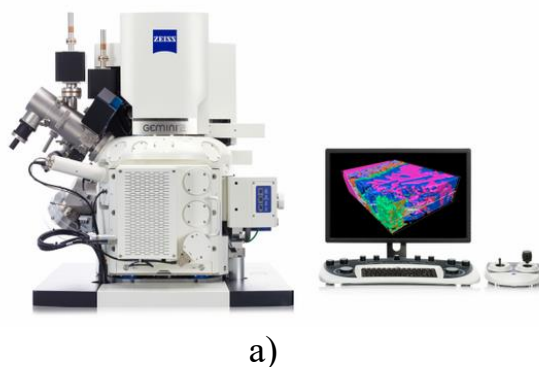
Box-counting әдісі (21-формула) беттік кеуектілікті анықтауға қолданылатын кең таралған компьютерлік әдіс. Кремнийлік наножіптер мен наноқұрылым кеуектілігі фракталдық қасиетке ие болғандықтан, бұл әдіс дәл осындай құрылымдар үшін өте тиімді.

2.10 SiNWs және SiNWs: Au-NPs құрылымы негізіндегі сенсорлық элементтердің электрлік және оптикалық жауаптарын зерттеуге қолданылған тәжірибелік қондырғылары

2.10.1 SiNWs және SiNWs-Au/Ag-NPs наноқұрылымдарын микроскоп әдісімен зерттеу

SiNWs және алтын, күміс нанобөлшектерінің морфологиясы, өлшемдері Zeiss Crossbeam 540 және QUANTA 3D 200i (FEI, АҚШ) скандаушы электронды микроскоптар, JEOL JEM, 1400 Plus трансмиссиялық электронды микроскоп көмегімен зерттелінді (36-сурет).

Zeiss Crossbeam 540



a- Zeiss Crossbeam 540; b- QUANTA 3D 200i скандаушы электронды микроскоптарының жалпы бейнелері;

Сурет 36 – Скандаушы электронды микроскоптардың жалпы бейнелері

SiNWs-нің беттік морфологиясы және өлшемдері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-і жанындағы Ашық типтес ұлттық нанотехнологиялық зертханада (АТҰНЗ) QUANTA 3D 200i (36b-сурет) және Назарбаев университеті жанындағы лазерлік технология мен материалдарды перспективті зерттеу зертханасында (AMRELAT) Zeiss Crossbeam 540 (36a-сурет) СЭМ-тары көмегімен зерттелді. Zeiss Crossbeam 540 – нанотомография және нанофабрикацияға арналған екі сәулелік микроскоп. Микроскоп конфигурациясы энергодисперсті спектроскопия (EDS) әдісімен талдау жасауға мүмкіндік береді. Жоғарыда көрсетілген екі микроскоп та нанотехнология саласында зерттеуді жүргізу процесін автоматтандырудың жоғары деңгейіндегі заманауи құрылғылар болып табылады. Құрылғылар наноөлшемді объектілерді сапалық және сандық талдауға ыңғайлы 2,5 нм-ден аз рұқсатпен үлгілердің растрлық кескінін алуға мүмкіндік береді.

Жеке SiNWs-і және олардың бетіне отырғызылған металл нанобөлшектері Jeol Jem-1400 Plus трансмиссиялық электронды микроскопта (ТЕМ) зерттелінді (37-сурет).

JEM 1400Plus электронды микроскопы 120 кВ кернеуде жұмыс жасайтын трансмиссиялық электронды микроскоп. Микроскоп бүйірлік кіріс камера көмегімен өте қуатты бейнені цифрлық тіркеу жүйесімен жабдықталған қондырғы. Скандаушы электронды микроскоптардан айырмашылығы өлшемі өте кіші объектінің өлшемін, морфологиясын жоғары дәлдікте және бірнеше есе үлкейтілген масштабта көруге мүмкіндік береді.

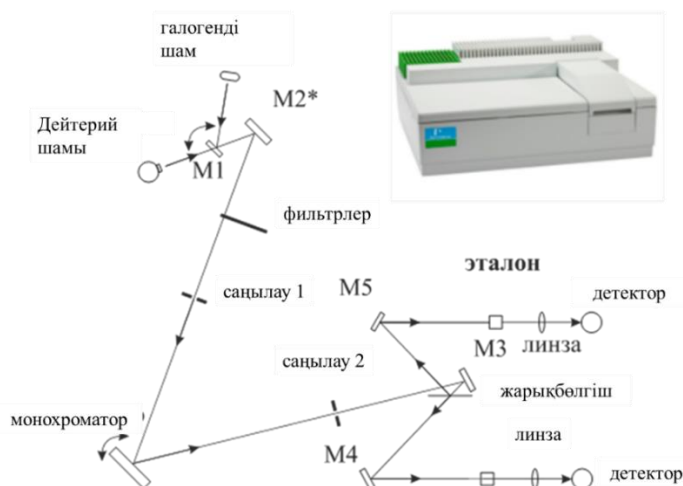


Сурет 37 – Jeol Jem-1400 Plus трансмиссиялық электронды микроскоптың көрінісі

2.10.2 SiNWs және SiNWs: Au-NPs нанокұрылымдарының оптикалық спектрін өлшеу

SiNWs үлгілері және SiNWs: Au-NPs құрылымдары 250 нм-ден 1100 нм-ге дейінгі оптикалық диапазонындағы толық шағылу спектрлері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-і жанындағы Эксперименттік және теориялық физика ҒЗИ (ЭТФҒЗИ) зертханасының шалаөткізгіштік нанокұрылымдар және оптоэлектроника зертханасында (ШНОЗ) Lambda 35 (Perkin-Elmer США) спектрофотометрінде түсірілді. Спектрофотометрдің оптикалық жүйе қондырғысының схемасы 38-суретте көрсетілген. Lambda 35 қондырғысында спектрофотометрдің жұмыстық толқын ұзындығы диапазонын қамту үшін екі сәулелену көзі – дейтерий (УФ-диапазон үшін) және галогенді шамдар (көрінетін және ИҚ диапазоны үшін) қолданылады. Монохроматор ретінде центрде орналасқан 1053 штрих/мм ойыс голографиялық тор жұмыс жасайды. Монохроматорды айналдыру кезінде сәуле көздері автоматты түрде өзгеріп отырады. Labsphere RSA-PE-20 интегралды сферасы шағылған сәуленің интегралды және диффузиялық құраушыларын есепке алғандағы толық шағылу

спектрін өлшеуге мүмкіндік береді. Себебі диффузиялық шағылысу кезінде әр түрлі бағытта шашыраған барлық сәулелерді жинау керек (38-сурет). Толық шағылу спектрі көмегімен алтын металл нанобөлшектерінің резонанстық пиктері тіркелді. Барлық жасалған сенсорлық элементтер үшін толық шағылу спектрлері өлшенді.



Сурет 38 – Lambda 35 Perkin-Elmer спектрофотометрі

2.10.3 Шалаөткізгіш нанокұрылымдардың беттік меншікті ауданын және кеуектілік диаметрін өлшеу қондырғысы

Кеуектілік диаметрін және беттің меншікті ауданын анықтауда 39-суретте көрсетілген Quantachrome Poremaster GT қондырғысы қолданылды.

Quantachrome Poremaster GT – сынаптық порометрия әдісімен кеуек өлшемдерін талдауға арналған аспап сериясы. Сынаптық порозиметр сынаптың интрузия/экструзия өлшеу нәтижелері бойынша түсірілген қысымға тәуелді кеуектіліктің жалпы көлемін анықтайды. Ал беттің меншікті ауданы үшін әрбір кеуектің беттік ауданы сызықты өлшем-диаметр арқылы анықталды. Нәтижесінде барлық кеуектердің беттік аудандары суммаланды.

Сынап порометриясы әдісін салыстырмалы деп санау керек, өйткені кеуекті орталардың көпшілігінде кеуектердің мөлшеріне қарай таралу нәтижелерін абсолютті есептеуге мүмкіндік беретін теория жоқ. Сондықтан бұл әдіс негізінен салыстырмалы болып табылады. Оператордың және осы аймақта жұмыс істейтін басқа адамдардың денсаулығын қорғау үшін тиісті сақтық шаралары сақталды. Қалдықтар жергілікті ережелерге сәйкес тиісті түрде жойылды.

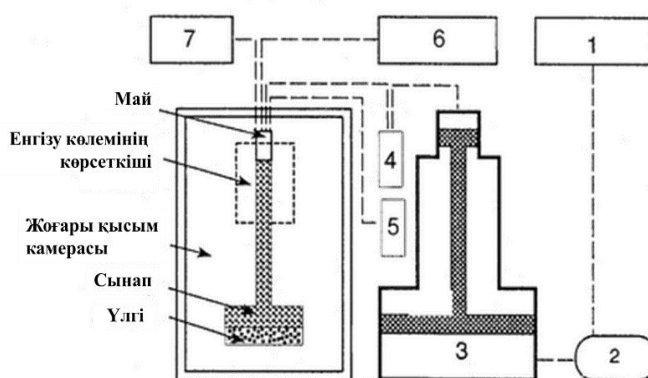
Пенетрометр немесе дилатометр деп аталатын үлгі ұстағышта калибрленген капиллярлық түтік бар, ол арқылы үлгіден ауаны айдап шығаруға болады және сол арқылы үлгіге сынап кіреді. Капиллярлық түтік сынама үлгісі салынған кеңірек түтікке бекітіледі. Енгізілген сынап көлемінің өзгеруі әдетте капиллярлық түтіктегі сынап бағанасы мен капиллярлық түтіктің сыртындағы металл төлке арасындағы сыйымдылықтың өзгеруімен өлшенеді. Егер дәл өлшеулер қажет болса, капиллярлық түтіктің ішкі көлемі үлгінің күтілетін

кеукті және бос көлемінің 20% және 90% аралығында болуы керек. Әр түрлі материалдар ашық кеуктіліктің кең спектріне ие болғандықтан, әртүрлі диаметрлі және үлгі көлеміндегі капиллярлық түтіктері бар бірнеше пенетрометрлер қажет болуы мүмкін. Сынапты порозиметрдің әдеттегі қондырғысы 40-суретте көрсетілген.



Сурет 39 – Quantachrome PoreMaster GT қондырғысының сыртқы көрінісі

Порозиметрде жоғары және төмен қысымның бөлек порттары болуы мүмкін немесе төмен қысымды өлшеуді бөлек құрылғыда орындауға болады. Қысым диапазоны әдетте құрылғының арнайы дизайны мен мақсатына байланысты төмен қысымды қызмет көрсету үшін 4 кПа мен 300 кПа арасында және жоғары қысымды қызмет көрсету үшін 300 кПа жоғары болады.



1-төмен қысымды гидравликалық сұйықтың резервуары; 2- гидронанос;
3-қысым мультипликаторы; 4-қысым датчигі; 5-жоғары қысымдағы гидравликалық сұйық резервуары; 6-манометрі бар вакуумдық насос; 7- сынаптық резервуар.

Сурет 40 – Сынаптық порозиметр қондырғысының жұмыс жасау принципін түсіндіретін сызба

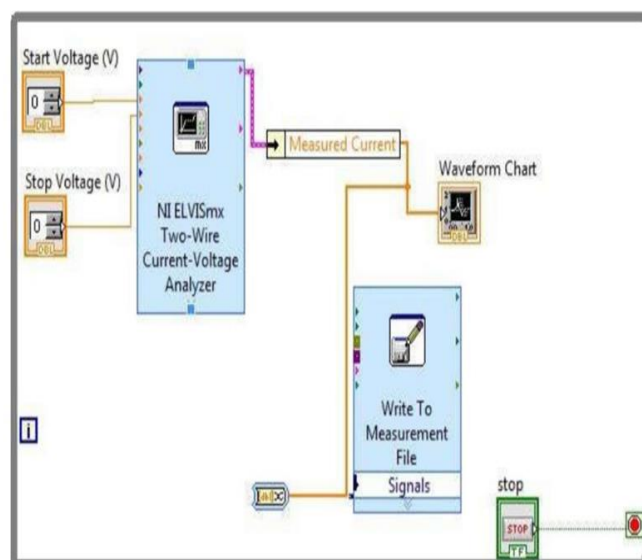
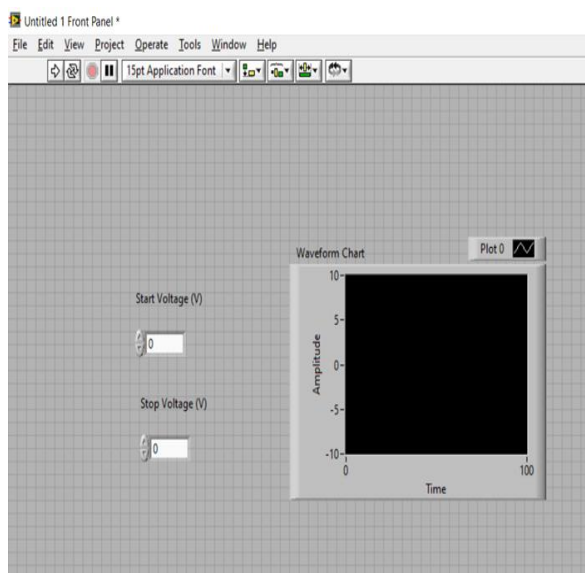
2.10.4 SiNWs және SiNWs:Au-NPs негізінде жасалған сенсорлық материалдардың вольт-амперлік сипаттамасын өлшеу қондырғысы

SiNWs негізінде жасалған сенсорлардың вольт-амперлік сипаттамалары NI ELVIS II+ әмбебап цифрлық станция көмегімен алынды. Тәжірибе нәтижелерін басқару және өңдеу LabVIEW программасы көмегімен жүзеге асырылды (41-сурет).



Сурет 41 – NI ELVIS II+ платформасының сыртқы көрінісі

NI ELVIS II+ платформасының негізгі техникалық параметрлері: жұмыс тогының диапазоны: $\pm 40\text{mA}$; жұмыс кернеуінің диапазоны: -10V -тан $+10\text{V}$ -қа дейін; бағдарламалық қамтамасыз ету: LabVIEW.



Сурет 42 – LabVIEW бағдарламасында сигналды өңдеу мен өлшеудің интерфейсі

LabVIEW бағдарламалық ортасында өлшеуді және сандық мәліметтерді әрі қарай өңдеуді жүргізуші автоматизация үшін интерфейс құрылды (42-сурет). Интерфейс беттік панель мен блог-диаграмма панелінен тұрды. Беттік панельде

негізгі кіріс айнымалы мәндері беріліп, нәтиже графиктік формада көрсетілді. Беттік панель мен блог диаграмма беті өзара синхронизацияда болды. Негізгі функцияны блог-диаграмма панелінде жазылған программа іске асырды. Тәжірибелік мәліметтер шалаөткізгіштік анализатор көмегімен дербес компьютерге берілді. Кернеу мен токтың сандық мәндері тексттік файлдарға жазылып, әрі қарай өңдеуге ұшырады.

2.10.5 Наноқұрылымды шалаөткізгіштердің Рамандық спектрлерін өлшеу

SiNWs үлгілері, SERS төсемдері үшін жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-і жанындағы АТҰНЗ зертханада орналасқан бірнеше функционалды скандаушы зондтық микроскопты қолдана отырып Ntegra Spectra NT-MDT рамандық микроскопында 600 штрих/мм торын қолдану арқылы өлшенді (43-сурет). Гелий-неонды лазердің (632,8 нм, 1 мВт) лазер сәулесі үлгі бетінің жоғарғы бөлігіне бағытталды, лазерлік нүктенің диаметрі шамамен 10 μm , ал әрбір спектрдің интеграция уақыты 100 с болды. с-Si төсемінің $520,5 \text{ cm}^{-1}$ сипаттамалық Раман шыңы Раман шашырау жүйесіндегі болуы мүмкін ауытқуларға спектрографты калибрлеу үшін пайдаланылды. SiNWs және SiNWs: Au/Ag-NPs-і бетіне адсорбцияланған MB және RB сигналдарының спектрлік сигналдарының қайталану мүмкіндігін тексеру үшін үлгілердің әртүрлі бөліктерінде өлшеулер жүргізілді және комбинациялық шашырау жолақтарының қарқындылығы мен орналасуы бірдей болды. Спектрлер 10 рет жазылып, содан кейін орташа мәндері алынған. Өлшеулердің барлығы бөлме температурасында жүргізілді. Сенсорлық сезімтал элементтердің Рамандық спектрлерін өлшеу барысында фотолюминесценция спектрі де тіркелді. Алайда, таза рамандық спектрлерді алу үшін фотолюминесценциялық фон алынып тасталды.



Сурет 43 – Ntegra Spectra, NT-MDT спектрофотометрі

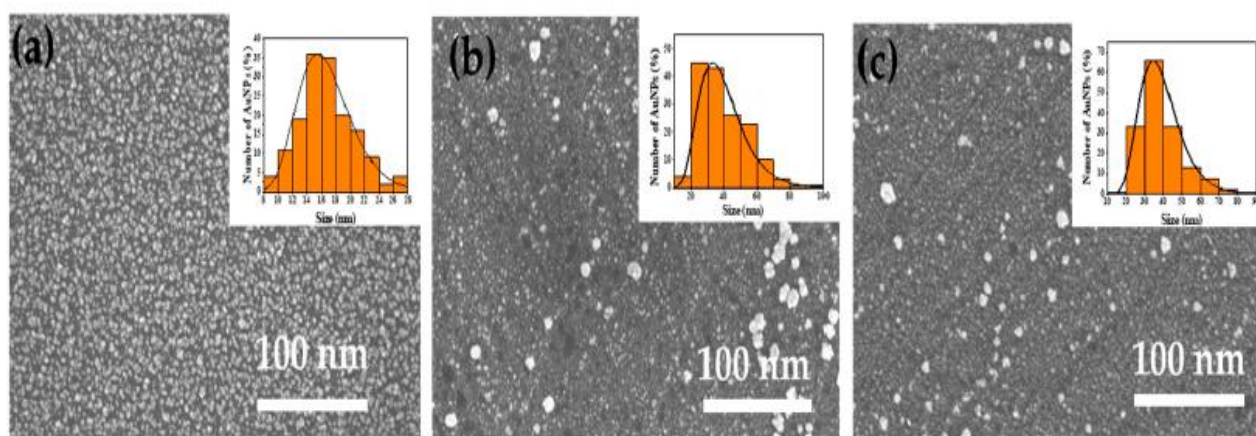
2.10.6 2-бөлім бойынша қорытынды

Бұл бөлімде SiNWs үлгілерін алу, бетіне алтын және күміс нанобөлшектерін отырғызу, кеуектілікті есептеу, меншікті беттік ауданды анықтау, нанокұрылымның элементтік құрамын зерттеу, металл нанобөлшектері мен SiNWs құрылымы морфологиясын анықтау және өлшеу қондырғылары мен әдістері, SiNWs және SiNWs: Au-NPs үлгілері бетіне металл контактісін отырғызу схемасы, анализтерді дайындау әдісі, кеуектілік диаметрін анықтау әдісі толықтай қарастырылған. Жоғарыдағы айтылған негізгі зерттеу әдістерін іске асыратын өлшеу қондырғыларының негізгі қызметі мен құрылымы жөнінде мағлұмат берілген. Әрбір қондырғының техникалық сипаттамалары, құрылымы, жұмыс жасау принципі мен өлшеу параметрлері, олардың сыртқы көрінісі мен жұмыс жасау сызбалары талқыланған. Негізгі сенсорлық сезімтал элементтерді өсіру, кеуектілігі, олардың диаметрі мен беттік меншікті ауданы, кремний наножибі бетіне алтын, күміс нанобөлшектерін отырғызу, металл нанобөлшектерінің концентрациясын анықтауға қатысты қолданылған әдістердің артықшылықтары мен қолдану механизмі туралы толықтай баяндалған.

3 ТӘЖІРИБЕЛІК НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

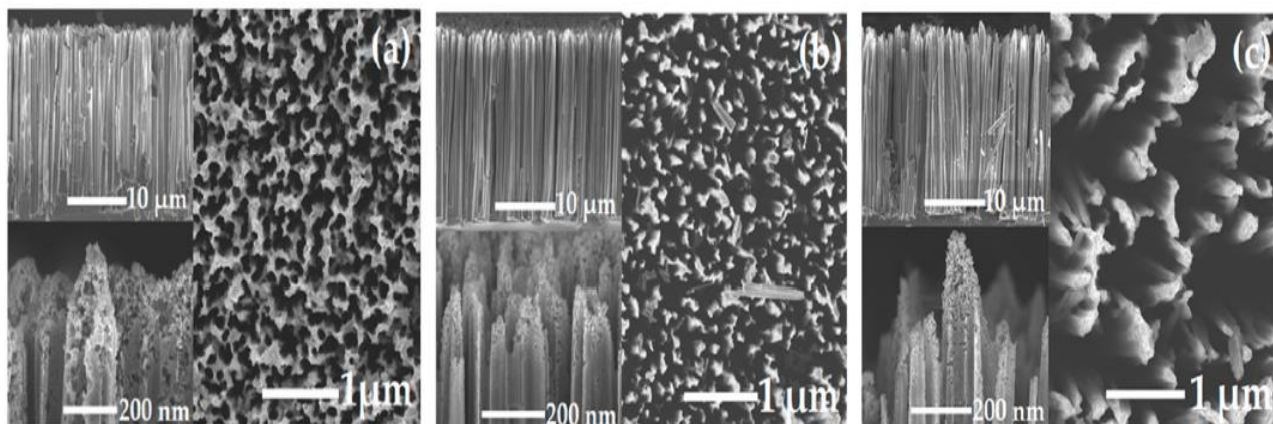
3.1 SiNWs: Au/Ag-NPs сенсорлық элементтердің құрылымдық қасиеттері

SiNWs және SiNWs: Au/Ag-NPs негізінде газдық және молекулярлық сенсор дайындаудағы ең маңызды критерий, ол морфологиясы тұрақты, күшейту коэффициенті жоғары, қайта жасала алатын, биоүйлесімді төсемдер дайындау болып табылады. Por-SiNWs морфологиясына MACE әдісінде қолданылатын катализаторлар типі, жеміру параметрлері өте қатты әсер етеді. SERS төсемдердің құрылымдық қасиеттерін зерттеу ол ең алдымен c-Si бетіне отырғызылған металл нанобөлшектерінің құрылымын зерттеуден басталды. SiNWs өсіру барысында каталитикалық металл ретінде Ag және Au метал нанобөлшектері қолданылды. Кеуектілік мәндері 50-дан 85 % дейінгі диапазонға ие, ал наножіп ұзындығы 5-тен 35 μm дейінгі аралықтағы үлгілер зерттелді. Бірнеше морфологияға ие SiNWs үлгілері ішінен ең тиімді құрылым түрі таңдалынып алынды. Соның ішінен 44-суретте c-Si төсемдері бетіне әр түрлі отырғызу уақыттарында тұндырылған Au-НБ-інің жоғарыдан түсірілген СЭМ бейнесі көрсетілген. Au-НБ-і кремний төсемі бетінде кездейсоқ реттілікте отырғызылды. Олардың өлшемдері бойынша таралуы логнормалды функция арқылы сипатталды. Сәйкесінше орташа өлшемдері 16, 32 және $35 \pm 5\%$ нм болды. Бұл өз кезегінде 10, 20, 30 с отырғызу уақытына сәйкес келеді. Ал жеміру уақыты барлық үлгілер үшін 30 мин құрады. Au-НБ-і өлшемдерінің әртүрлі таралуы бар бұл үлгілер әртүрлі морфологиялары бар SiNW массивтерін қалыптастыру үшін MACE арқылы өңделді. c-Si бетіне Au НБ-ін отырғызу уақыты өзгеріп отырғанмен, барлық үлгілер үшін жеміру уақыты және SiNWs бетіне плазмондық металл нанобөлшектерін отырғызу уақыты тұрақты болды. Au НБ-ін отырғызу уақытының өзгеріп отыруы әр түрлі кеуектілік мәнін алуға мүмкіндік берді.



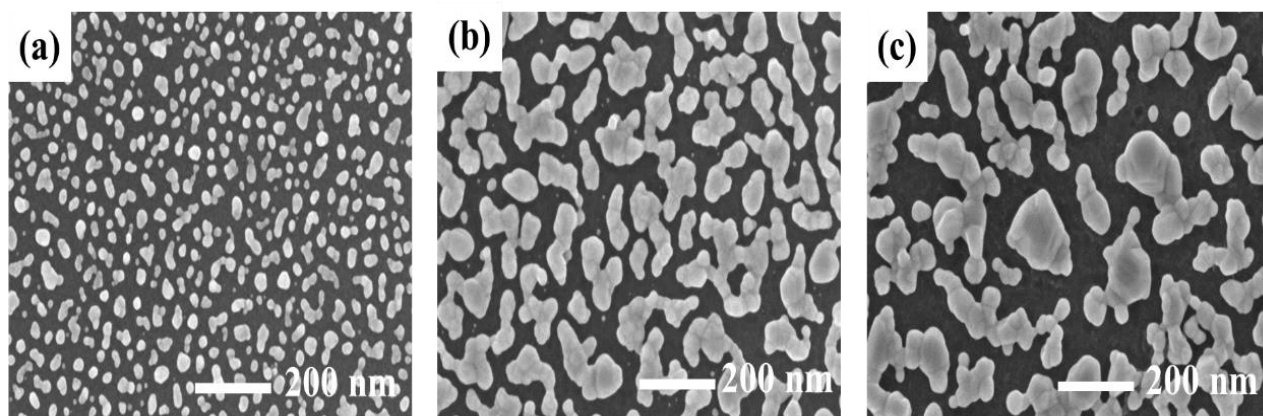
Сурет 44 – Әр түрлі отырғызу уақыттары үшін c-Si төсемдерінің бетіне тұндырылған Au-НБ-нің SEM кескіндері: (a) 10 с, (b) 20 с және (c) 30 с. Au-NPs (қызғылт сары жолақтар) үшін сәйкес таралу өлшемі және олардың логнормалды функцияларға сәйкестігі (тұтас сызық) қосымшада көрсетілген

45-суретте SiNWs: Au-NPs құрылымдарының жоғарыдан қарағандағы көрінісінің SEM бейнелері, ал жоғары жағындағы қосымшада үлгілердің бүйірінен қарағандағы көріністері көрсетілген. Барлық 3 үлгілер үшін SiNWs қабаттарының жалпы қалыңдығы $35 \pm 5\%$ μm аралығында болды. Құрылым қабаттарының қалыңдығы MACE процесінің ұзақтығымен анықталынды (26-сурет) [82,83,86].



