

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Агафилушкина Светлана Николаевна

**Функциональные наноструктуры на основе пористого кремния и
частиц золота и серебра для спектроскопии гигантского
комбинационного рассеяния малых молекул**

1.3.8 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022 г.

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Осминкина Любовь Андреевна,**
кандидат физико-математических наук

Официальный оппоненты: **Гудилин Евгений Алексеевич,**
доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,

Турищев Сергей Юрьевич,
доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики физического факультета ФГБОУ ВО Воронежского государственного университета

Форш Павел Анатольевич,
доктор физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Защита диссертации состоится «8» декабря 2022 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета МГУ.013.3(МГУ.01.01) Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.2, МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, аудитория ЦФА.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru_____

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова Ломоносовский просп., д. 27 и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/501406618/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Малышкина И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Научный интерес к пористому кремнию (ПК) значительно вырос за последние 25 лет, в первую очередь потому, что его структура и уникальные свойства в зависимости от условий получения могут быть воспроизведены в рамках реализации простых и доступных процедур синтеза. При этом области практического использования пористого кремния охватывают такие перспективные направления как современная электроника, микросистемная техника, оптоэлектроника, оптика, акустика, преобразование энергии и альтернативная энергетика, биомедицинская диагностика, терапия и косметология.

Наноструктурированные материалы на основе кремния находят широкое применение в биологии и биомедицине, в качестве высокочувствительных биосенсоров, визуализирующих контрастных агентов, терапевтических систем доставки, имплантируемых устройств и каркасов для тканевой инженерии. Наноструктурированные кремниевые материалы по большей части включают в себя нано-, мезо- и макропористый кремний в форме пленок и частиц, а также другие наноструктурированные материалы. Пористый кремний, полученный травлением, имеет площадь поверхности $>500\text{ м}^2/\text{г}$ и характеризуется большой сорбционной емкостью. Кроме этого, частицы пористого кремния успешно используются коммерчески для пролонгированного высвобождения терапевтических препаратов. Пористый кремний благодаря своим оптическим свойствам также применяется в высокочувствительных оптических биосенсорах. Фотолюминесценция пористых кремниевых наночастиц используется для создания контрастных препаратов и материалов тераностики.

Подложки на основе наноструктурированного кремния в настоящее время приобретают все большую популярность для изготовления на их основе сенсоров для диагностики методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Метод ГКР или поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (от англ. surface enhanced Raman scattering – SERS) основан на значительном усилении сигнала комбинационного рассеяния (КР). Увеличение интенсивности сигнала в 10^4 – 10^{12} раз возможно за счет эффекта плазмонного резонанса на наноструктурированной поверхности благородных металлов. В последнее время было разработано большое количество различных ГКР-активных систем для исследования высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. ГКР-активная подложка обычно состоит из твердотельной матрицы, покрытой плазмонными металлическими наноструктурами (например, Au, Ag, Cu), в связи с чем, из-за коллективных колебаний свободных электронов возникает локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР), который усиливает сигнал комбинационного рассеяния анализируемого вещества. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света является одним из наиболее

перспективных методов, сочетающих современные наноматериалы и оптические методы, для высокочувствительного экспресс-анализа и обнаружения органических и биоорганических объектов в жидкостях и газах. ГКР находит применение в широком спектре приложений, включая, помимо прочего, судебную экспертизу, биоаналитическую химию, контроль качества пищевых продуктов, фармацевтику и биомедицину.

Уникальные возможности применения кремниевых наноструктур связаны с возможностью достаточно легкого управления морфологией получаемых материалов в процессе их синтеза, составляющих основу для получения плазмонных наноструктур заданной формы. Перспективными поверхностями для применения в ГКР-спектроскопии являются пленки ПК и массивы кремниевых нанонитей (КНН). Морфология ПК и КНН, такие как пористость, толщина, размер и структура пор, зависят от характеристик исходного монокристаллического кремния и режимов травления. Пористый кремний в 65% случаев получают анодным электрохимическим травлением кристаллического кремния в электролитах на основе HF. Наиболее быстрым и простым методом получения КНН является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ) кристаллического кремния в растворах HF и H₂O₂. Структурные свойства получаемых образцов ПК и КНН зависят от типа легирующей примеси, удельного сопротивления и кристаллографической ориентации используемых кремниевых подложек, а также концентрации HF в используемом электролите, температуры, плотности тока травления для ПК, освещения, перемешивания электролита и продолжительности травления. Декорирование кремниевых наноструктур наночастицами (НЧ) плазмонных металлов может осуществляться рядом способов: напылением, адсорбцией НЧ из коллоидных растворов, осаждением из раствора соли металла, с использованием вакуумных технологий и др. При этом морфология покрытия металлическими НЧ будет задаваться морфологией используемой наноструктурированной кремниевой подложки.