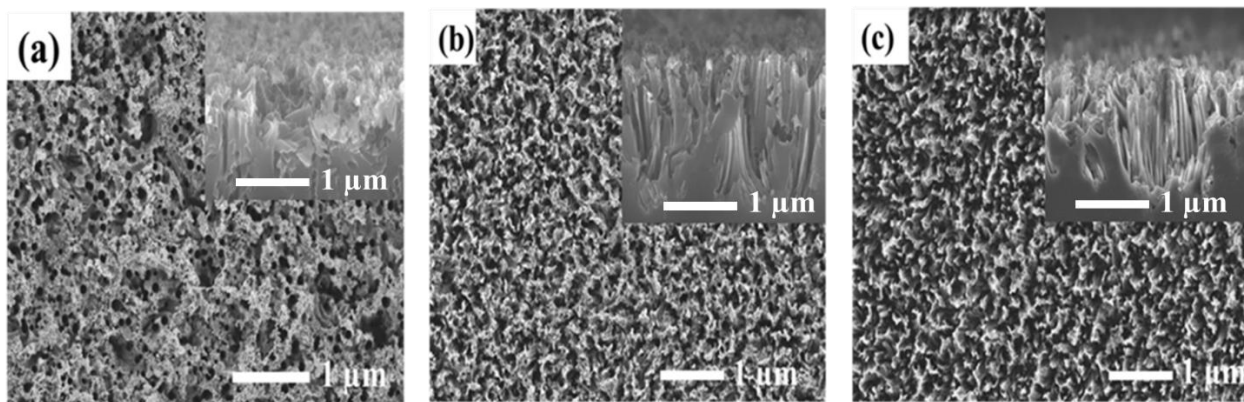
Сурет 45 – SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін жоғарыдан түсірілген СЭМ бейнелерінің көрінісі: (a) 10 с, (b) 20 с и (c) 30 с. Жоғары және төменгі қосымшада тұтас SiNWs массивтері және жіпшелер ұштарының бүйірінен түсірілген бейнелері көрсетілген

46-суретте c-Si бетіне отырғызылған Ag НБ-нің СЭМ бейнесі көрсетілген. Металл нанобөлшектерін отырғызу $0,02 \text{ M AgNO}_3:5\text{M HF} = 20 \text{ мл} : 20 \text{ мл}$ қатынасындағы металл тұзына таза кремнийді 10, 20, 30 с ұстау нәтижесінде жүзеге асырылды. Мысал ретінде алынған бұл 3 нанокұрылымның СЭМ нәтижелері $67, 150, 210 \pm 5\%$ нм өлшемге ие күміс нанобөлшектерінің құрылғандығын көрсетті.



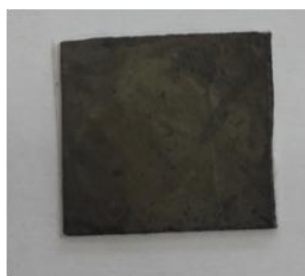
Сурет 46 – (a) 10 с, (b) 20 с және (c) 30 с уақыттары үшін күміс нанобөлшектерін c-Si бетіне отырғызу нәтижесінде түзілген Ag НБ-нің СЭМ бейнелері

47-суретте SiNWs:Ag-NPs құрылымдарының жоғарыдан және бүйірінен түсірілген СЭМ бейнелері көрсетілген. Үлгілер үшін кремний наножібі ұзындықтары 5, 15, $20 \pm 5\%$ μm аралығында жатыр. СЭМ бейне нәтижелері күміс негізінде өсірілген кремний наножіптері морфологиясының аз реттелгендігін көрсетті. Сондықтан электрлік және оптикалық сенсорлық жауап сигналдары үшін алтын негізінде өсірілген кремний наножіптері қолданылды.

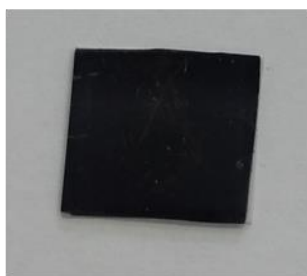


Сурет 47 – SiNWs:Ag-NPs үлгілері үшін жоғарыдан түсірілген СЭМ бейнелерінің көрінісі: (a) 10 с, (b) 20 с и (c) 30 с. Жоғары қосымшада тұтас SiNWs-і массивтерінің бүйірінен түсірілген бейнелері көрсетілген

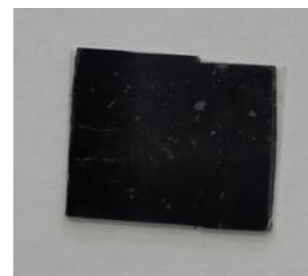
48-суретте MACE әдісі көмегімен алынған үш түрлі кеуектіліктегі SiNWs төсемдерінің сыртқы көрінісі көрсетілген. $P = 55\%$ кеуектілікке ие SiNWs төсемінің беті қоңыр сұр түсті иеленсе (48 а-сурет), $P = 72\%$ төсем қара түске ие болды (48 b-сурет). Ал $P = 83\%$ кеуектіліктегі SiNWs беті қою қара түсті көрсетті (48 с-сурет).



a) $P = 55\%$



b) $P = 72\%$

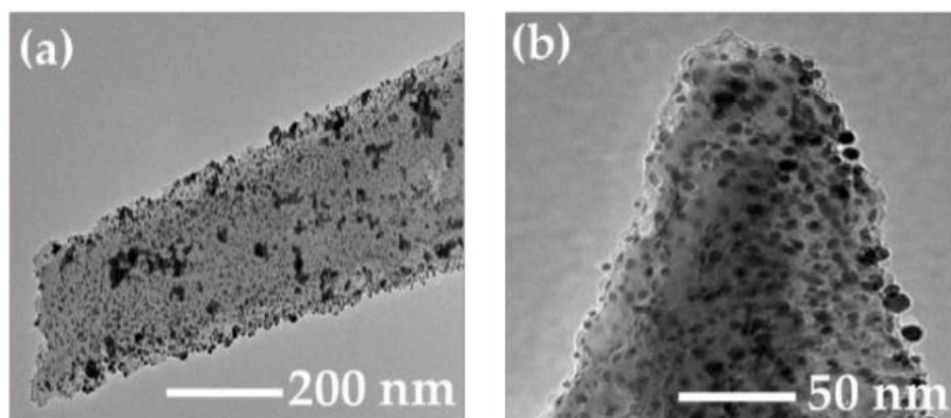


c) $P = 83\%$

Сурет 48 – Әр түрлі кеуектілікке ие SiNWs төсемдерінің сыртқы көрінісі

49-суретте бетіне Au-НБ-і отырғызылған жеке SiNWs-нің TEM-бейнесі көрсетілген. 49b-суретте көрсетілгендей Au-НБ-нің орташа розмірі 10 нм шамасында екендігі анықталды. Бұл мән 49-суретте көрсетілгендей c-Si төсемдерінің тегіс беттері үшін бірдей отырғызу уақытымен анықталатын Au-НБ-нің өлшеміне жақын. Оқшауланған Au-НБ-нен бөлек, SiNWs-нің бүйір бетіне

олардың агрегаттары да орнатылған (49b –сурет). Беттің кедір-бұдырлығы Au-НБ-нің SiNWs-мен өзара орнықты байланысына ықпал етеді [82-86]. 65-суретте КНЖ-нің ұштарында отырғызылған плазмондық Au-НБ-тері кішкентай қара нүкте ретінде көрінеді [82, 85].

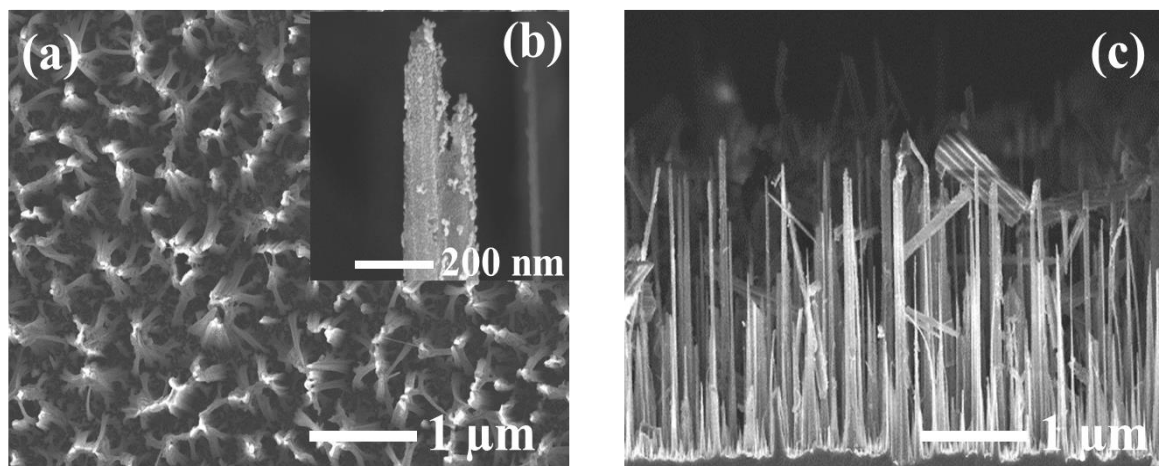


Сурет 49 – ТЕМ бейне (a) Au-НБ отырғызылған оқшауланған жеке SiNWs және (b) сондай SiNWs-нің ұштары

Диссертациялық жұмыс барысында 100-ге жуық SiNWs үлгілері алынды. Осы үлгілер ішінен жоғарыда көрсетілген 3 үлгі (48-сурет) ең оптималды төсем ретінде таңдалып алынды. Алайда, осы 3 үлгіні таңдап алу процесіне дейін бірнеше әр түрлі морфологияға ие SiNWs төсемдері үшін де раман спектрлері түсірілді. Жалпы SiNWs үлгілерін SERS төсемдері ретінде таңдап алу себебіміз, электрохимиялық анодтау әдісімен кеуекті кремний алынып, екі құрылымның SERS спектрлері салыстырылды. Екі түрлі кремнийлік нанокұрылым үшін бірдей концентрациядағы металл нанобөлшегі мен бояғыштар жүйесінде рамандық спектрді түсіру нәтижесі, ең қарқынды SERS сигналдарын кремний наножіптері беретіні анықталды. Әр түрлі сериядағы сенсорлық элементтерді дайындау кезінде жеміру уақыттары 30, 60, 100, 120 мин аралықтарында өзгеріп, ал алтын нанобөлшектерін отырғызу 10 с тұрақты уақыты үшін төсемдер алынды. Жеміру уақыты артқан сайын SiNWs ұзындығы да артып отырды. Сәйкесінше, 35, 55, 135, $148 \pm 5\%$ μm ұзындықтағы SiNWs алынды. Осы үлгілер ішінде ең оптималды SERS қарқындылығын 30 мин жеміру уақытында алған SiNWs төсемі көрсетті.

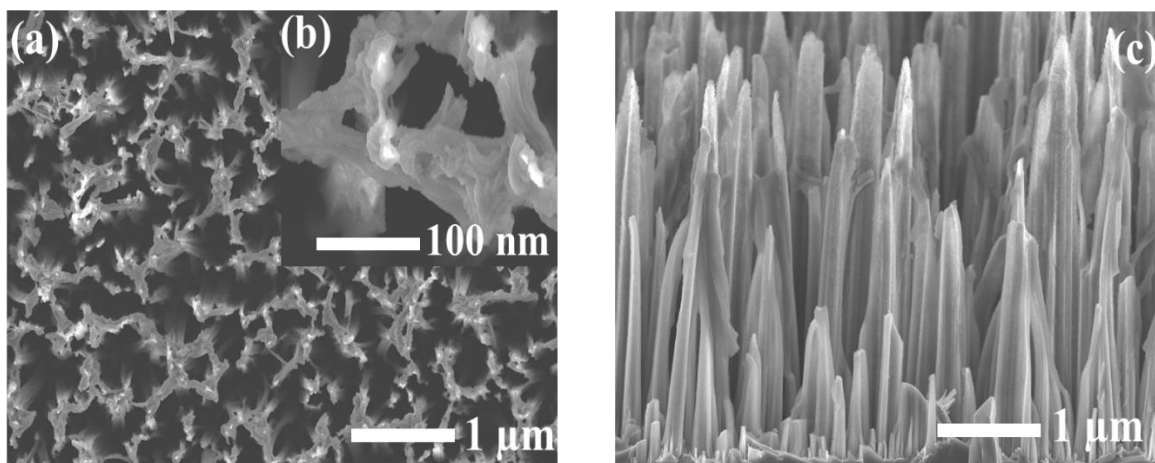
Келесі кезекте, жеміру уақытын тұрақты 30 мин етіп алып, с-Si бетіне алтын нанобөлшектерін отырғызу уақытын 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 с аралықта өзгертіп жаңа морфологияға ие SiNWs алынды. Металл нанобөлшектерін таза кремний төсемі үстіне отырғызу уақыты 10 сек моментінде тығыз SiNWs массивтері алынса, ал 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 сек жағдайында оқшауланған SiNWs алынды. Сондай үлгілер ағыны ішінен ерекше айтып өтетін үлгі, ол $t_1(\text{HAuCl}_4:\text{HF})=50$ сек (50-сурет) және 60 сек (51-сурет), $t_2(\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}=10:2)=30$ min., $t_3[\text{Au}]=10$ сек үлгілерінің морфологиясы. 65,66-суреттерден оқшауланған SiNWs массивтерінің бейнесін көруге болады. Бүйірінен түсірілген СЭМ бейне SiNWs ұштарының үшкір, кристалл ені кіші наножіптер массивтері

құрылғандығын бейнелеп тұр. Металл нанобөлшегінің таза кремний төсемі бетіндегі қалыңдығы артқан сайын бір-бірінен оқшауланған ұшы үшкір кремний наножіптер массивтері құрылады. Мұндай формалы наножіптер SERS қарқындылығы бойынша тығыз массивті наножіптерге қарағанда төмен нәтижені көрсетті.



Сурет 50 – c-Si бетіне 50 сек алтын нанобөлшегі отырғызылған 30 мин жеміру нәтижесінде алынған SiNWs-нің (a)-үстінен қарағандағы; (b) жеке наножіптің бүйірінен түсірілген және (c) SiNWs массивтерінің бүйірінен түсірілген СЭМ бейнелері

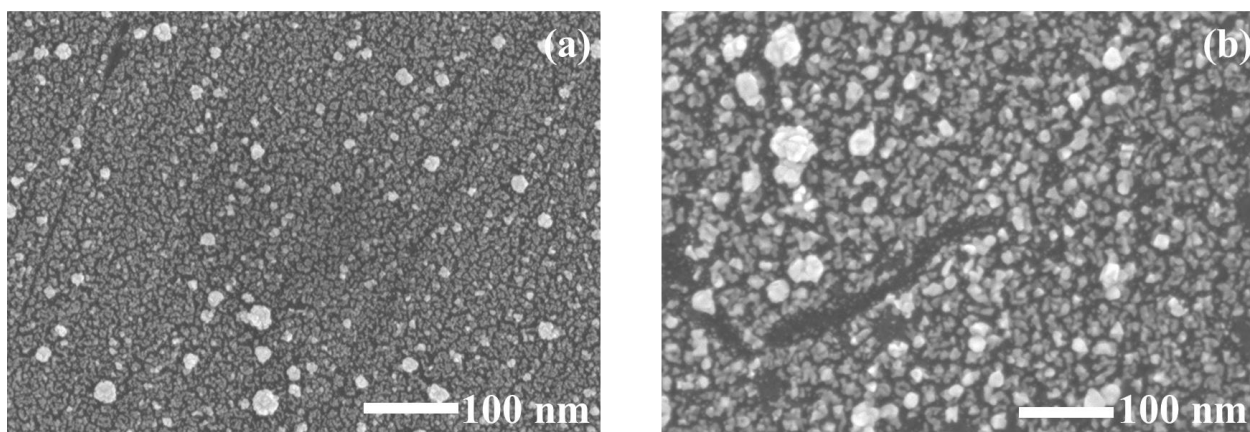
Алайда мұндай ерекше морфологияға ие құрылым келешекте тыйанақты түрде зерттеуді қалыптастырды.



Сурет 51 – c-Si бетіне 60 сек алтын нанобөлшегі отырғызылған 30 мин жеміру нәтижесінде алынған SiNWs-нің (a)үстінен қарағандағы; (b) бірнеше наножіп ұштары түйіскен үлкейтілген масштабтағы және (c) SiNWs массивтерінің бүйірінен түсірілген СЭМ бейнелері

Таза кремний төсемі бетіне алтын метал нанобөлшегін отырғызу уақыты жалпы металл нанобөлшегі диаметрінің артуына алып келетінің дәлелі ретінде төмендегі СЭМ бейнені көрсетуге болады (52-сурет). Алынған СЭМ бейнелерді

Image J программалық ортасында өңдеу нәтижелері: 50 сек уақыт үшін: диаметрі $48 \pm 5\%$ нм, ал 60 сек уақыт үшін $60 \pm 5\%$ нм алтын нанобөлшектері құрылғандығын дәлелдейді. Алайда мұндай диаметрдегі нанобөлшектер жоғары оптикалық сенорлық жауапты көрсетпеді [85, 86].



Сурет 52 – Таза кремний бетіне алтын нанобөлшегін (a) 50 с; (b) 60 с отырғызу уақыттарында алынған төсемнің жоғарыдан түсірілген СЭМ бейнелері

3.2 SiNWs сенсорлық элементтері үшін кеуектілік мәндерін box-counting әдісімен анықтау нәтижелері

c-Si төсемдерінде каталикалық Au-НБ-і көмегімен MACE процесі нәтижесінде жемірілген кеуектің көлемдік бөлігін сандық бағалау үшін box-counting әдісіне талдау жасадық [82, 83, 86]. Бұл әдіс дайындалған үлгілердің беттік СЭМ бейнесін компьютерлік бағдарламада өңдеу арқылы іске асырылды. Осы талдауға сәйкес (35-сурет және (24) теңдеу) біз дайындаған сенсорлық элементтердің кеуектілік P мәндері 50, 70 және $80 \pm 5\%$ диапазонында жатты. Көріп отырғанымыздай, $P = 55\%$ үлгіні тығыз SiNWs массивін құрайтын жартылай балқыған мезокеуектері бар кеуекті қабат ретінде қарастыруға болады (45a-сурет). Дегенмен, $P = 72\%$ үлгі көлденең қимасының орташа өлшемі шамамен 100 нм болатын салыстырмалы түрде жақсы алынған SiNW массивіне ұқсайды (45b-сурет). Сонымен қатар, $P = 83\%$ үлгі наножіптер арасындағы қашықтық салыстырмалы түрде үлкен SiNWs массивтерін көрсетеді (45c-сурет). Кеуектілік мәні артқан сайын кремний наножібі арасындағы қашықтық та арта түсетіні анықталды.

3.3 Por-SiNWs сенсорлық элементінің меншікті беттік ауданын және кеуектілік диаметрін анықтау нәтижелері

Бұл бөлімде MACE әдісімен өсірілген por-SiNWs кеуектілігінің төсемдердің меншікті беттік ауданына тәуелділігі QuantaChrome Poremaster қондырғысы көмегімен бөлшектерге сынап енгізу әдісі негізінде анықталды. Ең алдымен қатты төсем бетіне өсірілген вертикал бағытталған SiNWs массивтері c-Si төсемінен қыршу әдісі көмегімен бөлініп алынды. Нанобөлшектерге айналған

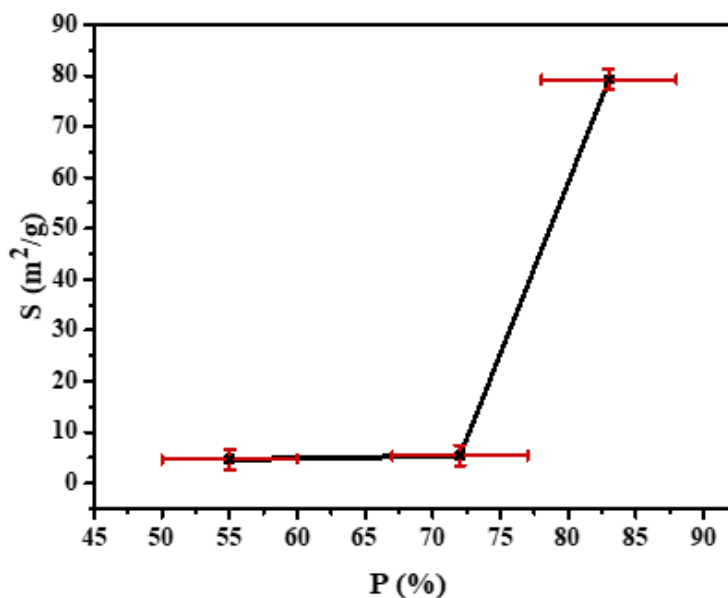
por-SiNWs массивтеріне $13,5 \text{ г/см}^3$ тығыздықтағы сынап енгізілді. Өлшеу процесі $20 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада жүргізілді. Өлшеуді бастар алдында барлық нанобөлшектер әр түрлі майлар мен судан тазартылу мақсатында ауамен тарту әдісі қолданылды. Құрғақ және таза бөлшектер арнайы қорапшаға орналастырылып, оларға сұйық сынап (Hg) енгізілді. Әрбір үлгінің кеуектілік диаметрі мен беттік ауданын анықтау 4 сағатқа созылды. Жалпы өлшеу жүргізу уақыты 12 сағат уақыт аралығында жүзеге асырылды. Өлшеу нәтижелері 10 әр түрлі нүктеден алынған мәліметтердің орташа мәндерінен анықталды. 4-кестеде сынапты интрузиялау мен экструзиялау нәтижесінде анықталған параметрлер туралы мәліметтер жазылған. Кеуектілік диаметрі Уошборн теңдеуі (20-теңдеу) көмегімен анықталды. Por-SiNWs нанобөлшектерінің барлық кеуектерінің беттік ауданы суммаланды. Әрбір кеуектің беттік ауданы сызықтық өлшем-диаметрі және белгілі өлшемдегі кеуекті толтырған сынаптың саны арқылы анықталды (53-сурет).

4-кесте нәтижесі бойынша $P = 55 \%$ үлгі үшін беттік аудан $4,67 \pm 2 \%$ $\text{м}^2/\text{г}$; $P = 72\%$ үшін: $5,4 \pm 2 \%$ $\text{м}^2/\text{г}$; $P = 83 \%$ $79,3 \pm 2 \%$ $\text{м}^2/\text{г}$ құрады. Төсемдердің жалпы кеуектілік мәні СЭМ бейнені өңдеуге негізделген box-counting әдісімен анықталды. Өлшеу нәтижелері алынған құрылымдардың сыртқы ортадағы молекулалармен әрекеттеуге қабілетті беттік құрылымға ие және оның мәні кеуектіліктің жоғарылауымен артатындығын көрсетті. Бұл оларды молекулалық, газдық сенсорлар үшін сезімтал материал ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

4-кесте. Сынапты por-SiNWs массивтері бөлшектеріне енгізу әдісі көмегімен анықталған параметрлер жиынтығы.

P (%)	Салмағы (г)	Кеуек диаметрлерінің орташа мәні (нм)	Беттік аудан ($\text{м}^2/\text{г}$)	Сынап интрузиясының статистикасы	Сынап экструзиясының статистикасы
55	0,0999	3,59-10459,54	4,6742	Қысым диапазоны: 0,198 psi-59370.035 psi; Кеуек диаметрінің диапазоны: 1077809,38 нм-3.59 нм.	Қысым диапазоны: 59015,773 psi-20,395 psi; Кеуек диаметрінің диапазоны: 3,61 нм-10459,54 нм.
72	0,1087	3,58 – 10506,66	5,4151	Қысым диапазоны: 0,2 psi-59616,582 psi; Кеуек диаметрінің диапазоны: 1068828,75 нм-3.58 нм.	Қысым диапазоны: 59236,836 psi-20,304 psi; Кеуек диаметрінің диапазоны: 3,60 нм-10506,66 нм.
83	0,0872	3,56 – 2557,76	79,2531	Қысым диапазоны: 73,967 psi-59967,418 psi; Кеуек диаметрінің диапазоны: 2884,02 нм-3.56 нм.	Қысым диапазоны: 59627,793 psi-83,402 psi; Кеуек диаметрінің диапазоны: 3,58 нм-2557,76 нм.

53-суретте box-counting әдісімен анықталған por-SiNWs массивтерінің кеуектілігінің нанобөлшек күйіндегі por-SiNWs массивтеріне сынапты енгізу арқылы анықталған сенсорлық элементтің меншікті беттік ауданға тәуелділігі көрсетілген.

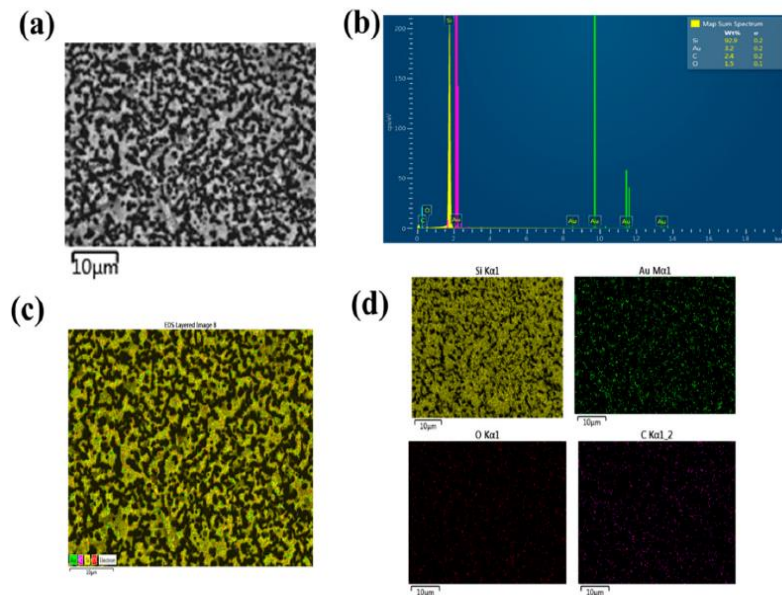


Сурет 53 – SiNWs үлгісінің жалпы кеуектілігінің беттік ауданына тәуелділігі

Кеуектілік мәні артқан сайын меншікті беттік ауданның да артуы байқалды. (3)-формуладан көрініп тұрғандай меншікті беттік аудан бөлшек өлшеміне кері пропорционал: бөлшектердің өлшемі аз болған сайын меншікті беттік аудан артады. Ең жоғары кеуектілік мәніне ие үлгі үшін ең максималды меншікті беттік аудан анықталды. Меншікті беттік ауданның артуы біз зерттеп отырған құрылымның газ молекулалары мен бояғыштар молекулаларын адсорбциялау қабілетіне ие екендігін дәлелдеді [82].

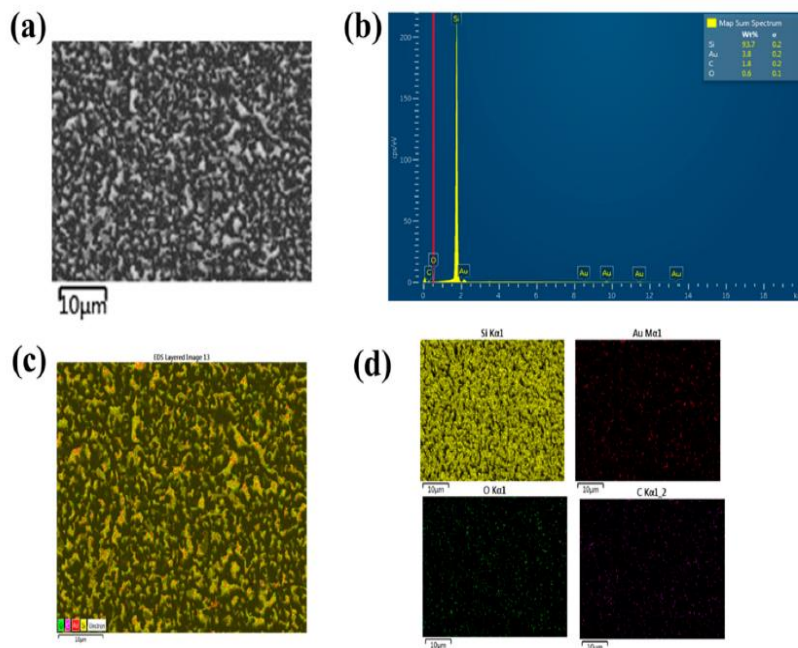
3.4 SiNWs: Au-NPs сенсорлық материал құрамын элементтік талдау, EDX әдісі арқылы анықтау нәтижелері

Por-SiNWs бетіне отырғызылған плазмондық алтын нанобөлшектерінің концентрациясын анықтау мақсатында алынған үлгілерге EDX талдау жүргізілді. EDX талдау нәтижелері $P = 55, 72$ және $80 \pm 5\%$ кеуектіліктегі үлгілер үшін алтынның жалпы концентрациясының масса бойынша мәндерінің 3,2, 3,8 и 3,0 % тең екендігін көрсетті (54,55,56-суреттер). Осылайша, алтын концентрациясының атомдық коэффициенті $0,45 \pm 0,05$ ат. % тең және үлгі кеуектілігіне тәуелділігі өте әлсіз екендігі анықталды. 5-кестеде әр түрлі кеуектілікке ие SiNWs: Au-NPs құрылымдары үшін элементтік құрамының нәтижелері көрсетілген. SiNWs: Au-NPs үлгілері құрамындағы элементтердің масса бойынша салмақтық және атомдық коэффициенттері көрсетілген.

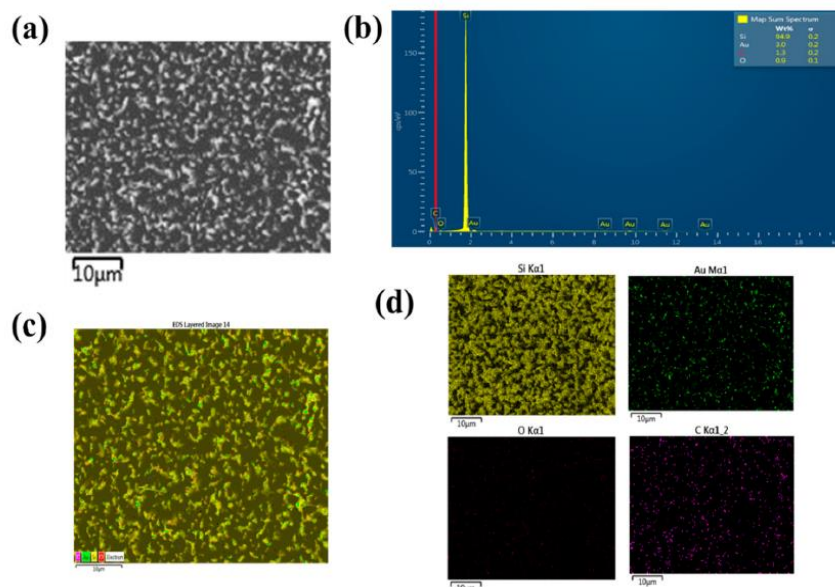


Сурет 54 – (a) SiNWs: Au-NPs сенсорлық материалының ($P = 55\%$) СЭМ-бейнесі, (b) сол үлгінің EDX-спектрі, (c) біріктірілген элементтер кескіндері және (d) (Si, Au, O, C) таңдалып алынған элементтер үшін бейнелері

EDX талдау нәтижелері SiNWs: Au-NPs үлгілері құрамындағы плазмондық нанобөлшектермен қоса, Si, оттегі, көміртегі (C) элементтерін де анықтап берді. Бұл элементтердің кремний наножібі төсемінде болуы, ауа молекулаларымен әсерлесу және химиялық жеміру, химиялық отырғызу әдістерінің нәтижесінде түзіледі.



Сурет 55 – (a) SiNWs: Au-NPs сенсорлық материалының ($P = 72\%$) СЭМ-бейнесі, (b) сол үлгінің EDX-спектрі, (c) біріктірілген элемент кескіні және (d) (Si, Au, O, C) таңдалып алынған элементтер үшін бейнелері



Сурет 56 – (a) SiNWs: Au-NPs сенсорлық материалының ($P = 72\%$) СЭМ-бейнесі, (b) сол үлгінің EDX-спектрі, (c) біріктірілген элемент кескіні және (d) (Si, Au, O, C) таңдалып алынған элементтер үшін бейнелері

5-кесте. Әр түрлі кеуектілігі бар SiNWs: AuNPs құрылымының элементтік құрамының жалпыланған нәтижелері [82, 83].

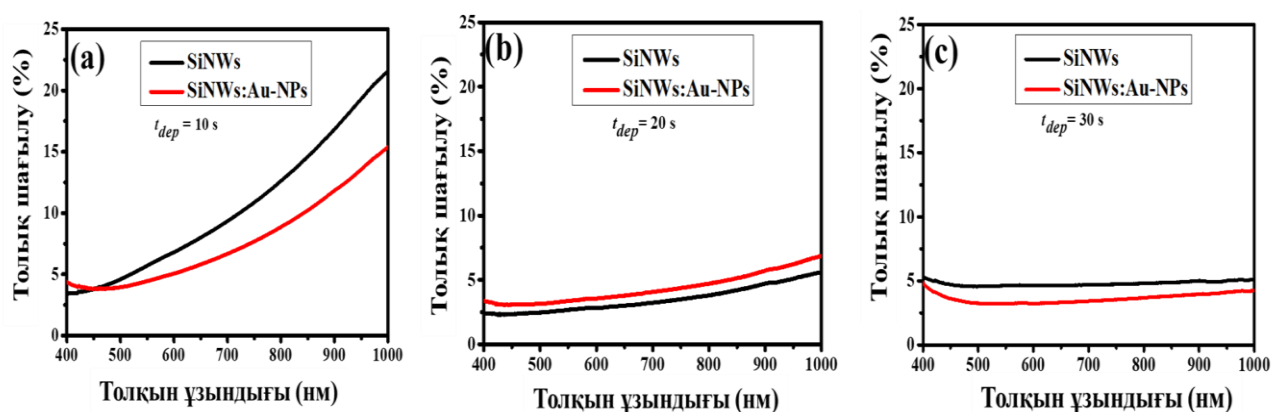
Үлгілер	Элементтер	Wt (%)	At (%)
P = 55 %	Si	92.9	91.5
	Au	3.2	0.4
	C	2.4	5.5
	O	1.5	2.6
P = 72 %	Si	93.7	94.0
	Au	3.8	0.5
	C	1.8	4.2
	O	0.7	1.3
P = 83 %	Si	94.9	95.1
	Au	3.0	0.4
	C	1.2	2.8
	O	0.9	1.6

5-кесте нәтижесінен көріп тұрғандай, сенсорлық материалдың кеуектілігі айтарлықтай өзгерсе де, барлық сезгіш элементтер үшін алтын нанобөлшегінің концентрациясы тұрақты болады.

3.5 Сенсорлық элементтердің толық шағылу спектрлерін өлшеу

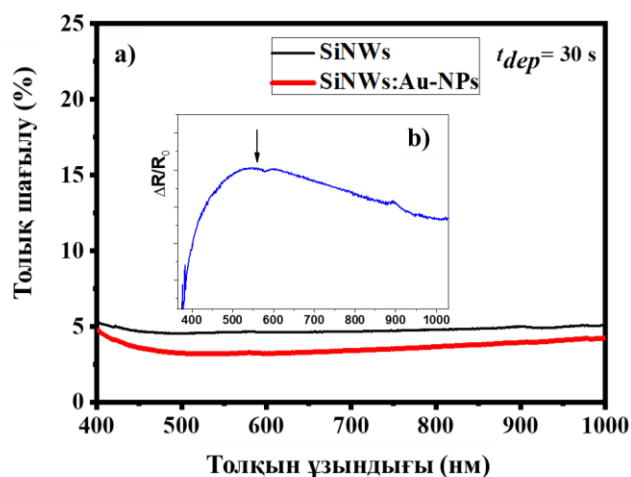
57а-суреттен көрініп тұрғандай, 400 нм-ден 1100 нм спектралдық диапазонында SiNWs және SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтері үшін толық шағылу спектрі 4-тен 26 %-ға дейін артады. Ал $t_{\text{dep}} = 30$ с алынған үлгі үшін

шағылу коэффициенті айтарлықтай төмен мәнді иеленді, шамамен 6-11 % (57 с-сурет). с-Si бетінде 20 с ішінде отырғызылған Au-NPs жағдайында SiNWs: Au-NPs үшін толық шағылу бірдей кеуектіліктегі таза SiNW массивтеріне қарағанда жоғары шағылу коэффициентін көрсетеді (57b -сурет). SiNWs массивтерінің төмен шағылу қабілетін әдетте кремний нанокұрылымдарында оның жұтылуымен бірге жүретін жарықтың күшті серпімді шашырауымен ұштасқан жарықтың локализациясының әсерімен байланыстырады [95]. SiNWs массивтері үшін 55% кеуектілік әлсіз жарық локализациясына ықпал етуі мүмкін, бұл SiNWs: Au-NPs үлгісі үшін сәл күштірек болып көрінеді және төмен шағылу коэффициентімен дәлелденеді (57a-сурет) [82, 96].



Сурет 57 – SiNWs және SiNWs: Au-NPs үшін толық шағылу спектрлері: әр түрлі t_{dep} (a) 10 с; (b) 20 с; c) 30 с алтын нанобөлшектерін отырғызу уақытына сәйкес келеді

Оқшауланған алтын нанобөлшектерінің 520 нм спектр диапазонында резонанстық пикке ие екендігін көптеген ғылыми мақалалар нәтижелері көрсеткен [97]. Егер де таза кремнийлік наножіп пен алтын нанобөлшегімен безендірілген кремний наножібінің толық шағылу спектрлерінің айырымын тұрғызатын болсақ, онда 520 нм спектр жолағынан бастау алатын инфрақызыл спектр диапазонына дейін созылған алтын нанобөлшегінің резонанстық пикін көруге болады (58-сурет). 58-суретте кеуектілігі 80 % тең SiNWs және SiNWs: Au-NPs нанокұрылымдары үшін толық шағылу спектрлерінің айырымы және толық шағылу спектрі көрсетілген. 58 (b) – суреттен 520 нм толқын ұзындығында шынды анық көруге болады. Бұл алтын нанобөлшектерінің локализацияланған беттік плазмонына сәйкес келеді. Алтын нанобөлшегінің резонанстық пикінің кеңеюі олардың кремний наножібі массивтері бетінде өзара жақын орналасуына және кремний наножіптері массивтерінің арақашықтығына байланысты [82, 85]. Біз жасаған сенсорлық материалдың беттік плазмондық резонанс эффектісін қалыптастыруға қабілетті екендігі толық шағылу спектрлерінен алынған резонанстық пиктер көмегімен дәлелденді. Әрі қарай оптикалық сенсорлық жауап бұл нанокұрылымдардың беттік комбинациялық шашырау спектрлерін өлшеу мен талдау негізінде жүзеге асырылды.



Сурет 58 – 80 % кеуектіліктегі SiNWs және SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтері үшін а) толық шағылу спектрі және б) шағылу спектрлерінің айырымы

3.6 3-бөлім бойынша қорытынды

50-ден 85 % бақыланатын өзгермелі кеуектілігі бар бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі сенсорлық құрылымдарды алу әдістері әзірленді.

1. Кремнийлік наножіптер металл-ынталандырылған химиялық жеміру әдісі көмегімен алынды.

2. SiNWs: Au/Ag-NPs құрылымдары кремнийлік наножіптер бетіне алтын және күміс нанобөлшектерін химиялық отырғызу әдісі арқылы алынды.

3. Скандәушы және трансмиссиялық электронды микроскопия көрсеткендей, SiNWs-нің 5-тен 35 μm ұзындығы жеміру уақытымен белгіленді.

4. Алынған сенсорлық құрылымдар беті қоршаған орта молекулаларымен өзара байланысқа ашық, кеуектілік мәні артқан сайын артып отыратын 4,67, 5,4, $79,3 \pm 2$ % m^2/g тең меншікті беттік аудан шамасына ие болды.

5. Vox-counting әдісі арқылы SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтерінің жалпы кеуектілік мәні анықталды. Алтын нанобөлшектерін c-Si бетіне 10, 20, 30 с отырғызу уақыттарына сәйкес кеуектілік мәндері 55, 72, 83 ± 5 % тең болды.

6. SiNWs және SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтерінің толық шағылу спектрлері кеуектілігі 55 % нанокұрылымның жарықтың әлсіз локализациялануына ықпал ететінін көрсетті. SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін локализациялану кішкене күштірек, бқл төмен шағылу коэффициентімен дәлелденді.

7. SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтері үшін толық шағылу спектрлерінен алтын нанобөлшектерінің 520 нм-ден бастау алған кеңейтілген резонанстық пікі тіркелді. Бұл нәтижелер сенсорлық құрылым бетінің локализацияланған беттік плазмондық резонансқа қабілеттілігін көрсетеді.

4 POR-SINWS МАССИВТЕРІ ЖӘНЕ POR-SINWS:AU-NPS МАССИВТЕРІ НЕГІЗІНДЕ ЖАСАЛҒАН СЕЗІМТАЛ ЭЛЕМЕНТТІҢ ЭЛЕКТРЛІК СЕНСОРЛЫҚ ЖАУАБЫН ЗЕРТТЕУ

4.1 SiNWs және SiNWs:Au-NPs сенсорлық элементінің вольт-амперлік сипаттамасын зерттеу нәтижелерін талдау

Кремнийлік нанокұрылымдар газдық сенсорлар негізін құрайтын төсем түрінде жасалуы мүмкін және олардың құрылымын газ молекулаларының адсорбция және десорбция қасиеттері байқалатын әр түрлі газдар үшін іріктеп алуға болатыны негізгі идеяны құрайды. Нанокұрылымды кремнийлік қабықшалар заряд тасымалдаушылардың өткізгіш каналы ретінде қызмет атқарады, ал кремнийлік наножіптер бастаудан ағынға қарай бағытта байланысады. Наноқабықша бетінде газдың адсорбция және десорбция процесі кезінде индукцияланған электрлік өрісі қақпа ретінде қызмет атқарады. Кремний нанокұрылымдары көмегімен газды анықтау принципі нанокұрылым мен зерттелініп отырған газ арасындағы наноқабықша ішінде жинақталған немесе сарқылған электрондардың алмасуымен түсіндіріледі [98]. Мысалы, р-типті легіріленген SiNWs үшін бетіне адсорбцияланған газ молекулалары концентрациясының азаюынан газ молекулаларының электронды-акцепторлық қасиеттері SiNWs-дегі негізгі кемтіктік тасымалдаушылардың сарқылуына әкеп соғады. Бұл процесс нәтижесінде SiNWs-нің кедергісі артады. Әйтпесе, тотықтырғыш газ молекулалары SiNWs бетінде жұтылады және олардың электронды-акцепторлық қасиеттері SiNWs ішінде кемтіктік тасымалдағыштар жинағын құрап, нәтижесінде SiNWs-нің меншікті кедергісін төмендетеді. Алайда, бұл айтылған зондтау принципі жалпы қабылданған құбылыс болып табылады. Бөлме температурасында өмір сүретін кремний диоксиді (SiO_2) қабаты бар SiNWs-мен газ молекулалары қалай өзара байланысатындығы әлі де зерттеуді қажет етеді. Joshi R.K. және Kumar A. SiNWs зондталу құбылысын сипаттауды ажыратылған толық емес коваленттік байланыс пассивациясы арқылы түсіндіруді ұсынды [99].

SiNWs-нің өткізгіштігі төмендегідей формуламен анықталады:

$$G = \frac{ne\mu\pi D^2}{4L} \quad (22)$$

мұнда, сәйкесінше n – заряд тасымалдаушылардың бастапқы концентрациясы, μ – электрондар қозғалғыштығы, D және L – наножіптердің диаметрі және ұзындығы (22-формула). Газды зерттеу кезінде газ молекулалары SiNWs бетінде абсорбцияланып, өткізгіштіктің өзгерісімен сипатталады:

$$\Delta G = \frac{\Delta ne\mu\pi D^2}{4L} \quad (23)$$

мұнда Δn – жіптер ішіндегі тасымалдаушылардың орташа концентрациясы. Бұл теңдеу заряд тасымалдаушылар концентрациясын өзгертетіндігін түсіндіреді (23-формула). Жұтылған газбен электрлік транспорттау процесі Гринның тепе-теңдіксіз функциясымен түсіндірілуі мүмкін [99]. Осылайша, SiNWs кедергісінің өзгерісін бақылау жолымен газ молекулалары концентрациясы анықталуы мүмкін.

Кремнийлік наножіптер негізіндегі сенсорлардың сезімталдығы өткізгіштіктің салыстырмалы өзгерісі ретінде анықталынады:

$$S = \frac{\Delta G}{G} \quad (24)$$

Құрылғы параметрлерінің сезімталдыққа әсерін бағалау үшін қарапайым жуықтау жасалуы мүмкін. Зерттелініп отырған газ молекулаларының әсері заряд тасымалдаушылардың аккумуляциялануына немесе олардың кремнийлік наножіптерде сарқылуына әкеп соқтырады (24-формула).

Зерттелетін газ молекулаларының әсері кремний наножіптерінде тасымалдаушылардың жинақталуына немесе азаюына әкеледі. Заряд тасымалдаушылардың жинақталуынан немесе сарқылуынан туындаған σ зарядының беттік тығыздығы тұрақты деп есептейік, ұзындық бірлігіне шаққандағы заряд мөлшері келесідей формуламен анықталады [100]:

$$\Delta Q = n\sigma D \quad (25)$$

Өткізгіштіктің өзгерісі төмендегідей теңдеумен анықталады:

$$\Delta G = \frac{nD\mu\sigma}{L} \quad (26)$$

Осылайша сезімталдылық былай анықталынады:

$$S = \frac{4\sigma}{eDn} \quad (27)$$

(25,26,27) формула диаметрлері аз, төмен деңгейде легіріленген кремнийлік наножіптері жоғары сезімталдылықты беретіндігін көрсетеді. Кремний наножіптерінің сезімталдығын сандық бағалау үшін нақты теориялық модельдер құруға болады. Nair P.R. және Alam M.A. сұйық ортадағы биосенсорларға арналған жазық кремний наножіптерін модельдеген және наножіптердің диаметріне, ұзындығына және легірілену деңгейіне байланысты сезімталдығын бағалаған [101].

SiNWs бетіне адсорбцияланған сутегі секілді газдар SiNWs-нің меншікті кедергісінің артуына әкеп соғуы мүмкін. Ал, оттегі секілді тотықтырғыш газдар қарама-қарсы эффектін береді. Біздің сенсорлық құрылғымыздың қайта өнімділігін тексеру мақсатында өлшеу жүргізу 59-суретте көрсетілген қондырғы

көмегімен жүргізілді. Кернеу -10 В-тан 10 В-қа дейінгі аралықта берілді. SiNWs негізінде жасалған сенсордың беттік кедергісі ешқандай фильтрациялаусыз немесе деректерді өңдеу қадамдарын тегістеусіз алынған мәліметтерден есептелді. Барлық өлшеулер бөлме температурасында алынды. Өлшеу жүргізілген бөлмедегі ауаның ылғалдылығы 25 % құрады. Газ молекулаларының SiNWs бетіне адсорбциялану уақыты 30 минут болды.

Кремний наножібінің деректерін пайдаланудың тағы бір артықшылығы- жұмсалған энергия өте аз. Электрлік қасиеттерді өлшеу кезіндегі орташа қуат тұтынуды 0,1 В тұрақты кернеудегі формула бойынша есептеуге болады:

$$P = UI = 0.1 * 5.61 * 10^{-6} = 0.5 \text{ мкВт} \quad (28)$$

Осылайша, жылу қуаты біздің зерттеулерімізде өте аз (28-формула). Дегенмен, кернеу жоғарырақ болса, қыздыру қуаты сәйкесінше наножіптердің температурасын арттыру үшін жеткілікті үлкен болуы мүмкін.

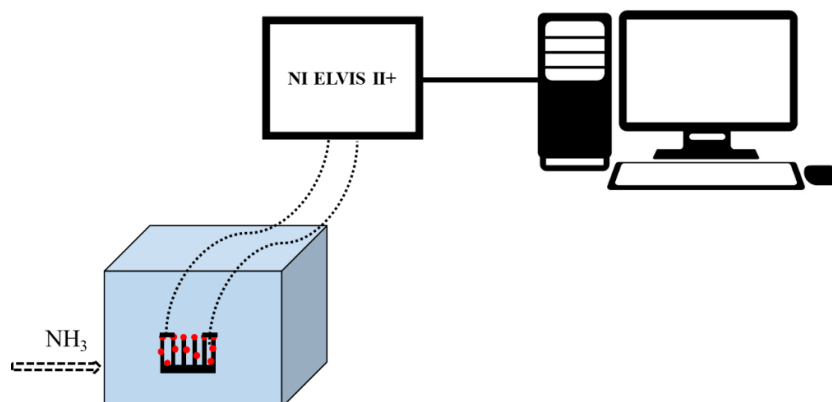
Қоршаған ортаны мониторингтауда заттардың газдық фазасының құрамын және концентрациясын өлшеу ең маңызды бөлігі болып табылады. Осындай тапсырмаларды шешудегі негізгі қызығушылықты резистивті типтегі шалаөткізгіштік сенсорлар құрайды. Біз ұсынып отырған кеуекті кремний наножібі негізіндегі сенсорлық материал аса сезімталдығы және бөлме температурасында жұмыс жасай алу мүмкіндігі, ықшамдылық, заманауи информациялық қондырғылармен интеграциялану мүмкіндігі секілді артықшылықтарға ие. Бұл өз кезегінде сенсорлар конструкциясы мен құнын төмендетеді. Мұндай сенсорлардың жұмыс жасау принципі газ молекулалары әсер еткен кездегі шалаөткізгіш материалдардың электрөткізгіштігінің өзгеру эффектісіне негізделген.