В настоящее время разработка методик быстрого безметочного детектирования различных патогенных микроорганизмов имеет важное социальное значение. В качестве объекта детектирования здесь можно использовать метаболиты бактерий, которые являются продуктом их жизнедеятельности. Так, пиоцианин (ПЦ) – пигмент, который продуцируется бактерией *P. Aeruginosa* (синегнойная палочка). Быстрое и избирательное его обнаружение позволит выявить наличие *P. Aeruginosa* в организме, что приведет к успешному лечению.

С учетом вышесказанного, целью настоящей работы являлась разработка новых функциональных сенсорных систем на основе пористого наноструктурированного кремния, частиц золота и серебра для высокочувствительного селективного обнаружения низкомолекулярных аналитов и биомаркеров методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие задачи:

- разработать методику получения нанокомпозитов (с эффектом локализованного плазмонного резонанса) на основе матрицы пористого кремния, включая оптимизацию параметров электрохимического синтеза пленок с различным диаметром пор в диапазоне 10-100 нм и модификацию поверхности наночастицами благородных металлов (золото);
- разработать методику получения дендритоподобных наноструктур (с эффектом локализованного плазмонного резонанса) на основе золота в пористой матрице кремния, получаемого обработкой быстрыми тяжелыми ионами пленки SiO_2 на поверхности пластины кристаллического кремния с последующим химическим травлением треков;
- разработать методику получения нанокомпозитов на основе кремниевых нанонитей (с эффектом локализованного плазмонного резонанса), включая оптимизацию параметров металл-стимулированного химического травления и модификацию поверхности наночастицами благородных металлов (серебро, золото);
- исследовать нанокомпозиты, полученные по разработанным методикам, методами сканирующей электронной микроскопии; Брунауэра-Эммета-Теллера; рентгеноструктурного анализа; темнопольной микро-спектроскопии; флуоресцентной микроскопии; измерения краевого угла смачивания;
- исследовать гигантское комбинационное рассеяние света на нанокомпозитах (полученных по разработанным методикам) с применением малых молекул: 4-меркаптоперидин, метиленовый синий и билирубин;
- разработать способ практического применения нанокомпозитов (на основе кремниевых нанонитей), полученных по разработанным методикам, для количественного обнаружения молекул пиоцианина - маркера бактериального заболевания синегнойной палочкой, в сложной биологической матрице физиологической жидкости (мокроты).

Автор выносит на защиту следующие положения:

- методика получения нанокомпозитов на основе матрицы пористого кремния с различным диаметром пор и золотыми наночастицами на поверхности;
- методика получения дендритоподобных наноструктур на основе золота в пористой матрице кремния;
- методика получения нанокомпозитов на основе кремниевых нанонитей с наночастицами благородных металлов (серебро, золото) на поверхности;

- экспериментальное исследование гигантского комбинационного рассеяния света малых молекул, адсорбируемых на нанокompозитах (полученных по разработанным методикам);
- способ практического применения нанокompозитов (на основе кремниевых нанонитей), полученных по разработанным методикам, для количественного обнаружения молекул пиоцианина - маркера бактериального заболевания синегнойной палочкой, в сложной биологической матрице физиологической жидкости (мокроты).

Научная новизна работы:

- впервые предложены эффективные подходы по получению нанокompозитов на основе пористого кремния и наночастиц благородных металлов с контролируемой морфологией;
- впервые продемонстрировано применение полученных нанокompозитов для высокочувствительного обнаружения методом ГКР малых молекул: 4-меркаптоперидин, метиленовый синий и билирубин;
- впервые предложено практическое применение нанокompозитов (на основе кремниевых нанонитей), полученных по разработанным методикам, в качестве элементов сенсорных систем для высокочувствительного обнаружения методом ГКР молекул пиоцианина - маркера бактерии синегнойной палочки в сложной биологической матрице физиологической жидкости (мокроты).