Резистивті типтегі дәстүрлі газдық сенсорлардағы газды сезу механизмі шалаөткізгіш көлеміндегі заряд тасымалдаушылар концентрациясының өзгерісі негізіндегі беттік химиясыз адсорбция процесін құрайды. Шалаөткізгіш материалдың электрөткізгіштігінің өзгерісі сенсорлық реакцияны құрады.

Жоғарыдағы 3 түрлі кеуектілікке ие SiNWs: Au-NPs төсемдерінің газ сезгіштік қасиеттері де, яғни газ сенсорлары ретіндегі механизмі де зерттелінді. Ол үшін таза *por-SiNWs*-мен бетіне плазмондық алтын нанобөлшегі отырғызылған төсемдер аммиак буында 30 минут ұсталды. Әрбір 5 минут сайын вольт-амперлік сипаттама өлшеніп отырды. ВАС өлшеу шамамен 100 ppm аммиак (NH_3) концентрациясында NI ELVIS II+ цифрлық платформасында жүзеге асты. Әрбір үлгі аммиак буымен герметикалық ұяшықта ұсталды (59-сурет).

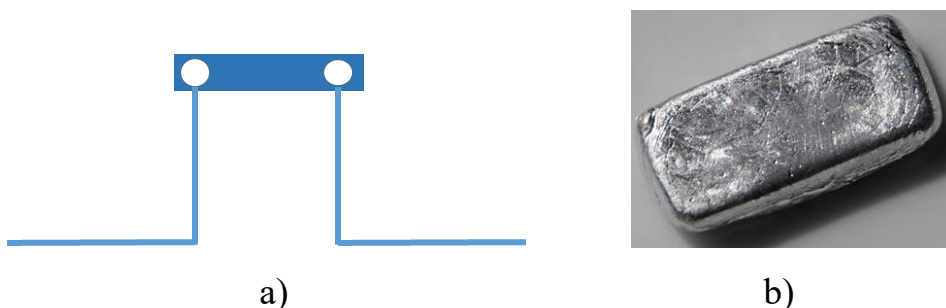
Герметикалық ұяшықтағы аммиак газының қажетті концентрациясы 11-формула бойынша анықталды. Тазалығы жоғары сулы ертінді құрамындағы аммиактың (NH_3) массалық үлесі 25 % құрады. Сұйық аммиактағы молекулалар сутектік байланыс арқылы біріккен. Сұйық аммиактың физикалық қасиетін сумен салыстыратын болсақ, онда аммиактың қайнау, балқу температуралары, тығыздығы төмен және тұтқырлығы, диэлектрлік өтімділігі мен өткізгіштігі де

аз. Бұл белгілі бір дәрежеде сұйық аммиактағы сутектік байланыстардың беріктігі суға қарағанда айтарлықтай төмен болуымен түсіндіріледі. Сұйық аммиак көптеген органикалық, сондай-ақ көптеген бейорганикалық қосылыстар үшін жақсы еріткіш болып табылады. Сенсорлық элементтердің электрлік сенсорлық сезімталдығын зерттеу барысында біз тазалығы жоғары аммиак сұйықтығының шамамен 100 ppm концентрациясын қолдандық.



Сурет 59 – SiNWs: Au-NPs үлгілерінің газ молекулаларын сезгіштігін өлшеудің схематехникалық бейнесі

Металл контактісі ретінде In қорытпасы қолданылды. SiNWs бетіне металл контактісін отырғызу In (156,6 °C) металл қорытпасын балқыту температурасына жеткізіп, төсем бетіне дәнекерлеу арқылы орнатылды. Металл контактілері арасындағы қашықтық 8 мм құрады (60-сурет). Индий – жарқыраған күміс-ақ түстес, сыртқы түрі цинкке ұқсайтын металл. Оны жеңіл металдар класына жатқызады. Ол өте жұмсақ, пышақпен оңай кесілетін металл. Химиялық қасиеті бойынша Ga және Al металдарына ұқсайды. Атомдық массасы 114,818 г/моль, тығыздығы 7,362 г/см³.



Сурет 60 – (a) SiNWs бетіне орнатылған нүктелік металл контактісінің жоғарыдан қарағандағы бейнесі; (b) In металының сыртқы көрінісі

SiNWs: Au-NPs төсемдерінің ВАС-ын өлшеу келесідей өлшеулер негізінде жүзеге асырылды:

1. Әр түрлі кеуектілік мәніне ие SiNWs және SiNWs бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған сезгіш элементтер үшін бөлме температурасында еш газдық молекулалар әсер етпеген жағдайда ВАС өлшенді.

2. Содан соң дәл сол сенсорлық элемент үшін аммиак газ буы әсер еткен кездегі ВАС алынды. Газ молекулаларының SiNWs: Au-NPs үлгілері және SiNWs бетіне адсорбциялану нәтижесі әрбір 5 минут сайын өлшеніп, 30 минутқа дейінгі аралықта нәтижелер алынды.

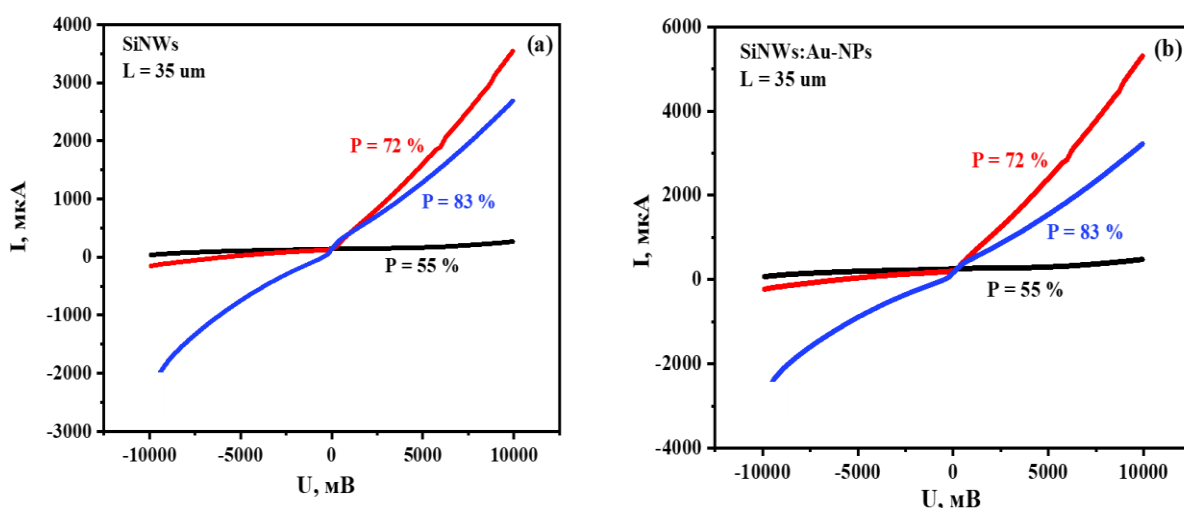
3. Аммиак газ буын сезгіш ең оптималды кеуектілік мәні анықталғаннан кейін келесі зерттеу кезеңі SiNWs ұзындығының газ сезгіштік қасиетке әсері зерттелді.

4. Газ сезгіштік қасиет бойынша ең оптималды SiNWs ұзындығы анықталды.

5. Жоғарыдағы үлгілер үшін ВАС бойынша газ сезгіштік қасиет үлгілер бетіндегі кедергі мәндерінің өзгерісі арқылы және төсемдердің беттік электрөткізгіштігі көмегімен анықталды.

Жоғарыдағы өлшеу кезеңдері алтын нанобөлшегі негізінде өсірілген кремний наножіптері массивтері және бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған SiNWs сенсорлық элементтер үшін жүргізілді. Кеуектілік мәндері 50 %-дан 80 ± 5 % диапазонында жатты.

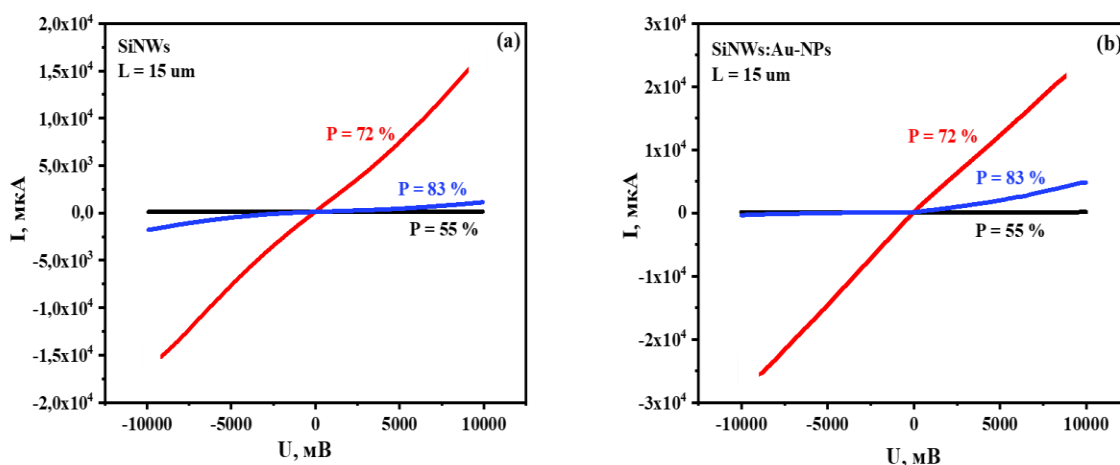
Por-SiNWs және беті алтын нанобөлшектерімен безендірілген por-SiNWs негізіндегі сенсорлық элементтердің электрлік сенсорлық жауабын зерттеу ең алдымен SiNWs кеуектілігінің электр өткізгіштік қасиетке қалай әсер ететіндігін зерттеуден басталды. 61-суретте кеуектіліктері 55-тен 85 % арасында жатқан ұзындығы 35 μm SiNWs және дәл сол сезімтал элементтер бетіне алтын нанобөлшегі отырғызылған SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтерінің бөлме температурасындағы және ешқандай газ буы әсер етпеген кездегі ВАС-ы көрсетілген. Сенсорлық элементтердің негізгі параметрлері жайлы мәлімет толықтай 3.1- бөлімде көрсетілген.



Сурет 61 – Ұзындығы 35 мкм (a) SiNWs және (b) SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтерінің әр түрлі кеуектілік мәндеріндегі вольт-амперлік сипаттамалары

61-суреттен көрініп тұрғандай симметриялы вольт-амперлік қисықтар алынды. Бұл қисықтар өткізгіштікті бағалау үшін пайдаланылды. Кеуектілігі шамамен 70 %, ұзындығы 35 мкм сенсорлық элемент үшін өткізгіштік мәні максималды болды. Алтын металл нанобөлшектерінің сезімтал элемент бетіне отырғызылуы сенсорлық материалдың электрөткізгіштігін арттырды. Таза SiNWs сезімтал элементіне қарағанда алтын нанобөлшектері бар сенсорлық элемент тура ток мәнін $U = 1-10$ В аралығында 3,5 мА-ден 5,3 мА-ге дейін 2 ретке арттырды. Барлық ВАС өлшеу тәжірибелері бөлме температурасы, жарығында жүргізілді [89-91].

Келесі кезекте қысқа ұзындықтағы кремний наножібі негізіндегі сезімтал элементтің кеуектілігінің сенсорлық материалдың электрөткізгіштігіне тәуелділігі зерттелді. Ол үшін с-Si бетіне 10, 20, 30 с уақыт ішінде алтын нанобөлшектері отырғызылған төсемдер HF (5 М, 40 %) және 37 %-дық H_2O_2 -нің 2 мл :10 мл қатынасындағы электролитке батырылып, 10 минут сұйықтықта жемірілді. Ал қалған параметрлердің барлығы тұрақты сақталды. 62-суретте 15 мкм ұзындықтағы SiNWs бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған SiNWs: Au-NPs үлгілерінен өлшенген ВАС көрсетілген. Таза SiNWs сезгіш элементіне қарағанда алтын нанобөлшектері бар құрылым тура ток мәнін $U = 1-10$ В аралығында 15 мА-ден 22 мА-ге дейін 5-7 ретке арттырды. Мұндай электрлік қасиетке ие төсемнің кеуектілігі 72 % құрады. Кеуектіліктің оптималды мәні мен алтын нанобөлшектерінің оптималды өлшемі тура токтың артуын тудырды. Бұл нәтиже таза SiNWs негізіндегі сенсорлық элемент үшін де дәл сондай заңдылықта орындалды (62-сурет).

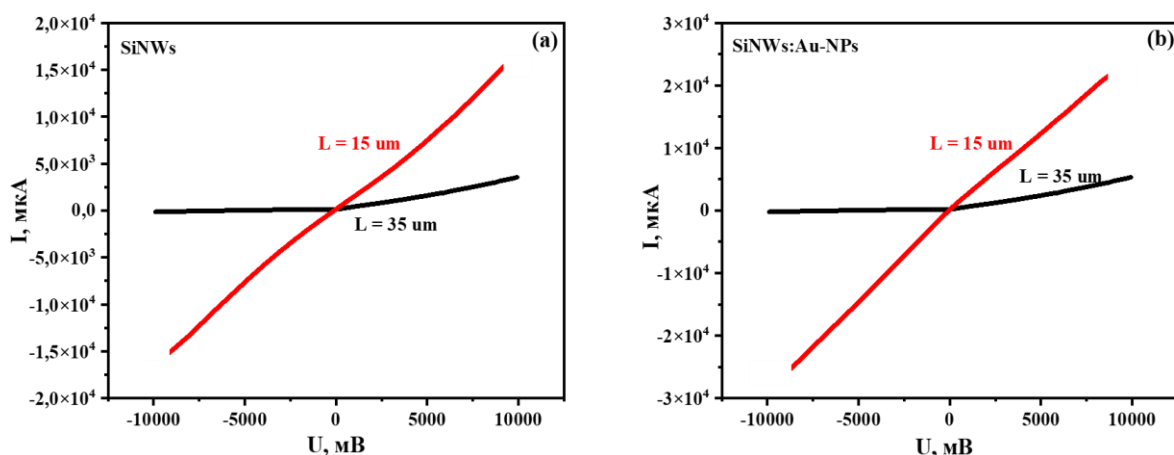


Сурет 62 – Әр түрлі кеуектіліктегі ұзындығы 15 мкм (a) SiNWs және (b) SiNWs: Au-NPs негізіндегі сенсорлық элементтердің ВАС-ы

62-сурет нәтижесі қысқа ұзындықтағы кремний наножібі негізіндегі сезімтал элемент үшін де ең тиімді кеуектілік мәні шамамен 70 % құрайтынын дәлелдейді. SiNWs наноқұрылымы бетіндегі алтын нанобөлшектері сенсорлық материалдың электрөткізгіштігінің артуына өз үлесін қосатыны анық байқалды. Ұзын SiNWs-не қарағанда қысқа SiNWs-і наноқұрылымының электрөткізгіштігі жоғары екендігі анықталды (63-сурет) [89-93]. Қысқа ұзындықтағы SiNWs

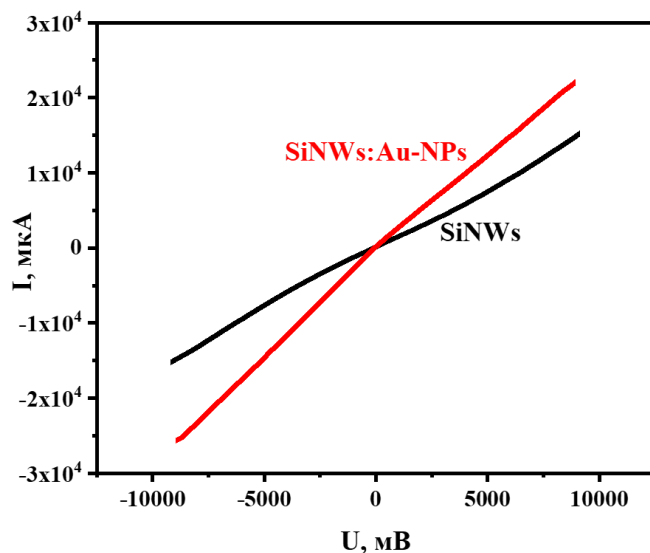
массивтерінің электрөткізгіштігінің жоғары болуы кремний наножіптерін қаптаған диэлектрлік қабат қалыңдығының аз мәнімен түсіндіріледі.

63-суретте ең тиімді кеуектілік мәніне ие кремний наножібі негізіндегі сенсорлық элементтің вольт-амперлік сипаттамасы көрсетілген.



Сурет 63 – Кеуектіліктері шамамен 70 % екі түрлі ұзындықтағы (a) SiNWs және (b) SiNWs: Au-NPs негізінде жасалған сенсорлық элементтердің ВАС-ы

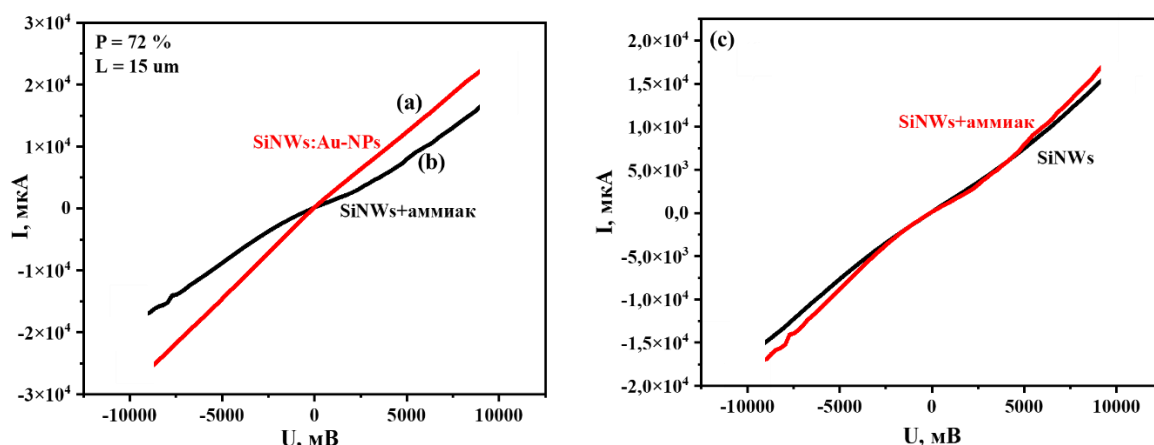
Тәжірибенің келесі кезеңі бойынша кеуектілік мәні шамамен 70 %, ұзындығы 15 μm , SiNWs мен SiNWs: Au-NPs негізіндегі сезімтал элементтері шамамен 100 ppm концентрациядағы аммиак буында ұсталып, газ сезгіштік қасиеті, яғни аммиак буына электрлік сенсорлық жауабы зерттелді (64-сурет).



Сурет 64 – Кеуектілігі шамамен 70 %, ұзындығы 15 мкм SiNWs мен SiNWs: Au-NPs негізіндегі сезімтал элементтердің 100 ppm аммиак концентрациясына электрлік сенсорлық жауабы

64-сурет нәтижесі аммиак буы әсер еткен кезде SiNWs: Au-NPs құрылымының аммиак жоқ кездегі құрылыммен салыстырғанда беттік электрөткізгіштік мәнін 2 ретке арттырды [90, 92]. Бұл өз кезегінде алтын нанобөлшегінің кремний наножібі байланыса отырып, аммиак молекулаларын

сезе алу қабілетіне ие екендігін көрсетті. SiNWs және SiNWs:Au-NPs негізінде жасалған сенсорлық элементтерді шамамен 100 ppm аммиак концентрациясында герметикалық қорапшада 30 минут ұстау нәтижесі біз өсірген нанокұрылымдардың газ сезгіштік қасиетінің бар екендігін тағы да дәлелдеді.

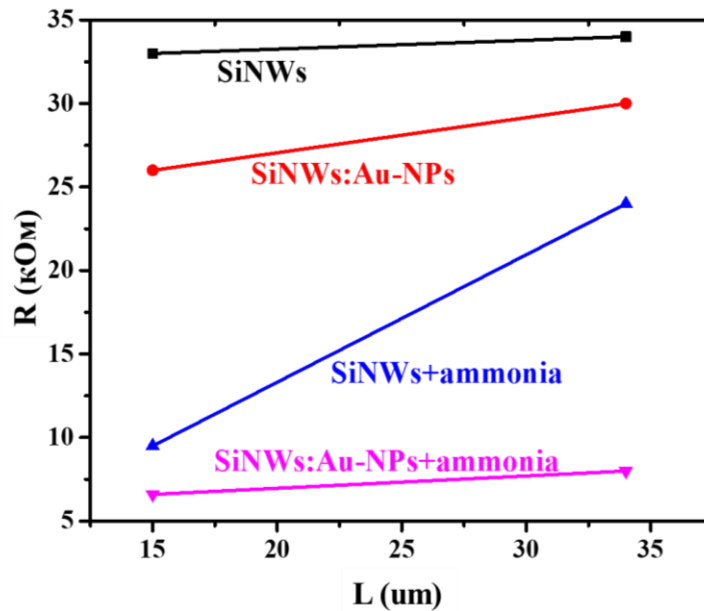


Сурет 65 – (a) SiNWs:Au-NPs; (b) аммиак буында өлшенген SiNWs; (c) аммиак әсер еткен және етпеген кездегі SiNWs сезімтал элементтерінің ВАС-ы

65-суретте аммиак буында ұсталған SiNWs сенсорлық элементі мен аммиак буынсыз бөлме жағдайында өлшенген SiNWs:Au-NPs сезімтал элементінің вольт-амперлік сипаттамасы көрсетілген. Алтын нанобөлшектерінің кремнийлік наножіп массивтерінде болуы, аммиак буы әсер етпеген жағдай үшін де сенсорлық элементтің беткі электрөткізгіштігін арттыратыны анық көрініп тұр. Ал 65с-суреттен, алтын нанобөлшегі әсер етпеген кезде таза кремнийлік наножіп массивтерінде аммиак буының адсорбциялануы да сезімтал элементтің беттік кедергісін 2 ретке төмендететіні байқалды.

Жоғарыдағы ВАС нәтижесі негізінде төсем бетіндегі беттік кедергі (R_S) мәні Ом заңы негізінде анықталды. NI ELVIS II+ платформасына -10 В -тан 10 В дейінгі аралықта кернеу берілді. $2,256 \text{ В}$, $4,256 \text{ В}$, $7,243 \text{ В}$ кернеу мәндері таңдалынып алынып, сол мәндерге сәйкес келетін ток мәндері көмегімен R_S және өткізгіштіктері ($\Delta\sigma/\sigma_0$) анықталды. 66-суретте беттік кедергінің SiNWs ұзындығына тәуелділігі көрсетілген [93].

Аммиак буын сезгіш ең тиімді SiNWs ұзындығы $15 \mu\text{m}$ екені тағы да дәлелденді. Ең үлкен беттік кедергі мәні таза SiNWs бетінде анықталды (34 кОм - $35 \mu\text{m}$ ұзындық үшін болса, ал 32 кОм - $15 \mu\text{m}$ ұзындықтағы төсем үшін). Ал дәл осы үлгілер бетіне алтын нанобөлшектерін химиялық жолмен отырғызу R_S мәнінің төмендеуін тудырды. $15 \mu\text{m}$ ұзындықтағы таза por-SiNWs негізінде жасалған сенсорлық элементті аммиак буында 30 минут ұстау нәтижесі 10 кОм R_S мәнін көрсетсе, ал $35 \mu\text{m}$ 22 кОм -ды көрсетті. Газ молекуласы әсер еткен кездегі SiNWs:Au-NPs үлгілері үшін R_S мәндері 8 кОм -нан 6 кОм -ға дейін төмендеді (66-сурет). Алтын нанобөлшектерінің por-SiNWs беттік құрылымымен және газ молекуласымен байланысы төсем бетінің кедергісін төмендетті [89-93].



Сурет 66 – SiNWs және SiNWs: Au-NPs негізінде жасалған газ сенсорларының беттік кедергісінің SiNWs ұзындығына тәуелділігі

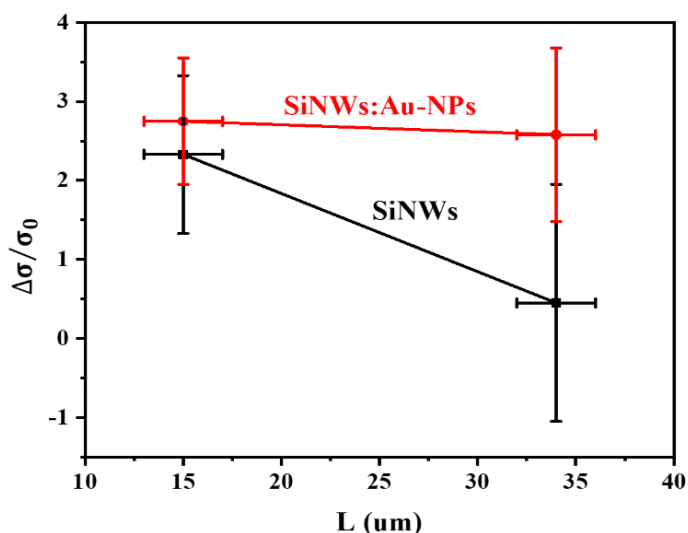
SiNWs негізінде жасалған сенсорлық элементтердің беттік өткізгіштігі келесідей формула көмегімен анықталды:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{\text{адс}} - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (29)$$

мұндағы σ_0 -адсорбцияға дейінгі ал $\sigma_{\text{адс}}$ – адсорбциядан кейінгі SiNWs-нің беттік өткізгіштіктері (29-формула). 67-сурет нәтижесі плазмондық металл нанобөлшектерінің SiNWs-нің беттік өткізгіштігін арттыруға үлес қосатыны дәлелденді.

SiNWs негізінде жасалған SiNWs: Au-NPs үлгілерінің аммиак буының өте аз концентрациясын сезе алу қабілеті, біздер таңдап алған бірнеше параметрлердің оптималдылығы нәтижесінде іске асырылды. Ол параметрлер: SiNWs ұзындығы, SiNWs бетіне плазмондық металл нанобөлшектерін отырғызу уақыты, олардың өлшемдері мен нанокұрылымның кеуектілік мәні.

Сенсорлық элементті өсіру үстіне алтын нанобөлшегін отырғызу процестері толықтай қышқылды сұйық ортада жүзеге асырылғандықтан сенсорлық элемент жасауда екі реттік жеміру процесі жүрді. Алтын нанобөлшектері тек қана кремний наножибі массивтерінің ұштарына ғана отырып қоймай, бүйір жақтарына да отырып үлгерді. Мұны үлгілерден түсірілген SEM бейнеден көруге болады. Жоғары кеуектілікке ие сезімтал элемент жоғары кедергіге ие болатыны белгілі. Максималды кеуектілікке ие сенсорлық элемент нәзік, сынғыш келгендіктен олардың бетіне контакт орнату қиынға соқты.



Сурет 67 – SiNWs және SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтерінің беттік өткізгіштігінің SiNWs ұзындығына тәуелділігі

Ал аз кеуектілікке ие төсемдер үшін контакт кремнийлік наножіптерге еніп үлгермеді. Дәл осындай негіздегі сипаттама кремний наножібі ұзындықтарына қатысты да байқалды. Өте қысқа ұзындықтағы SiNWs үшін индий металл контактісі еніп, электрлік сенсорлық жауаптарды тұйықтады. Өте ұзын наножіптер өте үлкен кедергі мен бірнеше барьерге ие бола отырып, өте әлсіз сенсорлық жауапты көрсетті. Сондықтан осы екі параметр негізінде ВАС-ны өлшеуге қолданылған технологиялық оңтайлылыққа орай кеуектілік мәндері шамамен 70 %, ұзындығы шамамен 15 μm SiNWs негізіндегі сезімтал элемент жақсы электрөткізгіштікті көрсетті.

Өлшеуге қолданылатын шалаөткізгіш материал негізіндегі төсемнің кедергісінің өте жоғары болуы электрөткізгіштікті өлшеуге кедергі келтіреді. Ал кедергінің аз болуы жағдайы үшін ешқандай сезімталдықты байқау мүмкін емес. Сондықтан кедергілер үшін әркез өлшеуге қолайлы диапазон болу керек. Сезімтал материал кедергісі өте аз және өте жоғары болған жағдайда қысқа тұйықталу процесі байқалған кезде ток қатты ағып жатқан төсем үшін ешнәрсе бақылап, тіркей алмайсыз. Ток мәнін де өзгертуге мүмкіндік болмайды. Алтын нанобөлшегінің өте аз пайызын сенсорлық элементке қосу төсемнің электрөткізгіштігін арттырып, ток ағынын жеңілдетуге және ВАС-ның сызықты формасын оңтайландыруға, сонымен қоса сенсорлық жауапты арттыруға көмегін тигізді.

Кеуекті кремний наножібі массивтері негізінде жасалған сенсорлық элементтің электрлік сенсорлық сезімталдығын аммиак газ буында зерттеу нәтижелерін 1.3-бөлімде талданған мақалалар нәтижелерімен [33-51] салыстырсақ, таза кремний наножібі бетіне плазмондық металл нанобөлшектерін отырғызу екі жағдайда да сезімтал элементтің беттік кедергісінің 3-5 ретке төмендеп, сенсорлық сезімталдықтың артатыны байқалды. [48-51]-жұмыста әр түрлі газдар әсер еткен кездегі кремний наножібі негізіндегі сенсорлық элементтің вольт-амперлік сипаттамасын өлшеу

нәтижелері ең жоғары электрлік сезімталдықты Au және Ag металл нанобөлшектері отырғызылған сезімтал материал беретіні дәлелденген. Алайда, Ag металл нанобөлшегі сұйықпен араласқан кезде кремний наножибі бетінде тез тотығып кету қабілетіне ие болғандықтан, сенсорлық жауаптардың қайталануы байқалмаған. Біздің жұмыста да алтын металл нанобөлшегі негізіндегі сезімтал материал нәтижелердің қайта қайталануы мен тотығуға төзімділігі тұрғысынан тиімді нәтижелер көрсетті. [33-51, 98-101] ғылыми-зерттеу жұмыстарынан біздің жұмыстың айырмашылығы ең тиімді электрөткізгіштік байқалатын сенсорлық элементтің ең тиімді кеуектілік мәні анықталуында. Кремнийлік наножиіптер негізіндегі сенсорлық элементтердің әр түрлі газ түріне электрлік сенсорлық жауаптары зерттелсе де, нанокұрылым кеуектілігінің сенсорлық сезімталдыққа әсері қарастырылмаған. Жалпы бетіне металл нанобөлшектері отырғызылған кремний наножибі негізіндегі сенсорлық элементтердің ең тиімді электрлік сенсорлық сезімталдығы газ түріне, нанокұрылымды газ буында ұстау уақытына, металл нанобөлшектерін отырғызу уақытына, плазмондық нанобөлшектердің формасы және сезімтал элементтің морфологиясына тәуелді. Ал морфологияның әр түрлі болуы, әр түрлі кеуектіліктің пайда болуына әкеп соғады. Бұл өз кезегінде ең тиімді кеуектілік мәнін анықтау қажеттігін айқындайды. Біздің ғылыми жұмыста осы мақсат орындалды. Ең жоғары тиімділіктегі кеуектілік мәнін білу, тиімді сезімталдыққа ие сенсорлық элемент жасауға мүмкіндік берді.

Газ сенсорлары сапасының негізгі көрсеткіштеріне сезімталдық, селективтілік, қалпына келтіру уақыты және жұмыс температурасы жатады. Оның ішінде газдық сенсорлардың сезімталдығы маңызды болып табылады. Бұл параметр газ әсер еткен кездегі сезімтал материалдың физикалық және химиялық қасиеттерінің өзгерісін көрсетеді. Газ сенсорларының сезімталдығына материалдың кеуектілігі, жұмыс температурасы, модификаторлардың болуы және металдық нанобөлшектер өлшемі айтарлықтай әсер етеді. Сезу реакциялары ең алдымен сезгіш элементтің бетінде болатынын ескере отырып, шалаөткізгіш нанокұрылымдар бөлшектерінің өлшемін, кеуектілік мәнін бақылау сенсордың сезімталдығын арттырудың бірінші талаптарының бірі болып табылады. Себебі кеуектілік нанокұрылымның меншікті беттік ауданымен байланыса сұйық және газ молекулаларының адсорбциялық қабілетін басқарады. Сондықтан кеуектіліктің тиімді мәні молекулалық сенсорлардың жоғары сезімталдығын анықтауда маңызды параметр.

SiNWs және SiNWs: Au-NPs негізінде жасалған газ сенсорының кеуектілігінің аммиак буын сезгіштігіне әсерін зерттеу нәтижелері наноэлектроника қондырғыларын жасауда және олардың параметрлерін жақсартуда қолданылуы мүмкін.

Жоғарыда алынған вольт-амперлік сипаттама нәтижелері біз өсірген нанокұрылымның морфологиясын, бетіне отырғызылған металл нанобөлшектерінің түрі және өлшемдерін, газ молекуласының концентрациясын, газ буында ұстау уақытын оптимизациялау арқылы жақсартылуы мүмкін.

4.2 4-бөлім бойынша қорытынды

Кеуектіліктері 50-ден 85 % дейінгі диапазондағы, ұзындықтары 15-тен 35 μm дейінгі SiNWs және SiNWs: Au-NPs құрылымдарының аммиак буындағы сенсорлық электрлік жауаптары зерттелді. SiNWs және SiNWs: Au-NPs негізіндегі бетіне индий металл контактісі орнатылған, металл контактісінің арақашықтығы 8 мм болатын планарлық құрылымдар үшін вольт-амперлік сипаттамалар өлшенді.

1. SiNWs: Au-NPs құрылымдарының сенсорлық сипаттамалары SiNWs негізіндегі сенсорлық құрылымдарға қарағанда жақсырақ екені анықталды, бұл қысқа ұзындықтағы наножіптерде айқын байқалды.

2. Аммиак буына ең жоғары сезімталдық анықтау шегі шамамен 100 ppm мәнінде ұзындығы 15 μm , кеуектілігі 70 ± 5 % тең SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементі үшін анықталды.

3. Өткізгіштікті бағалауға, анықтауға мүмкіндік беретін әр түрлі полярлылық үшін симметриялы вольт-амперлік қисықтар алынды. Сенсорлық элементтің электр өткізгіштігі кеуектілігі шамамен 70 %, ұзындығы шамамен 15 μm құрылым үшін максималды. Алтын нанобөлшектерін құрылым бетіне отырғызу сенсорлық құрылымдардың электрөткізгіштігін 5-7 есе арттырды.

Аммиак буының сенсорлық құрылымда адсорбциялануы сенсорлық элементтің кедергісінің төмендеуіне және электрөткізгіштігінің артуына әкелді.

Сенсорлық сигнал өткізгіштігінің салыстырмалы артуы таза кремнийлік наножіптерге қарағанда алтын нанобөлшектері бар үлгілер үшін үлкенірек. Бұл айырмашылық қысқа ұзындықтағы наножіптер үшін 25 % бастап ұзын наножіптер үшін 5,6 есеге дейін азаяды.

5 SiNWs ЖӘНЕ SiNWs:AU-NPS СЕЗІМТАЛ ЭЛЕМЕНТІНІҢ ОПТИКАЛЫҚ СЕНСОРЛЫҚ ЖАУАБЫН ЗЕРТТЕУ

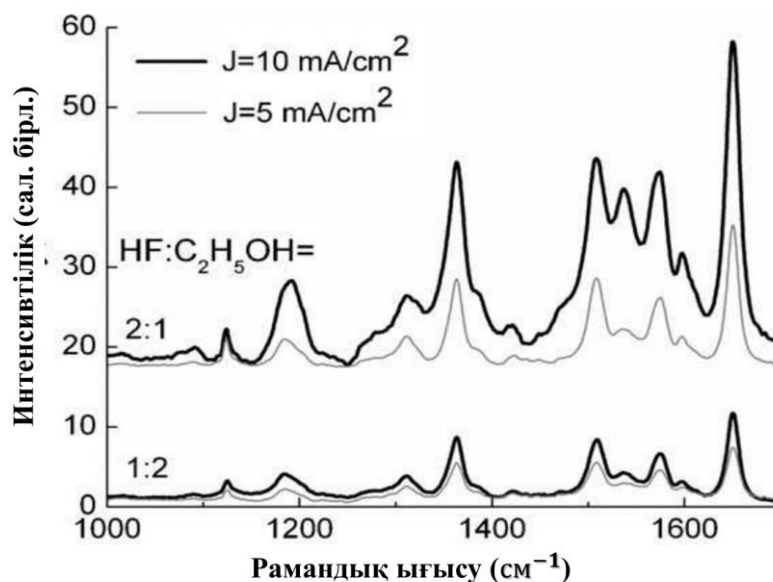
5.1 SiNWs:Au-NPs сезімтал элементінің метилен В және Родамин В бояғыш молекулаларына оптикалық сенсорлық жауабын зерттеу нәтижелерін талдау

Соңғы жылдары кремний наножіптері (SiNWs), нанотүтіктер және кеуекті қабықшалар сияқты шалаөткізгіш наноқұрылымдардың әр түрлері беттік аудандарының көлемге жоғары қатынасы арқасында, кедір-бұдырлығына және кеуек өлшемдерін басқара алу қабілетіне байланысты SERS-белсенді плазмондық NP үшін үлгі ретінде зерттеуге қызығушылық танытты [102–105]. Мысалы, SiNWs [104] және Si негізіндегі аморфты-кристалды гибриді наноқұрылымдар [105] таза металлдық наноқұрылымдарды толықтыратын жаңа SERS төсемдерін әзірлеуге кең мүмкіндіктер ашты. Сонымен қатар, анықтау шегі 10^{-12} M-ге дейін жететін электрохимиялық жолмен дайындалған кеуекті кремний (por-Si) және por-Si бетіне күміс метал нанобөлшектері отырғызылған бір өлшемді фотонды кристалдар потенциалдық SERS шаблондары ретінде зерттелінді [106-109].

Химия, биология және медицинадағы ең ауқымды қосымшалар тиімділік қатынасы мен баға тұрғысынан SERS белсенді төсемдерді қажет етеді. Дәл осы мәселенің шешімі ретінде кеуекті шаблонда металл нанокристалдар құрылымын отырғызу жатады. SERS белсенді төсемдерді дайындау үшін негізгі материал ретінде кеуекті материалдар қолданылған [110,111]. Ашық кеуектілік құрылымына байланысты кеуекті кремний шалаөткізгіш материалы жоғары сезгіш SERS төсемдерін жасауға мүмкіндік береді. Бұл por-Si бетінде күміс наноқұрылымын синтездеу жолы арқылы қол жеткізуге немесе кеуек қабырғаларын металл қабатымен гомогенді жабуға болады [112,113]. Por-Si құру процесі өте күрделі және әлі күнге дейін толықтай зерттелмеген және оған көптеген факторлар әсер етеді.

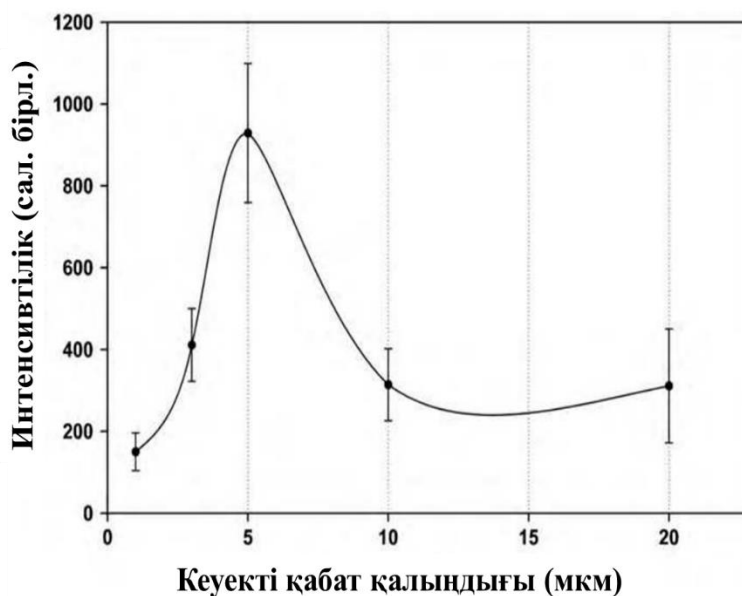
[107]-жұмыста әр түрлі жеміру параметрлерінде өсірілген кеуекті кремнийдің үлгілері SERS эффектісін зерттеуге қолданылған. Күміс нанобөлшектері иммерсионды отырғызу әдісі көмегімен por-Si бетіне отырғызылған. R6G аналит ретінде қолданылған. Жеміру параметрлерінің, КК беттік морфологиясының SERS эффективтілікке тәуелділігі зерттелген. Жеміруші сұйық құрамында HF концентрациясының артуы беттік күшейту қасиетіне ие тығыз орналасқан күміс нанокристалдары қабықшасын түзуге мүмкіндік берген. Ең максималды SERS интенсивтілік 10 mA/cm^2 ток тығыздығында алынған (68-сурет).

Ток тығыздығы кеуектіліктің жалпы санын анықтап, сәйкесінше кеуек еніне әсер ете отырып, por-Si-дің беттік ауданын арттырған. Мұндағы кеуектер мен жырықтар SERS белсенді төсемдерді жасаудағы артықшылық болып табылған. Себебі, кеуек пен жырық қабырғаларында бірнеше күміс нанобөлшектері жиыны түзілген [106-113].



Сурет 68 – Por-Si бетіне 15 мин ішінде Ag НБ отырғызылған төсем үшін 10^{-5} М R6G аналитінің SERS спектрлері. Жеміру параметрлері: $J = 5 \text{ mA/cm}^2$ (жұқа сызық), 10 mA/cm^2 (қалың сызық), жеміру уақыты $t = 20$ мин [107]

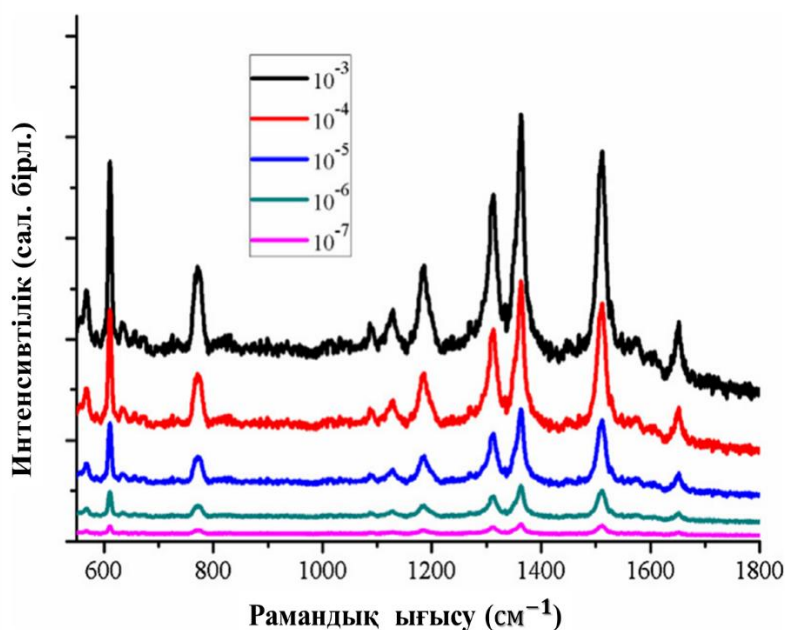
[108]-жұмыста n-типті c-Si төсемдерінде өсірілген por-Si нанокұрылымы SERS белсенді төсем ретінде зерттелген. Por-Si бетіне Ag НБ-ін отырғызу процедурасы оптимизацияланған. R6G (родамин) бояғышы үшін максималды SERS күшею 10 mM AgNO_3 ерітіндісінде 10 мин ішінде иммерсиялық отырғызу әдісі көмегімен Ag НБ-мен безендірілген por-Si төсемінде алынған. Por-Si морфологиялық параметрлері мен бетіне отырғызылған күміс нанобөлшектері параметрлерінің анодтау тогына тәуелділігі зерттелген. Кеуектілігі аз por-Si төсемдерінің максималды SERS белсенділікті көрсететіндігі дәлелденген (69-сурет).



Сурет 69 – 1650 cm^{-1} спектр жолағындағы SERS интенсивтілігінің кеуектілік қабатының қалыңдығына тәуелділігі [108]

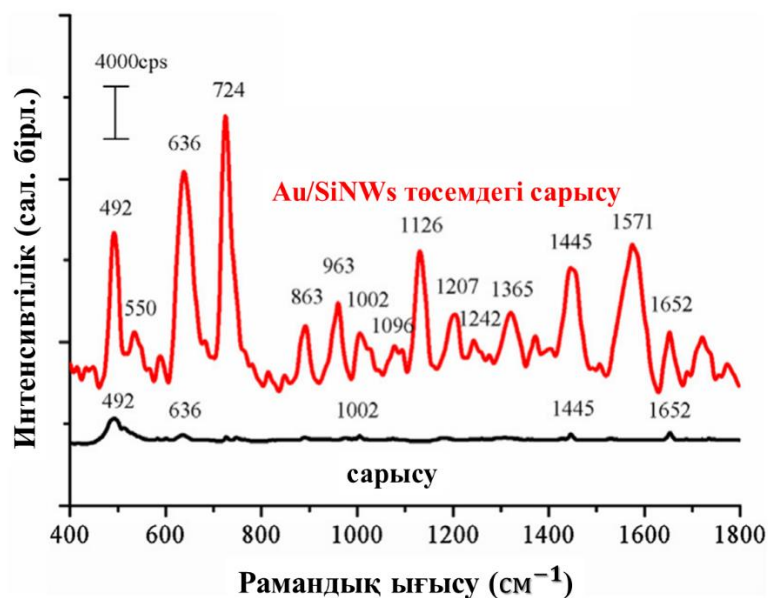
Жоғары SERS сигналын алудағы p-Si қабатының оптималды қалыңдығы 5 мкм құраған. SERS белсенді төсемнің R6G молекулаларын анықтау шегі 100 пМ құраған және бұл нәтиже р-типті c-Si үшін зерттелген жұмыс нәтижесімен бірдей нәтиже берген. Сондықтан осы жұмыстың зерттеу нәтижелері n-типті p-Si-дің SERS белсенді төсем жасауда ең қолайлы материал екендігін көрсеткен. Сенсорлық сезгіш элемент ретінде қолданылатын кремнийлік наножіптер жайында жарияланған зерттеу нәтижелері SERS белсенді төсем ретінде p-SiNWs массивтері қолданыла алатындығын дәлелдейді.

[114]-жұмыста n-тип (100), 600 нм қалыңдықтағы c-Si төсемінде MACE әдісі арқылы күміс катализаторы көмегімен SiNWs өсірілген. SiNWs беті химиялық отырғызу әдісі арқылы алтын НБ-мен қапталған. 0,005 М AgNO₃:4,8 М HF (40 %) электролиті көмегімен 2 мин ішінде Ag НБ-тері c-Si бетіне отырғызылған. 4,8 М HF:0,6 М H₂O₂ (30 %) сұйықтығында 50 мин ішінде SiNWs өсірілген. SiNWs бетін Au НБ-мен қаптау, үлгіні 1 М H₂AuCl₄:50 мл таза су:3 мл метанол (CH₄O) ерітіндісінде 100 мин ұстау арқылы жүзеге асырылған. Алынған төсемдердің SERS белсенділігі R6G (родамин) бояғышында, асқазанның қатерлі ісігімен ауыратын және сау адамдардың қан сарысуында зерттелген. 70-суретте 10⁻³-10⁻⁷М концентрация аралығындағы R6G бояғышының Au/SiNWs төсемдеріндегі SERS спектрлері көрсетілген. R6G ұнтағының таза судағы ерітіндісі 612,775, 1187, 1310, 1361,1508, 1571,1649 см⁻¹ диапазонындағы көміртекті сақина, этиламиндік топ және көміртекті оттегі спектралды пиктерін күшейтіп көрсеткен (35-сурет).



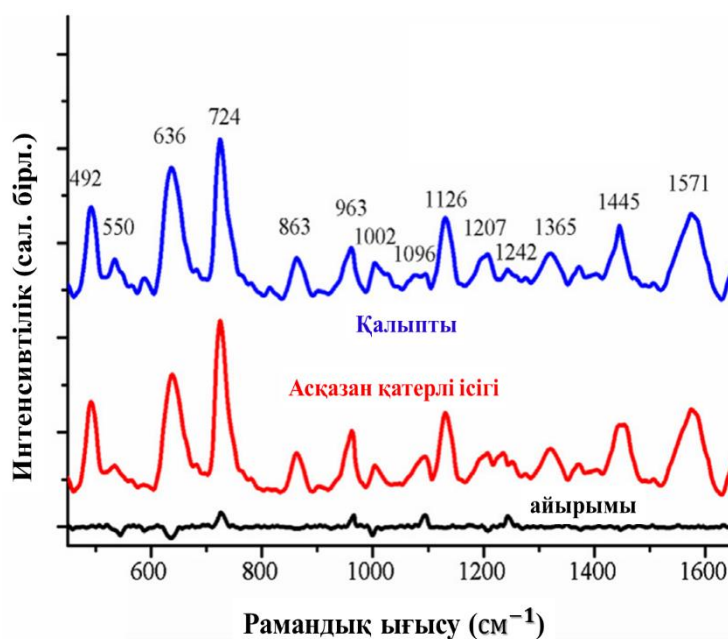
Сурет 70 – Au/SiNWs төсеміндегі R6G молекулаларының SERS спектрлері [114]

71-сурет нәтижелері жасалған SERS төсемдердің қан сарысуы спектрін анықтауда қолданыла алатындығын дәлелдеген.