Практическая значимость. Разработаны простые и воспроизводимые методики изготовления композитных наноструктур на основе пористого кремния и кремниевых нанонитей, и частиц плазмонных металлов золота и серебра. Показано, что полученные наноструктуры можно использовать в качестве высокочувствительных сенсоров для диагностики малых молекул методом ГКР. Демонстрирована возможность эффективного количественного обнаружения молекул пиоцианина – маркера бактерии синегнойной палочки в мокроте, что позволяет использовать разработанный сенсор в клинической практике, а именно в диагностических центрах, лабораториях, поликлиниках, больницах и др. медицинских учреждениях, например, в Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Инвитро, МНОЦ МГУ и др.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа, статистической оценкой погрешностей измерений, а также высокой воспроизводимостью полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 7 всероссийских и международных научных конференциях:

- Международная научная конференция «Porous Semiconductors - Science and Technology 2018» (PSST 2018), Ла Гранд Мотт, Франция, 11-16 марта 2018;
- Всероссийская научная конференция «Ломоносовские чтения-2018», Москва, Россия, 16-25 апреля 2018;
- Всероссийская научная конференция «Ломоносовские чтения-2019», Москва, Россия, 15-25 апреля 2018;
- Международная научная конференция по новым методам раковой тераностике «4th International Conference Current Trends of Cancer Theranostics» (СТСТ-2018), Литва, 1-5 июля 2018;
- Международная научная конференция по рамановской спектроскопии «26th International Conference on Raman Spectroscopy» (ICORS 2018), Чеджу, Республика Корея, 26-31 августа 2018;
- Всероссийская VII научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва, Россия, 17-19 апреля 2019;
- Весенняя встреча (международная научная конференция) европейского общества исследования материалов «European Materials Research Society» (E-MRS Spring Meeting 2019), Ницца, Франция, 27-31 мая 2019.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus - Talanta (импакт-фактор WoS 6.057), Applied Surface Science (импакт-фактор WoS 6.707), Sensors (импакт-фактор WoS 3.576); и представлены в 7 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора. Все представленные результаты получены при непосредственном участии автора работы. Личный вклад автора состоит в: поиске, систематизации и осмыслении данных литературы по теме работы; планировании экспериментальной части; разработке методик и протоколов постановки экспериментов по получению образцов пористого кремния и кремниевых нанонитей с различными комбинациями наночастиц серебра и золота на поверхности. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводилось совместно с Божьевым И.В. в МГУ имени М.В.Ломоносова Физический факультет г.Москва (Россия) на установке Supra 40 (Carl Zeiss), а также совместно с Sivakov V. и Žukovskaja O. в Институте фотонных технологий Лейбница г.Йена (Германия) на установке ULTRA 55 (Carl Zeiss). Подложки, полученные облучением быстрыми тяжелыми ионами, были произведены и частично исследованы Kaniukov E. из НПЦ НАН Беларуси по материаловедению г.Минск (Беларусь), далее поставлены в МГУ имени М.В.Ломоносова Физический факультет г.Москва (Россия).

Флуоресцентные изображения получали совместно с Sivakov V. в Институте фотонных технологий Лейбница г.Йена (Германия) на микроскопе Zeiss, Axio ImagerA1m. Исследование методом ГКР-спектроскопии, в том числе подготовка всех исследованных образцов перед измерением с различными аналитами, проводилось лично или совместно с Žukovskaja O. в Институте фотонных технологий Лейбница г.Йена (Германия) на установках WITec confocal Raman system и Renishaw inVia Qontor. Обработка полученных спектров проводилась лично или совместно с Žukovskaja O. Анализ и интерпретация полученных спектров проводились лично или совместно при участии Žukovskaja O., Cialla-May D., Weber K., Sivakov V., Osminkina L. A. в Институте фотонных технологий Лейбница г.Йена (Германия). Численное моделирование было проведено Дьяковым С.А. из Сколковского института науки и технологий г.Москва (Россия) при участии автора. Подготовка статей к публикации проводилась как лично автором, так и совместно со всеми указанными авторами статей.

Структура и объем диссертации. Представленная диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста, включает 84 рисунка, 12 таблиц и 7 приложений. Состоит из введения, 7 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающей 259 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В первой главе обзора литературы описано применение спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) в анализе, изложены основные понятия комбинационного рассеяния света и электромагнитной теории ГКР.

Во второй главе описаны методы получения ГКР-активных нанокмозитов на основе пористого кремния и кремниевых нанонитей, указаны основные параметры изготовления, влияющие на морфологию подложек. Примеры использования кремниевых наноструктур в ГКР-спектроскопии систематизированы в таблицах с указанием исследуемых молекул и пределов их детектирования.