Сурет 71 – Au/SiNWs төсемінде және төсем жоқ кездегі қан сарысуының SERS спектрлері [114]

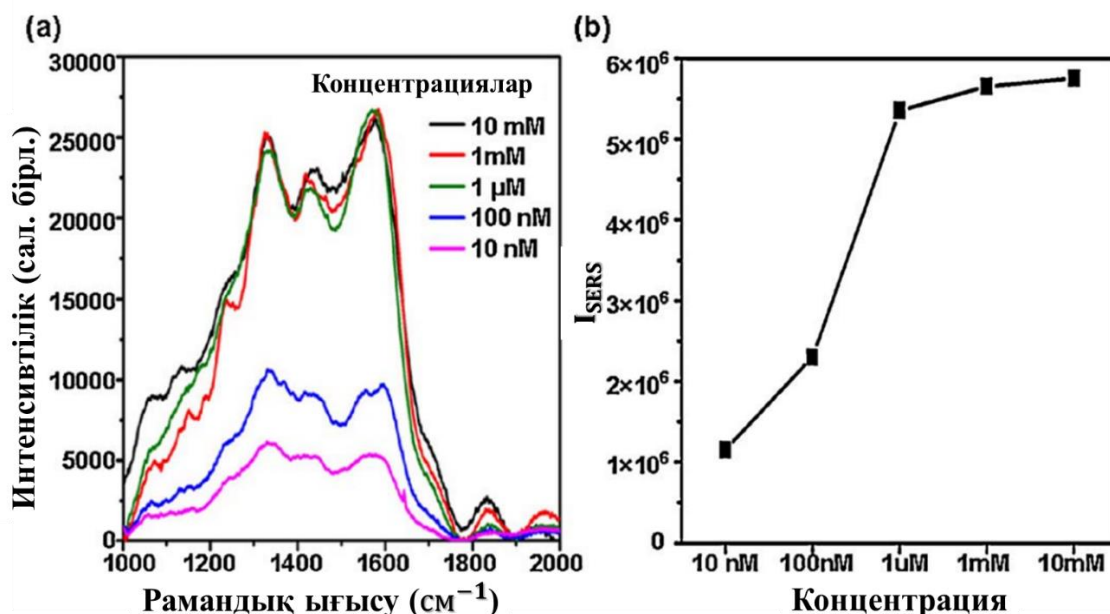
72-суретте Au/SiNWs құрылымында және жеке түсірілген қан сарысуының SERS спектрлері көрсетілген. Жеке түсірілген қан сарысуының SERS спектрі өте әлсіз болған. Тек 492, 636, 1002, 1445, 1652 cm^{-1} спектрлік пиктерінде ғана әлсіз сигналдар тіркелкен. Au/SiNWs төсемін қолданған кезде алдыңғы көрсетілген спектрлік пиктерге қоса 550, 724, 863, 963, 1096, 1126, 1207, 1242, 1365 және 1571 cm^{-1} жаңа рамандық сигналдар пиктері пайда болған [115].



Сурет 72 – Асқазанның қатерлі ісігі бар және сау адамның қан сарысуларының SERS спектрлері [114]

72-суретте көрсетілгендей асқазанның қатерлі ісігімен ауыратын 25 адамның және 26 сау адамның қан сарысулары Au/SiNWs негізіндегі SERS төсемдерде зерттелген. Ауыратын және сау адамдар екеуінің қан сарысуларын талдау мақсатында SERS спектрінің орташа мәні де көрсетілген. Сау адамдардың сарысуына қарағанда ауру адамдардың қан сарысуының SERS спектрлері жоғарырақ болған. Алынған зерттеу нәтижесі медициналық зерттеу қорытындысымен сәйкес келген [116].

[117]-жұмыста Ag металл НБ-мен безендірілген SiNWs төсемі ДНҚ молекулаларын анықтауда SERS-белсенді платформа ретінде зерттелген. Төсемнің күшейту коэффициенті 10^{10} құраған. Алынған нәтижелер ДНҚ-ны анықтауда биосенсор ретінде қолданылған. 1335 см^{-1} спектрлік жолағы SiNWs/AgNPs төсемі үшін EF бағалауда қолданылған. Рамандық спектрді түсіру процесінде жарықты түсіру фокусы $1,03\text{ м}$ құраса, лазерлік сәуленің ену тереңдігі 2 м , ал лазер толқын ұзындығы 633 нм құраған. 73-суретте 1335 см^{-1} спектрлік жолағына сәйкес келетін 10 нМ -дан 10 мМ -ға дейінгі концентрациядағы ДНҚ молекулаларының SERS спектрлері көрсетілген. ДНҚ концентрациясы артқан сайын I_{SERS} мәнінің артатынын көруге болады. ДНҚ концентрациясы 1 мМ -ға жеткен кезде I_{SERS} мәні 10 мМ концентрациядағы мәнге өте жақын болған (73-сурет). Жұмыс нәтижесінде SiNWs негізіндегі төсемдер SERS сигналдарын күшейту үшін қолайлы екендігі дәлелденген. Себебі, мұндай төсемдер ыстық нүктелердің көп санын тудыруға бейім [118].



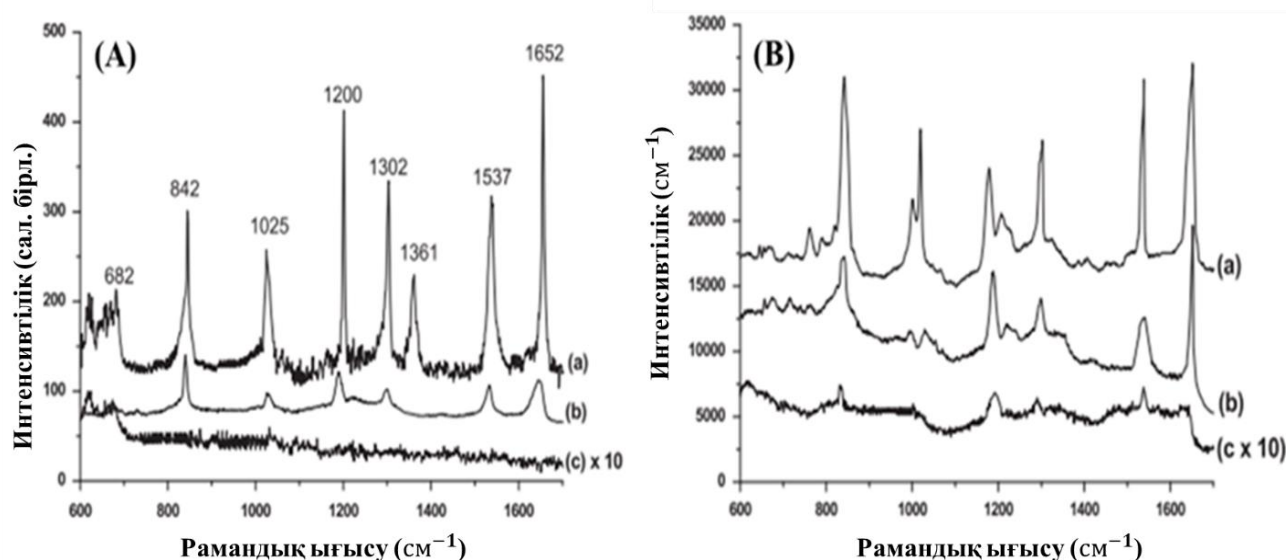
Сурет 73 – (a) SiNWs:AgNPs нанокұрылым негізіндегі ДНҚ молекулаларының SERS спектрлері және 1335 см^{-1} спектрлік жолағы үшін SERS интенсивтілігінің ДНҚ концентрациясына тәуелділігі (b) [117]

SERS төсемдердің күшейту коэффициенті (EF) келесідей теңдеу көмегімен анықталған (30-теңдеу):

$$EF = \frac{I_{SERS} \times N_{bulk}}{I_{bulk} \times N_{SERS}} \quad (30)$$

мұнда I_{SERS} және I_{bulk} – бір спектрлік жолақ үшін SERS төсемінің және көлемдік төсемнің SERS қарқындылығы, N_{bulk} – көлемдік төсемдегі молекула саны, N_{SERS} - SERS белсенді төсемде адсорбцияланған молекулалар саны [117,119].

[120]-жұмыста жоғары SERS белсенділікке ие қатты денеге негізделген SERS төсемдер зерттелген. Ag НБ-і кремний бетіне отырғызылса, екінші жағдайда КНЖ бетіне отырғызылған. Осы екі төсем гербицид молекулаларын анықтауға негізделген SERS белсенді төсем ретінде зерттелген. Гербицид ұнтағы таза суда ерітіліп, төсемдер сұйыққа батырылған. Рамандық спектр толқын ұзындығы 362,8 нм қызыл лазерде түсірілген. 74-суретте таза кремний төсемі және кремний наножібі массивтері бетіне күміс нанобөлшектері отырғызылған төсемдер үшін әр түрлі концентрациядағы гербицид ерітіндісінде ұсталған сенсорлық элементтердің комбинациялық шашырау спектрлері көрсетілген. Сурет нәтижелері зерттелген екі төсем ішінде SERS күшейту белсенділігі жоғары және төмен концентрацияны сезу коэффициентін иеленетін төсем ретінде SiNWs екендігі дәлелденген.



Сурет 74 – (А): (а) 1000; (b) 100; (с) 50 ppm концентрациядағы гербицид ерітіндісін анықтаудағы кремний бетіне төселген Ag НБ төсемінің SERS спектрлері және (В): (а) 50; (b) 10; (с) 5 ppm концентрациядағы гербицид ерітіндісін анықтаудағы SiNWs бетіне төселген Ag НБ төсемінің SERS спектрлері [120]

[102-120] жұмыс нәтижелері молекулалық сенсор жасауда сезімтал элемент ретінде кеуекті кремний наножіптері массивтерін қолдану мүмкіндігін айқындайды. Кеуекті кремний наножіптері бетіне алтын және күміс

нанобөлшектерін отырғызу органикалық бояғыштармен қоса нақты биологиялық объект молекулаларын детектрлеуге қабілетті екендігін жоғарыдағы зерттеу жұмысы қорытындылары дәлелдейді. Алайда, көптеген мақалаларда кремний наножібі массивтері негізіндегі SERS төсемде органикалық молекулалар детектрленсе де, тиімді күшейту коэффициенті мен ең аз детектрлеу шегі үшін нанокұрылымның тиімді кеуектілігі мәні анықталмаған.

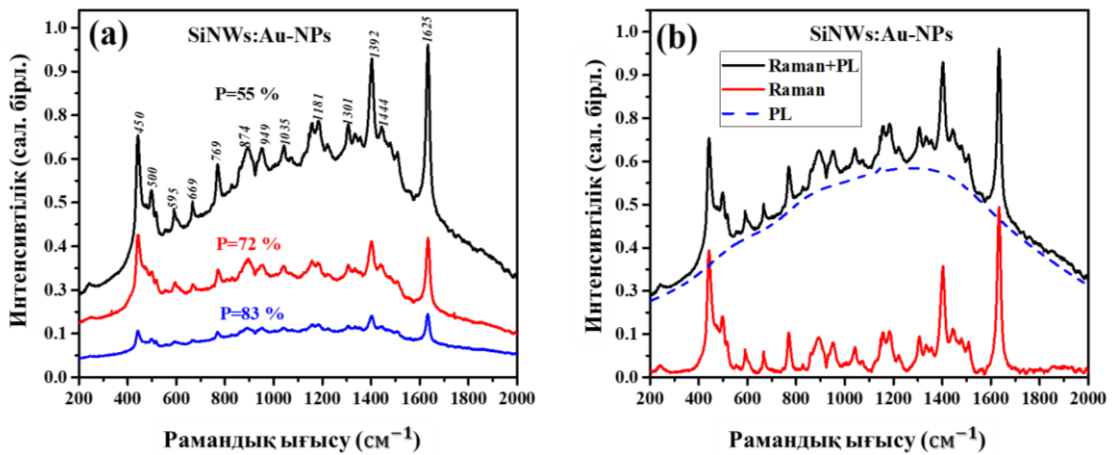
SERS төсемдері үшін ең негізгі маңызды аспектілер: ол негізгі төсемнің типі, меншікті кедергісі, заряд тасымалдаушылар концентрациясы, плазмондық металл түрлері, олардың формасы мен өлшемдері, металл нанобөлшектері арасындағы қашықтық, төсемнің тұрақтылығы, қайта жаңғыртылатындығы, максималды күшейту коэффициенті және аналитті анықтау шегі болып табылады. Біздің ғылыми зерттеу жұмысымыз осы көрсетілген аспектілердің барлығын қамтыды. SERS төсемінің негізі ретінде *por-SiNWs* нанокұрылымдары өсірілді. Беті алтын плазмондық нанобөлшектерімен безендірілді. Аналит ретінде MB және RB дәстүрлі бояғыштары таңдап алынды. Кеуектілі 55 %, 72 % және 83 ± 5 % үш түрлі үлгі үшін 35 μm ұзындықтағы *por-SiNWs* төсемдері үстіне 10 с ішінде алтын нанобөлшектері бірдей концентрацияда отырғызылды. Яғни, тек кеуектілік мәні өзгеріп, қалған параметрлер тұрақты сақталды. Бұл, біз зерттеп отырған жүйе үшін кеуектіліктің қаншалықты дәл әсер ететіндігін анықтауға көмектесті.

75a-суретте MB молекулаларымен адсорбцияланған *SiNWs: Au-NPs* сенсорлық элементінің SERS спектрлері көрсетілген. Спектрлер MB молекулаларының резонанстық пиктерін көрсетті. Комбинациялық шашырау жолағынан бөлек кең фотоллюминесценция (PL) фоны қатар байқалды. Сезімтал элемент кеуектілігінің жоғарылауымен SERS-те және PL қарқындылығы да артып отырды. Сонымен қатар, Au-NPs жоқ таза *SiNWs* сезгіш материалында адсорбцияланған MB бояғышының Рамандық сигналының интенсивтілігі өте әлсіз болды. Таза КНЖ-не қарағанда, Au-NPs отырғызылған *SiNWs* үшін SERS эффектісі Au-NPs жанында пайда болатын LSPR күшейтілген электр өрістерінің артуымен байланысты түсіндіріледі. Өртүрлі кеуектілігі бар *SiNWs* массивтері үшін SERS интенсивтілігінің айырмашылығын барлық *SiNWs: Au-NPs* сенсорлық элементтері үшін шамамен бірдей (0,4–0,5 ат.%) болатын әртүрлі Au-NPs концентрацияларымен түсіндіруге болмайды (54-56 суреттер).

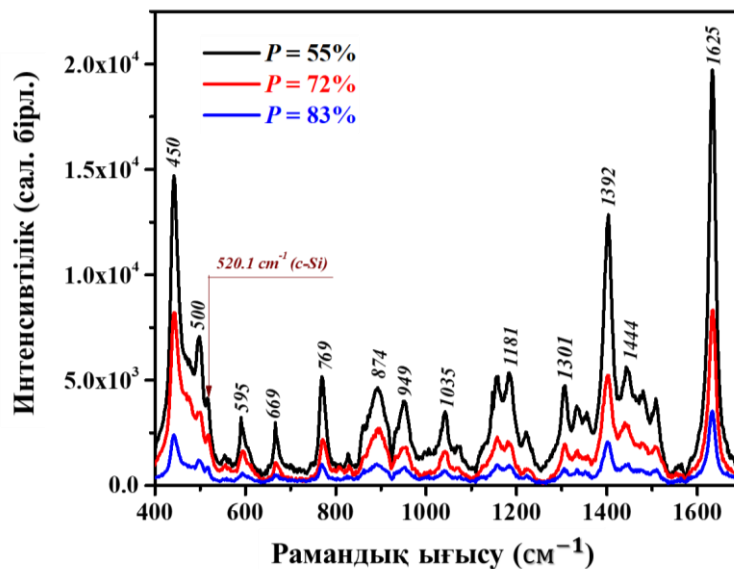
SiNWs: Au-NPs нанокұрылымдарындағы таза Раман сигналын алу үшін осы сигналдан PL фоны 75b-суретте көрсетілгендей жолмен алынды. PL спектрі центрі шамамен 1300 cm^{-1} болатын полиномиялық функциямен интерполяцияланды, бұл MB-дің белгілі флуоресценция спектріне дөп келетін 690 нм толқын ұзындығына сәйкес келеді [121]. PL әсері алынып тасталған спектр бізге *SiNWs: Au-NPs* сенсорлық элементтегі SERS эффектінің жалпы әсерін бағалауға мүмкіндік берді.

76-суреттен көрініп тұрғандай барлық зерттеу спектрлерінде MB молекуласының комбинациялық шағылу жолақтарынан бөлек 520,5 cm^{-1} спектр жолағы байқалады. Бұл спектрлік жолақ *SiNWs* кристалдық торынан жарықтың бірфононды Раман шашырауымен байланысты екені анық [122]. Бұл сызықтың

интенсивтілігі сезімтал элементтердің жалпы кеуектілігінің төмендеуімен жоғарыласа, ал MB бояғышының SERS сигналы кеуектіліктің шамамен $P = 55\%$ тең мәні үшін максималды мәніне жетті (76-суреттегі қара сызық) [133,134, 137].



Сурет 75 – (а) SiNWs: Au-NPs массивтері үшін 10^{-6} М концентрациядағы MB молекулалары отырғызылған, кеуектіліктері $P = 55\%$ (қара сызық), 72% (қызыл сызық) и 83% (көк сызық) тең сенсорлық элементтер үшін өлшенген комбинациялық шашырау және PL спектрлері; (b) кеуектілігі 55% тең сезімтал материалдың SERS спектрі (қара сызық) және фотолюминесценция фоны алынып тасталған SERS спектрі (қызыл сызық) мен PL фоны (көк сызық)

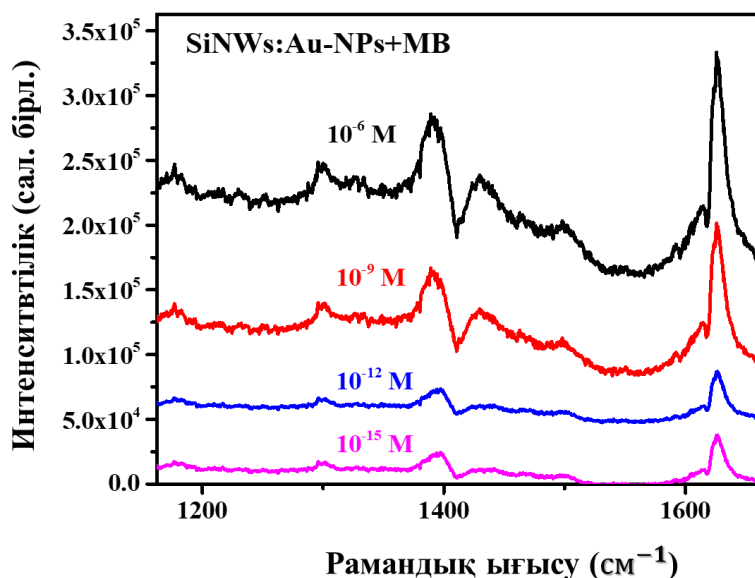


Сурет 76 – Әр түрлі кеуектілігі бар 10^{-6} М концентрациядағы MB молекуласымен адсорбцияланған SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін фотолюминесценция фоны алынып тасталған таза SERS спектрлері

MB бояғышының SERS спектрлері жиіліктері 450, 500, 595, 669, 769, 874, 949, 1035, 1181, 1301, 1392, 1444 және 1625 cm^{-1} сәйкес әр түрлі MB молекулалары тербелісінің модаларына сәйкес келетін көптеген шыңдардан

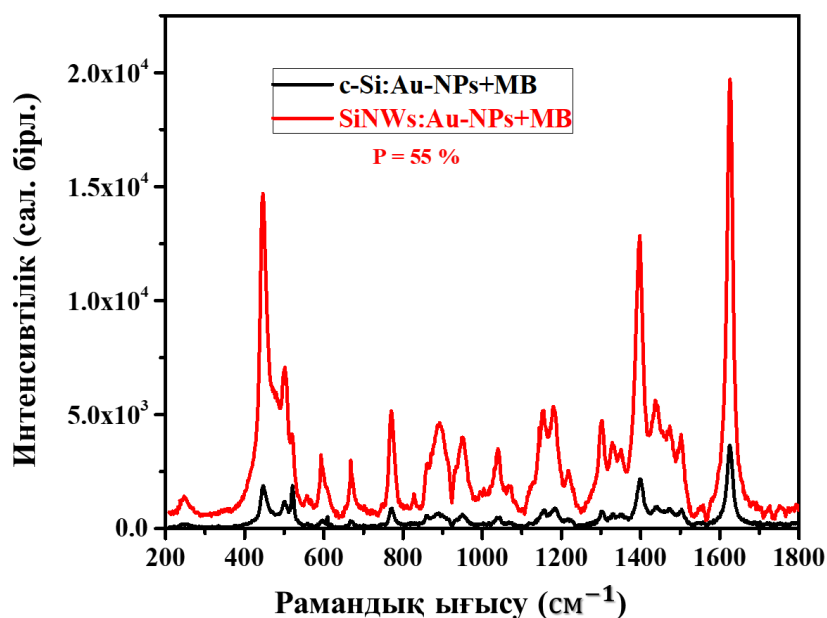
тұрады [123]. MB молекулаларының белсенді тербелістерінің рамандық формасының тағайындалуы б-кестеде көрсетілген.

77-суретте әр түрлі концентрацияда адсорбцияланған MB молекулаларының SERS спектрлері көрсетілген. $P = 55\%$ үлгілер үшін 10^{-15} M концентрациядағы MB оңай анықталатынын көруге болады, бұл нәтижелер дайындалған SERS төсемдерінің жоғары тиімділігін көрсетеді. SERS интенсивтілігінің MB концентрациясына тәуелділігіне келетін болсақ, онда төсемдердің пикомолярлы концентрациядан фемтомолярлы концентрация диапазонында молекулаларды анықтау сезімталдығы өте әлсіз. Бұл фактіні SiNWs бетіндегі көршілес Au-NPs түзетін ең ыстық нүктелерде адсорбцияланған MB молекулаларының белгілі бір санымен байланыстыруға болады. Дәл осыған ұқсас процесті төсеніш шыныға құйылған кептірілген коллоидты Au-NPs тамшыларының пайда болуы сияқты мысалмен сипаттауға болады [153]. Біздің тәжірибелерімізде 10 секунд ішінде отырғызылған Au нанобөлшектерімен қапталған жалпақ c-Si төсемдерінде адсорбцияланған MB-дің SERS сигналы шамамен 1 μ M жоғары концентрацияда ғана жақсы анықталғанын атап өткен жөн (77-сурет) және бұл MB-дің төмен концентрацияларында қайталанбады. Бетіне Au-NPs-і отырғызылған c-Si төсемдерінде адсорбцияланған MB молекулалары үшін максималды SERS сигнал SiNWs: Au-NPs төсемдеріне қарағанда кем дегенде 1 ретке төмен болды (78-сурет). Бұл факт SiNWs: Au-NPs құрылым бетінің көлемге жоғары қатынасының комбинациялық шашыраудағы электромагниттік күшейтілуімен сәйкестене отырып SERS төсемдерінің тиімділігін арттыратынын көрсетеді [82-86].



Сурет 77 – Әр түрлі концентрацияда MB молекулалары адсорбцияланған SiNWs: Au-NPs ($P = 55\%$) құрылымындағы SERS спектрлер

85-суреттен көріп тұрғандай, SiNWs: Au-NPs негізіндегі сенсорлық элемент фемтомолярлық концентрациядағы MB бояғышының молекулаларын сезе алды.

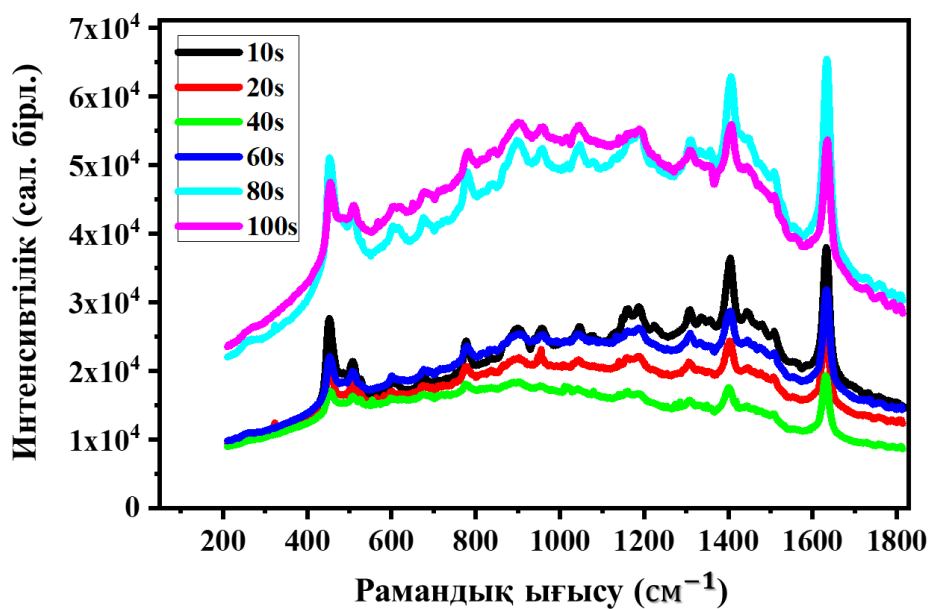


Сурет 78 – c-Si: Au-NPs (қара сызық) және P = 55% тең SiNWs: Au-NPs (қызыл сызық) бетінде адсорбцияланған MB (1 μ M) молекулаларының фотолюминесценциялық фоны алынып тасталғаннан кейінгі SERS спектрлері

б-кесте. Әр түрлі кеуектілікке (P) ие SiNWs: Au-NPs үлгілеріндегі 10^{-6} M концентрациядағы MB-дің таңдап алынған Рамандық сызықтары үшін күшейту коэффициенті. Раман сызықтарын тағайындау [123] жұмысқа сәйкес орындалды.

Жиілік (cm^{-1})	Тағайындалу	Күшейту коэффициенті (10^4)		
		P = 55%	P = 72%	P = 83%
450	$\alpha(C - N - C)_{AMG}$	5.33	3.10	0.86
500	$\alpha(C - N - C)_{AMG}$	2.92	1.45	0.50
595	$\alpha(C - N - C)_{AMG}$	1.52	0.89	0.32
669	$\alpha(C - N - C)_{Ring}$	1.01	0.45	0.21
769	$\nu(C - N)_{AMG}$ $\alpha(C - N - C)_{Ring}$	3.09	1.27	0.60
874	$\alpha(C - C - C)_{Ring}$	1.75	1.02	0.41
949	$\rho(CH_2); \beta(CH)$	3.74	1.67	0.77
1035	$\beta(CH); \nu(C - S)$	1.12	0.58	0.22
1181	$\rho(CH_3); \beta(CH)$	2.06	0.78	0.34
1301	$\beta(CH);$ $\nu(C - N)_{Ring}$	2.27	0.94	0.39
1392	$\nu(C_9 - N_{10});$ $\nu(C_3 - N_2);$	6.3	2.78	1.09
1444	$\alpha(N - C - H)_{AMG}$ $\nu(C - C)_{Ring} / \nu(C - C)_{Ring}$	16.68	7.96	2.89
1625	$\{\nu(C - C) / \nu(C - N)\}_{Ring}$	6.13	2.58	1.09

Біз SiNWs:Au-NPs үлгілерінің SERS тиімділігі бойынша қосымша тәжірибелер жүргіздік. Мұнда, біз por-SiNWs бетіне Au-NPs-ін отырғызу уақытын 10 с-тан 80 с-қа дейін арттырдық (79-сурет). Тәжірибелік нәтижелер SERS сигналының Au-NPs-ін отырғызу уақытына тәуелділігі монотонды емес екенін және 80 с отырғызу уақытын пайдаланып, SERS сигналын шамамен 1,5-2 есеге одан әрі жақсартуға болатынын көрсетті. Алайда SERS сигналының артуы PL фонының артуымен ілесіп жүрді (79-сурет). Алтын нанобөлшектерін қысқа және ұзағырақ отырғызу уақыттары SERS белсенділігін төмендетеді. SERS тиімділігінің плазмондық нанобөлшектерді отырғызу уақытына тәуелділігінің монотонды емес екендігін Au-NPs-і жанында электр өрісінің қосымша ыстық нүктелерінің пайда болуы және бетіне Au-NPs-і отырғызылған SiNWs массивтеріндегі жарықтың күшті локализациясымен байланысты жарықтың жұтылуы арасындағы өзара әрекеттесу арқылы түсіндіруге болады. Сонымен қатар, Au-NPs-ін ұзағырақ отырғызу уақытында дайындалған SiNWs:Au-NPs үлгілерінің SERS белсенділігіне Au-NPs агрегациясы әсер етуі мүмкін, бұл олардың орташа өлшемін де, морфологиясын да өзгертеді [82-86].

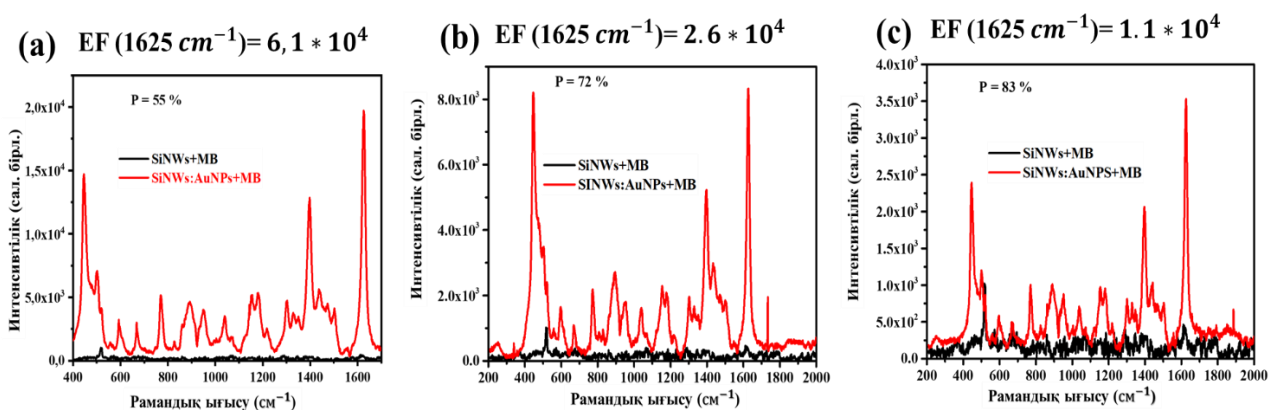


Сурет 79 – 10 с-тан 100 с аралығында Au-NPs отырғызудың әр түрлі уақыттары үшін кеуектілігі $P = 55\%$ тең SiNWs:Au NPs бетіне адсорбцияланған MB (1 μ M) молекулаларының фотолюминесценциялық фоны бар SERS спектрі

Зерттелген үлгілердің оптикалық сенсорлық жауаптарын (SERS тиімділігін) сандық бағалау үшін біз күшейту коэффициентін (EF) талдадық, оны келесі теңдеумен көрсетуге болады [82]:

$$EF = \frac{I_S \cdot C_{ref}}{C_S \cdot I_{ref}} \quad (31)$$

мұнда I_S және I_{ref} - SiNWs: Au-NPs және эталондық үлгі үшін MB-дің рамандық интенсивтіліктері. C_S және C_{ref} - зертелініп жатқан және эталондық үлгілердегі MB-дің концентрациясы. Эталондық үлгі ретінде таза SiNWs массивтерін пайдалану үлгілердегі MB молекулаларының бірдей беткі таралуын болжауға мүмкіндік береді. (31)-теңдеуге сәйкес MB-дің 1625 cm^{-1} рамандық сызықтары үшін күшейту коэффициенті (EF) сәйкесінше 80-суретте көрсетілген. Төмен кеуектіліктегі SiNWs: Au-NPs негізіндегі сенсорлық элемент үшін максималды EF мәні SiNWs массивтерінің тиімді морфологиясымен байланысты болуы мүмкін. Бұл өз кезегінде Au-NPs-і маңайындағы жарықтың жартылай локализациялануының күшейтілген электр өрістерімен үйлесімде болуы арқылы іске асады. Соңғы эффект кедір-бұдырлы беттер үшін наномасштапта қаттырақ болуы мүмкін [82].

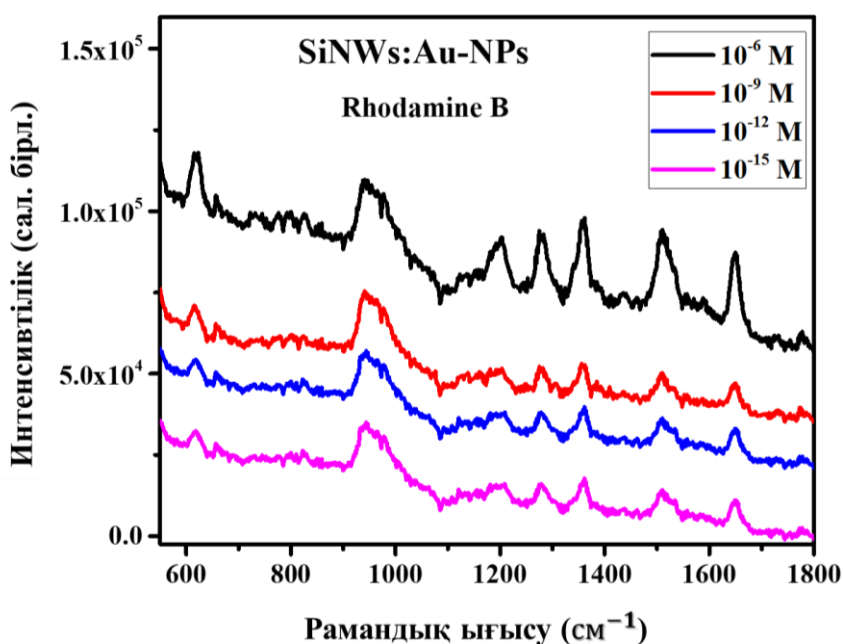


Сурет 80 – $1 \mu\text{M}$ концентрациядағы MB молекулалары адсорбцияланған SiNWs және SiNWs: Au-NPs үлгілері үшін SERS спектрлері. Кеуектілігі әр түрлі үлгілер (a) $P = 55\%$, (b) $P = 72\%$ және (c) $P = 83\%$. Фотолюминесценттік фонды алып тастағаннан кейінгі спектрлер көрсетілген

6-кестеде 10^{-6} M концентрациядағы SiNWs: Au-NPs үшін MB молекулаларының әр түрлі молекулалық тербеліс жиіліктері үшін EF мәндері көрсетілген. 1444 cm^{-1} диапазонында жолақ үшін ең күшті EF байқалғанын көруге болады, оны MB молекуласының ерітілген хош иісті сақинасының $\beta(CH)$ жазықтығындағы $\nu(C - C)/\nu(C - N)$ созылу және иілу тербелістерімен байланысты аралас тербелістерге жатқызуға болады [123]. Осы тербеліс режимдеріне арналған максималды EF, сондай-ақ әр түрлі жолақтарға арналған EF өзгерістері адсорбцияланған бояғыш молекулаларының комбинациялық поляризациясына әсер ететін SERS-тің химиялық күшейтілу факторының әсерімен байланысты болуы мүмкін.

Біздің сенсорлық платформамыздың жоғары сезімталдығын тағы да қосымша дәлелдеу үшін 10^{-6} M концентрациясынан 10^{-15} M -ге дейінгі концентрациядағы RB молекулаларының SERS спектрлері өлшенді (81-сурет). Бұл факт адсорбцияның жоғары тиімділігін және SiNWs беттеріндегі Au-NPs арасындағы ыстық нүктелерде RB молекулаларының тығыз байланысын көрсетуі мүмкін. Мұндай ыстық нүктелер бояғыш молекуласын қосымша

байланыстыратын және поляризациялайтын электр өрісінің күшеюімен сипатталуы керек [123]. Дәл осындай әсер 6-кестеде көрсетілгендей MB молекулалары үшін байқалған EF таралуына жауапты болуы мүмкін [82, 86].

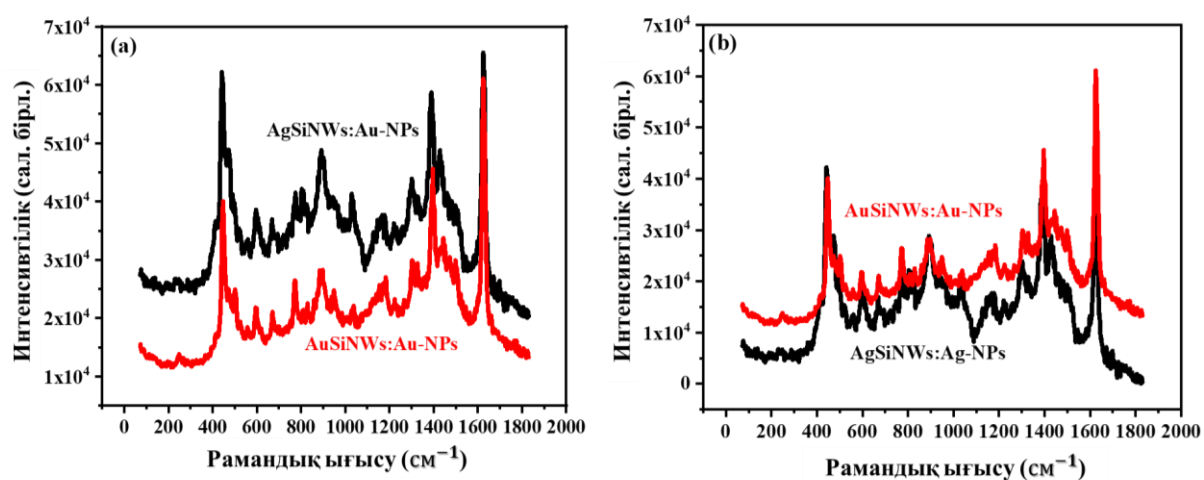


Сурет 81 – $P = 55\%$ кеуектілікке ие SiNW: Au-NPs негізіндегі сенсорлық элементте родамин В бояғышын әр түрлі концентрацияда адсорбциялағаннан кейінгі SERS спектрлер

Алтын нанобөлшегі отырғызылған кремний наножіптерінің оптикалық сенсорлық жауабын зерттеу нәтижесі наноқұрылым кеуектілігінің маңызды рөлін айқындайды. Кеуектілік мәні кремний наножібі массивтерінің арақашықтығын басқарады. Аз кеуектілік мәні наноқұрылым арақашықтығын кішірейтсе, ал кеуектіліктің жоғары мәні керісінше, наножіптер арақашықтығын арттырады. Кремний наножібі арақашықтықтары үлкен болған сайын жарық локализацияланып, шағылу коэффициенті өте төмен мәнде шалаөткізгіш наноқұрылымнан жарықтың шығуы қиындап, электромагниттік өріс аз күшейтіледі. Кремний наножіптері шамамен 50 % кеуектілік мәнінде бір-біріне жақын орналасқан соң қоздырғыш жарық қосымша алтын нанобөлшектерімен ғана емес, сонымен қоса кремний наножіптерінің шағылуымен қатар күшейтіледі. Нәтижесінде Au-NPs және SiNWs бірге бір антенна ретінде жұмыс жасай отырып, шалаөткізгіш наноқұрылымдағы жарықтың комбинациялық шашырауы максималды интенсивтілікке ие болды. SiNWs: Au-NPs негізіндегі сезімтал элементтің оптикалық сенсорлық жауабын күшейту мақсатында SERS эффектісі қолданылды.

Көптеген ғылыми мақалаларда максималды SERS сигналын SiNWs: Ag-NPs құрылымы беретіндігі баяндалған. Алайда біздің наноқұрылым тұрақты және қайта жаңғыртыла алатын қасиетке ие. Ал, күміс нанобөлшегі өте тез тотықтанып кету қасиетіне байланысты қайта жасай алу, нәтижелердің

тұрақтылығы мен қайталануы секілді критерийлерді орындай алмайды. Осы тұжырымды тексеру мақсатында Ag-NPs негізінде өсірілген SiNWs үлгілері алынды. SiNWs бетін Ag-NPs-пен модификациялағаннан кейін осы құрылымдар үшін SERS спектрлері түсірілді (82-сурет). Спектрді түсіруде қолданған интеграциялау уақыты 3 мин құрады. Ұзындығы 20 μm , кеуектіліктері шамамен 50 % кремний наножібі бетіне 10 с уақыт ішінде күміс нанобөлшектері отырғызылған сенсорлық элемент 10^{-6} М концентрациядағы MB бояғышымен адсорбцияланып, оптикалық сенсорлық жауабы өлшенді. Кремний наножібін өсіруде металл катализаторы ретінде күміс нанобөлшектері қолданды. Дәл жоғарыдағыдай алтын нанобөлшегі негізінде жасалған SiNWs:Ag-NPs сенсорлық элементтегідей, күміс нанобөлшектері негізінде өсірілген SiNWs:Ag-NPs сезгіш материалы үшін де рамандық спектрді өлшеу бірдей реттілік пен параметрлерде жүзеге асырылды. 82-суреттен Ag-NPs максималды SERS интензивтілікті иеленетінін, MB бояғышының кейбір резонанстық пиктері SiNWs:Ag-NPs сезгіш материалымен сәйкес келетінін көруге болады. Алтын және күміс нанобөлшегі отырғызылған сенсорлық элементтер бөлме температурасында 1 апта ұсталып, қайта өлшенді. Қайта өлшеу нәтижесі SiNWs:Ag-NPs сезімтал материалы үшін қайта жаңғырған нәтижелерді көрсетпеді. Комбинациялық шашырау спектрлерінің интензивтілігі төмендегенін 82b-суреттен көруге болады. Бұл күміс нанобөлшектерінің тез тотығу қасиетінің нәтижесі болып табылады. Сондықтан жоғарыда айтылған тұжырымға сәйкес, сұйық орта үшін күміс нанобөлшектерін қолдану мүлдем ыңғайсыз. Себебі сұйық ішінде күміс тез тотығып кетеді және бұл тотығу SERS сигналының интензивтілігін төмендетіп, қайта жаңғыртыла алмайтын, тұрақсыз сигналдарды береді. Біз ұсынып отырған алтын нанобөлшегі негізінде өсірілген SiNWs:Ag-NPs сенсорлық элементтер (SERS төсемдері) биоүйлесімді және тұрақты сигналдарды қайта жаңғырта алады.



Сурет 82 – Au-NPs негізінде өсірілген SiNWs:Ag-NPs пен Ag-NPs негізінде өсірілген SiNWs:Ag-NPs үлгілерінің SERS спектрлерін салыстыру

MACE әдісі көмегімен өсірілген кеуектілігі басқарылатын SiNWs бетіне плазмндық Au-NPs-ін отырғызу арқылы сенсорлық элементтер (SERS

төсемдер) жасадық. Дайындалған үлгілер метилен көк және родамин В адсорбцияланған молекулаларын сезімтал анықтау үшін SERS төсемдері ретінде зерттелінді. Бір қызығы, мұндай бояғыш молекулалары 1 fM өте төмен концентрацияларда оңай анықталуы мүмкін. Күшейту коэффициентімен қоса аналиттің минималды анықталу концентрациясы SiNWs морфологиясын және SiNWs-і бетіне отырғызылған Au-NPs-і концентрациясын оңтайландыру арқылы жақсартылуы мүмкін екендігі айдан анық.

Біздің нәтижелеріміз кеуектілігі белгілі SiNWs: Au-NPs құрылымдарының беттік плазманды резонанспен біріктірілген Раман шашырауы үшін оңтайлы жағдайлары бар екенін және олар адсорбцияланған молекулалардың SERS сигналын айтарлықтай күшейтетінін көрсетеді. Жылдам, қарапайым және арзан қолданбалы синтездеу әдісі тығыз SiNWs массивтері бетіне Au-NPs отырғызылған SERS шаблондарын алуға мүмкіндік береді және биосенсорлық қолданыс үшін SERS үлгілерін дайындауда пайдалы болуы мүмкін.

5.2 5-бөлім бойынша қорытынды

Қоздыру көзі 633 нм толқын ұзындығындағы жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы әдісі арқылы SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементтерінің сулы ерітінді көмегімен бетіне отырғызылған сынақ молекулаларынан (метилен көк және родамин В органикалық бояғыштары) алып комбинациялық шашырау сигналдарын беретіні анықталды.

Максималды оптикалық сенсорлық жауап (SERS эффект) күшейту коэффициенті 10^5 және бояғыш молекулаларды анықтау шегі 1 фемтомоль концентрацияға тең, ұзындығы 35 μm , кеуектілігі 55 ± 5 % SiNWs: Au-NPs құрылымы үшін қол жеткізілетіндігі анықталды. SiNWs: Ag-NPs құрылымдарының күшеюі одан да жоғары сезімталдықты көрсетті, бірақ сенсорлық сипаттамалардың тұрақтылығы төмен болды.

SiNWs: Au-NPs сенсорлық құрылымына қарағанда SiNWs: Ag-NPs сезімтал элементі максималды SERS интенсивтілікті көрсетті. Алайда, мұндай сенсорлық құрылымда нәтиженің тұрақтылығы сақталмады. Бұл күміс нанобөлшектерінің сқйықта, газда тез тотығу қабілетіне ие қасиетіне байланысты түсіндірілді.

SiNWs морфологиясын және бетіне отырғызылған Au-NPs концентрациясын одан әрі оңтайландыру арқылы күшейту коэффициенті мен бояғыш молекулаларының минималды концентрациясын анықтау шегін де жақсартуға болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері массивтері негізінде жасалған сенсорлық элементтердің электрлік және оптикалық сенсорлық жауаптарына нанокұрылым кеуектілігінің әсері зерттелді. Жұмыс нәтижелері бойынша келесідей қорытынды алынды:

1. 50-ден 85% - ға дейін бақыланатын өзгермелі кеуектілігі бар, бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі сенсорлық элементтерді алудың әдістері әзірленді.

1.1 Кремнийлік наножіптер металл-ынталандырылған химиялық жеміру әдістері арқылы алынды.

1.2 SiNWs: Au-NPs құрылымдары кремний наножіптері бетіне алтын нанобөлшектерін химиялық отырғызу әдісі арқылы алынды.

1.3 Скандашы және трансмиссиялық электронды микроскопия 5-тен 35 μm дейінгі SiNWs ұзындықтарының жеміру уақытымен басқарылатындығын көрсетті.

1.4 Vox-counting әдісі арқылы сенсорлық элементтердің жалпы кеуектілік мәндері 55, 72, 83 ± 5 % диапазонында екендігі анықталды. Бұл мәндер, сәйкесінше алтын нанобөлшектерін c-Si бетіне 10, 20, 30 с отырғызу уақыттарымен басқарылды.

1.5 Алынған сенсорлық құрылымдар $4,67, 5,4, 79,3 \pm 2\%$ $\text{m}^2/\text{г}$ мәндеріне ие, беті қоршаған орта молекулаларымен өзара байланысқа ашық, құрылым кеуектілігі артқан сайын мәндері артып отыратын меншікті беттік аудан шамасын иеленді.

1.6 Сенсорлық құрылымдарды EDX, элементтік талдау нәтижесіне сәйкес сенсорлық элементтер үшін кеуектілік мәндері қатты өзгергенімен, барлық сезімтал элементтер үшін алтын нанобөлшектерінің атомдық құрамы $\pm 0,05$ % дәлдікте 0,4-тен 0,5 % дейінгі диапазонда жатты.

2. Кеуектіліктері 50 ± 5 % -дан 85 ± 5 % дейінгі диапазондағы, ұзындықтары 15-тен 35 μm аралығындағы SiNWs және SiNWs: Au-NPs сезімтал элементтері үшін аммиак буында электрлік сенсорлық жауаптар зерттелді. SiNWs және SiNWs: Au-NPs сенсорлық құрылым бетіне арақашықтығы 8 мм тең индий металл контактісі орнатылды. Контакт орнатылған сенсорлық элемент үшін бөлме температурасында және аммиак буында вольт-амперлік сипаттама өлшенді.

2.1 Таза кремний наножіптеріне қарағанда бетіне алтын нанобөлшектері отырғызылған кремний наножіптері негізіндегі сезімтал элемент үшін электрлік сенсорлық жауаптар жақсы байқалды.

2.2 Шамамен 100 ppm концентрациядағы аммиак буына ең жоғары сезімталдық ұзындығы шамамен 10 μm , кеуектілігі шамамен 70 % тең SiNWs: Au-NPs сенсорлық элементі үшін анықталды.

2.3 Кеуектілігі шамамен 70 % тең SiNWs: Au-NPs сенсорлық құрылымда алтын нанобөлшектері 1-10 В диапазонда берілген кернеу мәнінде электрөткізгіштік мәнін 1-25 мА ағынды токта 5-7 есе арттырды.

2.4 Ұзын ұзындықтағы SiNWs сенсорлық құрылымына қарағанда қысқа ұзындықтағы SiNWs сезімтал элементінің электрөткізгіштігі жоғары екендігі анықталды.

2.5. Аммиак буына ең жоғары сезімталдық сенсорлық элементтің кеуектілігі шамамен 70 % тең нанокұрылым үшін алынды.

3. Жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопия әдісі арқылы 633 нм толқын ұзындығында SiNWs: Au-NPs сенсорлық құрылымын қоздыру арқылы сезімтал элемент бетіне адсорбцияланған бояғыш молекулаларынан (метилен көк және родамин В) алып комбинациялық шашырау сигналдары тіркелді.

3.1 Максимум оптикалық сенсорлық сезімталдық ұзындығы шамамен 35 μm , кеуектілігі шамамен 55 % SiNWs: Au-NPs сезімтал элементі үшін анықталды. SERS төсемнің күшейту коэффициенті 10^5 және детектрлеу шегі 1 фемтомольдік концентрацияны құрады.

3.2 Ең жоғарғы SERS эффект SiNWs: Au-NPs құрылымына қарағанда SiNWs: Ag-NPs сенсорлық құрылымында байқалды. Алайда, мұндай құрылымдарда SERS сигналдың қайта жаңғыртыла алу қабілеті төмендеп, тұрақтылығы бұзылды. Бұл күміс нанобөлшектерінің тез тотығу қабілетімен түсіндірілді.

Сенсорлық элементтің күшейту коэффициенті және минималды анықтау шегі секілді сенсорлық параметрлер SiNWs морфологиясы мен бетіне Au-NPs отырғызу концентрациясын оптимизациялау арқылы жақсартылуы мүмкін.