В третьей главе описаны используемые в работе малые молекулы, а также приведены характерные частоты комбинационного рассеяния, соответствующие колебательным режимам молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В четвертой главе перечислены методики, материалы и реагенты, использованные в работе, а также описана техника эксперимента.

ГКР-активные наноконпозиты получали в два этапа. На первой стадии для получения наноструктур на поверхности кристаллического кремния использовали три метода: электрохимическое травление, металл-стимулированное химическое травление, облучение быстрыми тяжелыми ионами с последующим химическим травлением. На второй стадии золотые и серебряные наноструктуры были нанесены на наноструктурированную поверхность путем осаждения из растворов солей металлов.

Получение наноконпозитов на основе пористого кремния методом электрохимического травления и с осаждением золотых наночастиц.

ГКР-активные наноконпозиты на основе пленок пористого кремния и наночастиц золота (Au/ПК-1, Au/ПК-2 и Au/ПК-3) получали путем электрохимического травления легированного бором кристаллического кремния (100) р-типа с удельным сопротивлением $1 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ в присутствии фтороводородной кислоты (HF) 49% и этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в течение 30 секунд, с плотностью тока травления 50 мА/см^2 . Путем изменения концентрации электролита HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получали три типа подложек: 3:1 образец ПК-1; 1:1 образец ПК-2; 1:3 образец ПК-3. Изменение соотношения HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ влияло на изменение размера пор в получаемой пленке пористого кремния. Покрытие пленок ПК наночастицами золота осуществили путем помещения пластин пористого кремния в водный раствор $0,02 \text{ М AuCl}_3$ и 5 М HF в соотношении 1:1, в течение 20 секунд. После чего образцы промывали несколько раз деионизированной водой и высушивали в потоке азота.

На Рис.1 представлено схематическое изображения процесса формирования Au/ПК электрохимическим травлением подложки кристаллического кремния и последующим химическим осаждением наночастиц золота [A1, A4 – A7, A9].

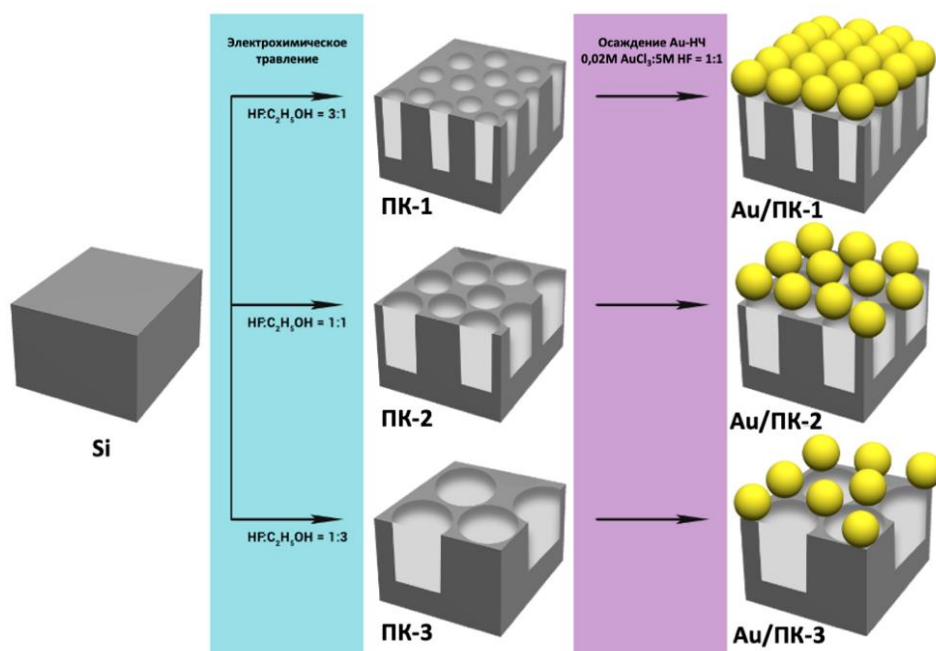


Рисунок 1. Схематическое изображение процесса формирования ГКР-активных подложек Au/ПК, полученных методом электрохимического травления пластин кристаллического кремния и последующего химического осаждения наночастиц золота.

Получение нанокompозитов на основе пористого кремния облучением быстрыми тяжелыми ионами и с осаждением золотых дендритных наноструктур.