Диссертациялық жұмыста көрсетілген нәтижелер жылдам, қарапайым және арзан синтездеу әдісі арқылы тығыз SiNWs массивтері бетіне Au-NPs отырғызылған SERS төсемдерін алуға мүмкіндік береді және биосенсорлық қолданыс үшін SERS үлгілерін дайындауда, бір мезгілде электрлік және оптикалық сенсорлық жауаптарды қолдануға негізделген тиімді электронды сенсорлық құрылғыларды жасауда пайдалы болуы мүмкін.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Choi Y.J., Hwang I.S., Park J.G., Choi K.J., Park J.H., Lee J.H. Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity //Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – No. 9. – P. 095508.
2. Brattain W.H., Bardeen J. Surface properties of germanium //The Bell System Technical Journal. – 1953. – Vol. 32. – No. 1. – P. 1-41.
3. Lupan O., Chai G., Chow L. Fabrication of ZnO nanorod-based hydrogen gas nanosensor //Microelectronics Journal. – 2007. – Vol. 38. – No. 12. – P. 1211-1216.
4. Bae C., Yoo H, Kim S, Lee K, Kim J, Sung MM, Shin H. Template directed oxide nanotubes: synthesis, characterization, and applications Chem //Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 756-67.
5. Zheng L., Jianan D., Lili W., Teng F., Tong Zh. Toluene and ethanol sensing performances of pristine and PdO-decorated flower-like ZnO structures //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 176. – P. 323-329.
6. Han H., Huang Z., Lee W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications //Nano today. – 2014. – Vol. 9. – No. 3. – P. 271-304.
7. Gonchar K.A., Moiseev D.V., Bozhev I.V., Osminkina L.A. Influence of H₂O₂ concentration on the structural and photoluminescent properties of porous silicon nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – Vol. 125. – P. 105644.
8. Singh N., Sahoo M. K., Kale P.G. Effect of MACE parameters on length of porous silicon nanowires (PSiNWs) //Journal of Crystal Growth. – 2018. – Vol. 496. – P. 10-14.
9. Hong L., Rusli R.H., Wang H., Zheng H., Wang H., Yu H. Design guidelines for slanting silicon nanowire arrays for solar cell application //Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – No. 8. – P. 084303.
10. Amdouni S., Cherifi Y., Coffinier Y., Addad A., Zaïbi M., Oueslati M., Boukherroub R. Gold nanoparticles coated silicon nanowires for efficient catalytic and photocatalytic applications //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018. – Vol. 75. – P. 206-213.
11. Huo C., Wang J., Fu H., Li X., Yang Y., Wang H., Mateen A., Farid G., Peng K. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in Oxidizing HF Solutions: Origin, Mechanism, Development, and Black Silicon Solar Cell Application //Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30. – No. 52. – P. 2005744.
12. Peng F., Su Y., Ji X., Zhong Y., Wei X., He Y. Doxorubicin-loaded silicon nanowires for the treatment of drug-resistant cancer cells //Biomaterials. – 2014. – Vol. 35. – No. 19. – P. 5188-5195.
13. Rajkumar K., Rajendrakumar R. T. Fabrication and electrowetting properties of poly Si nanostructure based superhydrophobic platform //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2013. – Vol. 33. – No. 4. – P. 807-816.
14. Pan H., Lim S., Poh C., Sun H., Wu X., Feng Y. Growth of Si nanowires by thermal evaporation //Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – No. 4. – P. 417.

15. Yang Y.H., Wu S.J., Chiu H.S., Lin P.I., Chen Y.T. Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – No 3. – P. 846-852.
16. Mrazkova Z., Foldyna M., Misra S., Al-Ghzaiwat M., Postava K., Pištora J., Roca i Cabarrocas P. In-situ Mueller matrix ellipsometry of silicon nanowires grown by plasma-enhanced vapor-liquid-solid method for radial junction solar cells //Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 421. – P. 667-673.
17. Ng R.M.Y., Wang T., Liu F., Zuo X., He J., Chan M. Vertically stacked silicon nanowire transistors fabricated by inductive plasma etching and stress-limited oxidation //IEEE electron device letters. – 2009. – Vol. 30. – No. 5. – P. 520-522.
18. Schmidt V., Wittemann J.V., Senz S., Gösele U. Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties //Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – No. 25-26. – P. 2681-2702.
19. He X., Li S., Ma W., Ding Zh., Yu J., Qin B., Yang J., Zou Y., Qiu J. A simple and low-cost chemical etching method for controllable fabrication of large-scale kinked silicon nanowires //Materials Letters. – 2017. – Vol. 196. – P. 269-272.
20. Leng X., Wang C., Yuan Z. Progress in metal-assisted chemical etching of silicon nanostructures //Procedia CIRP. – 2020. – Vol. 89. – P. 26-32.
21. Naffeti M., Postigo P.A., Chtourou R., Zaïbi M. Elucidating the effect of etching time key-parameter toward optically and electrically-active silicon nanowires //Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – No. 3. – P. 404.
22. Peng K.Q., Hu J.J., Yan Y.J., Wu Y., Lee S.T., Zhu J. Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles //Advanced Functional Materials. – 2006. – Vol. 16. – No. 3. – P. 387-394.
23. Cong L.T., Lam N. T. N., Giang N.T., Kien P.T., Dung N.D., Ha N.N. N-type silicon nanowires prepared by silver metal-assisted chemical etching: Fabrication and optical properties //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. – Vol. 90. – P. 198-204.
24. Jung D., Cho S.G., Moon T., Sohn H. Fabrication and characterization of porous silicon nanowires //Electronic Materials Letters. – 2016. – Vol. 12. – No. 1. – P. 17-23.
25. Qu Y., Zhou H., Duan X. Porous silicon nanowires //Nanoscale. – 2011. – Vol. 3. – No. 10. – P. 4060-4068.
26. Zhang T., Wu S., Xu J., Zheng R., Cheng G. High thermoelectric figure-of-merits from large-area porous silicon nanowire arrays //Nano Energy. – 2015. – Vol. 13. – P. 433-441.
27. Zhang L., Dang F., Ding W., Zhu L. Quantitative study of meso-damage process on concrete by CT technology and improved differential box counting method //Measurement. – 2020. – T. 160. – C. 107832.
28. Gaburro Z., Daldossoh N., Pavesi L. Porous silicon. – 2016.
29. Brumhead D., Canham L.T., Seekings D.M., Tufton P.J. Gravimetric analysis of pore nucleation and propagation in anodised silicon //Electrochimica Acta. – 1993. – Vol. 38. – No. 2-3. – P. 191-197.

30. Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G. Formation and application of porous silicon //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 39. – No. 4. – P. 93-141.
31. Unno H., Imai K., Muramoto S. Dissolution Reaction Effect on Porous-Silicon Density //Journal of the Electrochemical Society. – 1987. – Vol. 134. – No. 3. – P. 645.
32. Zhang X. G. Electrochemistry of Silicon and its Oxide. – Springer Science & Business Media, 2007.
33. Gao X. P. A., Zheng G., Lieber C. M. Subthreshold regime has the optimal sensitivity for nanowire FET biosensors //Nano letters. – 2010. – Vol. 10. – No. 2. – P. 547-552.
34. Cui Y., Zhong Zh., Qian F., Wang D., Lieber C.M. High performance silicon nanowire field effect transistors //Nano letters. – 2003. – Vol. 3. – No. 2. – P. 149-152.
35. Cui Y., Duan X., Hu J., Lieber C.M. Doping and electrical transport in silicon nanowires //The journal of physical chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – No. 22. – P. 5213-5216.
36. Mescher M., De Smet LCPM., Sudhölter E.J.R., Klootwijk J.H. Robust fabrication method for silicon nanowire field effect transistors for sensing applications //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Vol. 13. – No. 8. – P. 5649-5653.
37. Penner R. M. Chemical sensing with nanowires //Annual review of analytical chemistry. – 2012. – Vol. 5. – P. 461-485.
38. Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C.M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species //Science. – 2001. – Vol. 293. – No. 5533. – P. 1289-1292.
39. Zhang G. J., Ning Y. Silicon nanowire biosensor and its applications in disease diagnostics: a review //Analytica chimica acta. – 2012. – Vol. 749. – P. 1-15.
40. Chen X., Wong C.K.Y., Yuan C.A., Zhang G. Nanowire-based gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 177. – P. 178-195.
41. Patolsky F., Lieber C. M. Nanowire nanosensors //Materials today. – 2005. – Vol. 8. – No. 4. – P. 20-28.
42. Qin Y., Liu Y., Wang Y. Aligned array of porous silicon nanowires for gas-sensing application //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2016. – Vol. 5. – No. 7. – P. P380.
43. Dzhafarov T., Yuksel S. A., Lus C. O. Porous silicon-based gas sensors and miniature hydrogen cells //Japanese journal of applied physics. – 2008. – Vol. 47. – No. 10S. – P. 8204.
44. Kayahan E., Ceylan N., Esmer K. Ag-metallization effects on optical and electrical properties of porous silicon //Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255. – No. 5. – P. 2808-2812.
45. Rahimi F., Azam I. Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: response to hydrogen //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 115. – No. 1. – P. 164-169.

46. Chang Y. C., Chen C. M., Chou C. M. A facile self-deposition of Ag nanosheets on silicon substrates for high-performance SERS sensing //Optical Materials. – 2021. – Vol. 111. – P. 110609.
47. Merlen A., Chevallier V., Valmalette J.C., Patrone L., Torchio P., Vedraïne S., Flory F., Moula G. Surface enhanced spectroscopy with gold nanostructures on silicon and glass substrates //Surface science. – 2011. – Vol. 605. – No. 13-14. – P. 1214-1218.
48. Ahmed L.B., Naama S., Keffous A., Hassein-Bey A., Hadjersi T. H₂ sensing properties of modified silicon nanowires //Progress in Natural Science: Materials International. – 2015. – Vol. 25. – No. 2. – P. 101-110.
49. Zhu M., Zhang J., Wang Zh., Wan L., Chen X. Effect of interfacial layer and series resistance on electrical characteristics for the PtSi/p-SiNWs Schottky diode //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2010. – T. 43. – №. 1. – P. 515-520.
50. Baek J., Jang B., Kim M.H., Kim W., Kim J., Rim H.J., Shin S., Lee T., Cho S., Lee W. High-performance hydrogen sensing properties and sensing mechanism in Pd-coated p-type Si nanowire arrays //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – Vol. 256. – P. 465-471.
51. Qin Y., Jiang Y., Zhao L. Modulation of Agglomeration of Vertical Porous Silicon Nanowires and the Effect on Gas-Sensing Response //Advanced Engineering Materials. – 2018. – Vol. 20. – No. 5. – P. 1700893.
52. Naderi H., Hajati S., Ghaedi M., Dashtian K., Sabzehmeidani M.M. Sensitive, selective and rapid ammonia-sensing by gold nanoparticle-sensitized V₂O₅/CuWO₄ heterojunctions for exhaled breath analysis //Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 501. – P. 144270.
53. Liu I.P., Chang Ch., Chou T.Ch., Lin K.W. Ammonia sensing performance of a platinum nanoparticle-decorated tungsten trioxide gas sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Vol. 291. – P. 148-154.
54. Stelzner Th., Pietsch M., Andrä G., Falk F., Ose E., Christiansen S.H. Silicon nanowire-based solar cells // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – P. 295 – 305.
55. Tsakalakos L., Balch J., Fronheiser J., Shih M., LeBoeuf S., Pietrzykowski M., Codella P., Korevaar B., Sulima O., Rand J. & others. Strong broadband optical absorption in silicon nanowire films // J. Nanophotonic. – 2007. –Vol. 1. – P. 552 – 641.
56. Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch F. Optical properties of Si nanocrystals // physica status solidi (b). – 1999. – Vol. 215, № 2. – P. 871 – 932.
57. Gonchar K.A., Osminkina L.A., Sivakov V., Lysenko V., Timoshenko V.Yu. Optical properties of nanowire structures produced by the metal-assisted chemical etching of lightly doped silicon crystal wafers // Semiconductors. – 2014. – Vol. 48, No. 12. – P. 1613 – 1618.
58. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 57, № 10. – P. 1046 – 1048.

59. Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslalnov L.A. Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control. – CRC Press. – 2014.
60. Sivakov V.A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82, № 12. – P. 125446.
61. Green M.A., Zhao J., Wang A., Reece P.J., Gal M. Efficient silicon light-emitting diodes // *Nature*. – 2001. – Vol. 412. – P. 805 – 808.
62. Presti C.D., Irrera A., Franzò G., Crupi I., Priolo F., Iacona F., Fallica P.G. Photonic-crystal silicon-nanocluster light-emitting device // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88. – P. 854 – 957.
63. Guillois O., Herlin-Boime N., Reynaud C., Ledoux G., Huisken F. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 95, № 7. – P. 3677 – 3682.
64. Smith E., Dent G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. – John Wiley & Sons, 2019.
65. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chemical physics letters*. – 1974. – Vol. 26. – No. 2. – P. 163-166.
66. Jeanmaire D.L., Van Duyne R.P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. – 1977. – Vol. 84. – No. 1. – P. 1-20.
67. Albrecht M.G., Creighton J.A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – Vol. 99. – No. 15. – P. 5215-5217.
68. Fan M., Brolo A.G. Silver nanoparticles self-assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11. – No. 34. – P. 7381-7389.
69. Sur U.K., Chowdhury J. Surface-enhanced Raman scattering: overview of a versatile technique used in electrochemistry and nanoscience // *Current Science*. – 2013. – P. 923-939.
70. Jiang J., Mathieu M., Brus L. Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – No. 37. – P. 9964-9972.
71. Kerker M. Founding fathers of light scattering and surface-enhanced Raman scattering // *Applied Optics*. – 1991. – Vol. 30. – No. 33. – P. 4699-4705.
72. Bousiakou L.G., Gebavi, H., Mikac L., Karapetis S., Ivanda M. Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Molecular Identification-a Review on Surface Plasmon Resonance (SPR) and Localised Surface Plasmon Resonance (LSPR) in Optical Nanobiosensing // *Croatica Chemica Acta*. – 2019. – Vol. 92. – No. 4. – P. 479-495.
73. Wang M., Ye M., Iocozzia J., Lin Ch., Lin Zh. Plasmon-mediated solar energy conversion via photocatalysis in noble metal/semiconductor composites // *Advanced Science*. – 2016. – Vol. 3. – No. 6. – P. 1600024.

74. Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. Surface plasmon subwavelength optics //nature. – 2003. – Vol. 424. – No. 6950. – P. 824-830.
75. Chakraborti S., Basu R.N., Panda S.K. Vertically aligned silicon nanowire array decorated by Ag or Au nanoparticles as SERS substrate for bio-molecular detection //Plasmonics. – 2018. – Vol. 13. – No. 3. – P. 1057-1080.
76. Han X., Zhao B. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and applications //Molecular and Laser Spectroscopy. – Elsevier. – 2020. – P. 349-386.
77. Aitekenov S., Sultangaziyev A., Abdirova P., Yussupova L., Gaipov A., Utegulov Zh., Bukasov R. Raman, Infrared and Brillouin spectroscopies of biofluids for medical diagnostics and for detection of biomarkers //Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2022. – P. 1-30.
78. Su L., Wang S., Wang L., Yan Zh., Yi H., Zhang D., Shen G., Ma Y. Fluorescent aptasensor for carbendazim detection in aqueous samples based on gold nanoparticles quenching Rhodamine B //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Vol. 225. – P. 117511.
79. Roy A., Chini T.K., Satpati B. A simple method of growing endotaxial silver nanostructures on silicon for applications in surface enhanced Raman scattering (SERS) //Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 501. – P. 144225.
80. Etchegoin P.G., Le Ru E.C. Surface enhanced Raman spectroscopy: biophysical and life science applications. Wiley. – 2011.
81. Alhmoud H., Brodoceanu D., Elnathan R., Kraus T., Voelcker N.H. A MACEing silicon: Towards single-step etching of defined porous nanostructures for biomedicine //Progress in materials science. – 2021. – Vol. 116. – P. 100636.
82. Saltanat B. Ikramova, Zhandos N. Utegulov, Kadyrjan K. Dikhanbayev, Abduzhappar E. Gaipov, Renata R. Nemkayeva, Valery G. Yakunin, Vladimir P. Savinov and Victor Yu Timoshenko. Surface-Enhanced Raman Scattering from Dye Molecules in Silicon Nanowire Structures Decorated by Gold Nanoparticles. //International journal of molecular sciences. – 2022. – Vol. 23. – №. 5. – P. 2590.
83. Икрамова С.Б., Диханбаев К.К. SERS эффект от молекулы красителя в структурах из кремниевых нанонитей декорированных наночастицами металла // Авторское свидетельство, 2022 г.- №. 28638 – P. 14 с.
84. Anastasiia V. Kornilova, Sergey M. Novikov, Galiya A. Kuralbayeva, Subhra Jana, Ivan V. Lysenko, Anastasia I. Shpichka, Anna V. Stavitskaya, Maxim V. Gorbachevskii, Andrei A. Novikov, Saltanat B. Ikramova, Peter S. Timashev, Aleksey V. Arsenin, Valentyn S. Volkov, Alexander N. Vasiliev and Victor Yu. Timoshenko. Halloysite Nanotubes with Immobilized Plasmonic Nanoparticles for Biophotonic Applications //Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – №. 10. – P. 4565.
85. Корнилова А.В., Икрамова С.Б., Мусаева Д.У., Сүй А.В., Тимошенко В.Ю. Оптические свойства и фоторазогрев водных суспензий нанокompозитных частиц на основе кремния с осажденным золотом//Оптика и спектроскопия. - 2022. Том 130, вып. 4. С.569-573.
86. S.B. Ikramova, K.K. Dikhanbayev, A.E. Gaipov, Z.N. Utegulov, V. Yu. Timoshenko. Arrays of silicon nanowires with deposited plasmonic nanoparticles for SERS detection of biomolecules. The 6-th International Symposium and Schools for

Young Scientists on Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine. November 20-24, 2021. Moscow.

87. He X., Wu X., Wang K., Shi B., Hai L. Methylene blue-encapsulated phosphonate-terminated silica nanoparticles for simultaneous in vivo imaging and photodynamic therapy //Biomaterials. – 2009. – Vol. 30. – №. 29. – P. 5601-5609.

88. Moreno V., Murtada K., Zougagh M., Ríos Á. Analytical control of Rhodamine B by SERS using reduced graphene decorated with copper selenide //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2019. – Vol. 223. – C. 117302.

89. Zhanabaev Z.Zh., Grevtseva T.Yu., Ikramova S.B., Filippov N.V. Electrical properties of quantum nanowires //Eurasian Physical Technical Journal -2018. -Vol.15, -No.1(29). -P.34-39.

90. Dikhanbayev K.K., Bondarev A.I., Ikramova S.B., Shabdan E. Electrical properties of silicon nanowires under ammonia adsorption conditions //Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. -Vol.17. -No.1(33). -P.54-58.

91. Zhanabaev Z.Zh., Turlykozhaeva D.A., Ikramova S.B., Tileu A.O., Maksutova A.A., Khaniyev B.A., Khaniyeva A.K. Current and capacitance hysteresis in porous semiconductor nanofilms //Physical Sciences and Technology. -2020. -Vol. 7 (No. 3-4). -P. 36-42.

92. Zhanabaev Z.Zh., Ikramova S.B., Tileu A.O., Turlykozhaeva D.A. Width of energy band gap of nanoporous semiconductor films. Eurasian Physical Technical Journal. -2020. -Vol.17. -No.2 (34). -P.39-44.

93. Икрамова С.Б., Тілеу А.О. Аммиак буының кремний наножіптерінің электрлік қасиетіне әсері. МАТЕРИАЛЫ международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ЭЛЕМІ» Алматы, Казахстан, 6-9 апреля 2020 г.-С.284.

94. Rootare H.M., Prenzlou C.F. Surface areas from mercury porosimeter measurements //The Journal of physical chemistry. – 1967. – Vol. 71. – No. 8. – P. 2733-2736.

95. Osminkina L.A., Gonchar K.A., Marshov V.S., Bunkov K.V., Petrov D.V., Golovan L.A., Talkenberg F., Sivakov V.A., Timoshenko V.Yu. Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching: evidences for light localization effect //Nanoscale research letters. – 2012. – Vol. 7. – No. 1. – P. 1-6.

96. Икрамова С.Б., Тлеубаева И.С., Шабдан Е, Байганатова Ш.Б., Мұңайтпас Н.А., Мұсабек Г.К., Диханбаев К.К. Кеуек кремний құрылымының кейбір наноөлшемдік және оптикалық қасиеттері //XI International Symposium «Combustion and Plasmochimistry» November 20-22, 2019, Almaty, Kazakhstan. - C.131-138.

97. Trügler A. Optical properties of metallic nanoparticles: basic principles and simulation. – Springer, 2016. – Vol. 232.

98. Wan J., Deng S.R., Yang R., Shu Zh., Lu B., Xie Sh., Chen Y., Huq E., Liu R., Qu X. Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint onSU₈/SiO₂/PMMA trilayer // Microelectronic Engineering. – 2009. – Vol. 86. – P. 1238 – 1242.

99. Joshi R.K. and Kumar A. Room temperature gas detection using silicon nanowires // *Materials Today*. – 2011. – Vol. 14. – P. 52 – 52.
100. Mehonic A., Vrajitaarea A., Cneff S., Hudziak S., Labbe C., Rizk R, Pepper M., and Kenyon A.J. Quantum Conductance in Silicon Oxide Resistive Memory Devices // *Scientific Reports*. – 2013. – P. 1 – 8.
101. Nair P.R. and Alam M.A. Design considerations of silicon nanowire biosensors // *Electron Devices, IEEE Transactions*. – 2007. – Vol. 54. – P. 3400 – 3408.
102. Gonchar K.A., Agafilushkina S.N., Moiseev D.V., Bozhev I.V., Manykin A.A., Kropotkina E.A., Gambaryan A.S., Osminkina L.A. H₁N₁ influenza virus interaction with a porous layer of silicon nanowires // *Materials Research Express*. – 2020. – Vol. 7. – No. 3. – P. 035002.
103. Jabbar A.A., Alwan A.M., Zayer M.Q., Bohan A.J. Efficient single cell monitoring of pathogenic bacteria using bimetallic nanostructures embedded in gradient porous silicon // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 241. – P. 122359.
104. Rani S., Shukla A.K. Investigation of silver decorated silicon nanowires as ultrasensitive and cost-effective surface-enhanced Raman substrate // *Thin Solid Films*. – 2021. – Vol. 723. – P. 138595.
105. Jian H., Dayan M., Kewei X. Growth and morphology modulation of needle-like silicon nanowires for SERS application // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2015. – Vol. 44. – No. 11. – P. 2692-2697.
106. Van Nguyen T., Chinh Vu D., Hai Pham V., Binh Pham T., Hoi Pham V., Bui H. Improvement of SERS for detection of ultra-low concentration of methyl orange by nanostructured silicon decorated with Ag nanoparticles // *Optik*. – 2021. – Vol. 231. – P. 166431.
107. Chursanova M.V., Germash L.P., Yukhymchuk V.O., Dzhagan V.M., Khodasevich I.A. Optimization of porous silicon preparation technology for SERS applications // *Applied surface science*. – 2010. – Vol. 256. – No. 11. – P. 3369-3373.
108. Panarin A.Y., Terekhov S.N., Kholostov K.I., Bondarenko B.P. SERS-active substrates based on n-type porous silicon // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256. – No. 23. – P. 6969-6976.
109. Powell J.A., Venkatakrisnan K., Tan B. Programmable SERS active substrates for chemical and biosensing applications using amorphous/crystalline hybrid silicon nanomaterial // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – No. 1. – P. 1-13.
110. Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. (ed.). *Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications*. – Springer Science & Business Media, 2006. – Vol. 103.
111. Cañamares M.V., Garcia-Ramos J.V., Sanchez-Cortes S., Castillejo M., Oujja M. Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties // *Journal of colloid and interface science*. – 2008. – Vol. 326. – No. 1. – P. 103-109.
112. Panarin A.Y., Chirvony V.S., Kholostov K.I., Turpin P.Y., Terekhov S.N. Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 76. – No. 2. – P. 280-287.

113. Lin H., Mock J., Smith D., Gao T., Sailor M.J. Surface-enhanced Raman scattering from silver-plated porous silicon //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – No. 31. – P. 11654-11659.
114. Wei Y., Zhu Y., Wang M. Surface-enhanced Raman spectroscopy of gastric cancer serum with gold nanoparticles/silicon nanowire arrays //Optik. – 2016. – Vol. 127. – No. 19. – P. 7902-7907.
115. Wang W., Pan Z.F., Tang W.Y., Li Y.T., Fan C.Z. Research on early diagnosis of gastric cancer by the surface enhanced Raman spectroscopy of human hemoglobin //Guang pu xue yu Guang pu fen xi= Guang pu. – 2015. – Vol. 35. – No. 12. – P. 3402-3405.
116. Liu Y., Chen S., Xue R., Zhao J., Di M. Mefloquine effectively targets gastric cancer cells through phosphatase-dependent inhibition of PI3K/Akt/mTOR signaling pathway //Biochemical and biophysical research communications. – 2016. – Vol. 470. – No. 2. – P. 350-355.
117. He Y., Su S., Xu T., Zhong Y., Antonio Zapien J., Li J., Fan Ch., Li S.T. Silicon nanowires-based highly-efficient SERS-active platform for ultrasensitive DNA detection //Nano Today. – 2011. – Vol. 6. – No. 2. – P. 122-130.
118. Becker M., Sivakov V., Gösele U., Stelzner T., Andrä G., Reich H.J., Hoffmann S., Michler J., Christiansen S.H. Nanowires enabling signal-enhanced nanoscale raman spectroscopy //Nano/microsmall. – 2008. – Vol. 4. – No. 4. – P. 398-404.
119. Li W., Camargo Pedro C.H., Lu X., Xia Y. Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced Raman scattering //Nano letters. – 2009. – Vol. 9. – No. 1. – P. 485-490.
120. Dao T.C., Ngan Luong T.Q., Anh Cao T., Hai Nguyen N., Kieu N.M., Luong T.T., Le V.V. Trace detection of herbicides by SERS technique, using SERS-active substrates fabricated from different silver nanostructures deposited on silicon //Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2015. – Vol. 6. – No. 3. – P. 035012.
121. Nair P.R. and Alam M.A. Design considerations of silicon nanowire biosensors // Electron Devices, IEEE Transactions. – 2007. – Vol. 54. – P. 3400– 3408.
122. Pahang F., Parvin P., Ghafoori-Fard H., Bavali A., Moafi A. Fluorescence properties of methylene blue molecules coupled with metal oxide nanoparticles //OSA Continuum. – 2020. – Vol. 3. – No. 3. – P. 688-697.
123. Dutta Roy S., Ghosh M., Chowdhury J. Adsorptive parameters and influence of hot geometries on the SER (R) S spectra of methylene blue molecules adsorbed on gold nanocolloidal particles //Journal of Raman Spectroscopy. – 2015. – Vol. 46. – No. 5. – P. 451-461.