Для изготовления ГКР-активных подложек с дендритными наноструктурами золота, использовали пластины легированного бором кристаллического кремния (100) p-типа с удельным сопротивлением 10 Ом*см. Слой аморфного диоксида кремния (SiO₂) термически выращивали на кремниевой (Si) подложке путем пирогенного окисления при 1050°C. Латентные треки быстрых тяжелых ионов (БТИ) в слое SiO₂ формировали с помощью ускорительного комплекса на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан). Поверхности Si/SiO₂ бомбардировали при нормальном падении ионами ²⁰⁸Вi с энергией 1,75 МэВ/нуклон. Облученные поверхности очищали в растворе 56% HNO₃ при 80 °С в течение 5 мин, промывали в деионизированной воде и сушили в потоке азота. Затем поверхность травлили в 1% водном растворе плавиковой кислоты (HF) при комнатной температуре. После травления образцы сразу промывали в деионизированной воде, а затем сушили в потоке азота. Золотые дендритные наноструктуры (Au-ДНС) формировали в матрице пор Si/SiO₂ путем погружения образцов в водный раствор 0,01 М AuCl₃ и 5 М HF с объемным соотношением 1:1 при температуре 35±1°C в течение 30 с (Рис. 2). Наконец, поверхности образцов несколько раз промывали в деионизированной воде перед сушкой при комнатной температуре [А3].

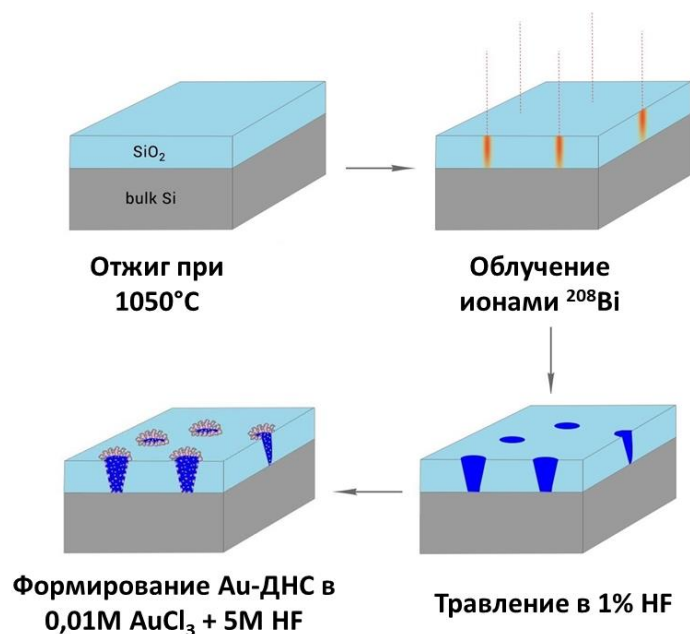


Рисунок 2. Схематическое изображение процесса получения ГКР-активных подложек Au-ДНС путем образования пор в Si/SiO₂ облучением быстрыми тяжелыми ионами с последующим иммерсионным осаждением золотых наноструктур.

Получение нанокомпозитов на основе кремниевых нанонитей методом металл-стимулированного химического травления и с осаждением золотых и серебряных наночастиц.

Кремниевые нанонити (КНН) получали методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ) с использованием легированного бором кристаллического кремния (100) р-типа с удельным сопротивлением 1-5 Ом*см. Использовали 4 пластины кристаллического кремния. Первым шагом в травлении методом МСХТ было покрытие поверхности кремниевых пластин серебряными наночастицами (Ag-НЧ) путем их погружения пластин в водный раствор 0,02М AgNO₃ и 5М HF в соотношении 1:1 на 15 секунд. Следующим шагом было получение нанонитей, для чего кремниевые пластины, покрытые наночастицами серебра, погружали в раствор 5М HF и 30% H₂O₂ в соотношении 10:1 в тefлоновой чашке на 30 секунд. После травления на двух пластинах оставили в основании нанонитей наночастицы серебра (Ag*КНН), а у других двух пластин наночастицы серебра были удалены путем погружения пластин в концентрированную (65%) азотную кислоту (HNO₃) на 15 минут.

Следующим этапом было декорирование поверхности КНН наночастицами серебра (Ag-НЧ) и золота (Au-НЧ). Для иммерсионного осаждения Ag-НЧ, пластины КНН (с наночастицами в основании и без) были помещены в раствор 0,02М AgNO₃ и 5М HF в отношении 1:1 на 15 секунд. В результате получали 2 типа образцов (Рис.3): с наночастицами серебра в основании и на поверхности КНН (Ag*КНН), и с наночастицами серебра только на поверхности КНН (Ag*КНН) [A2, A5, A8, A10].

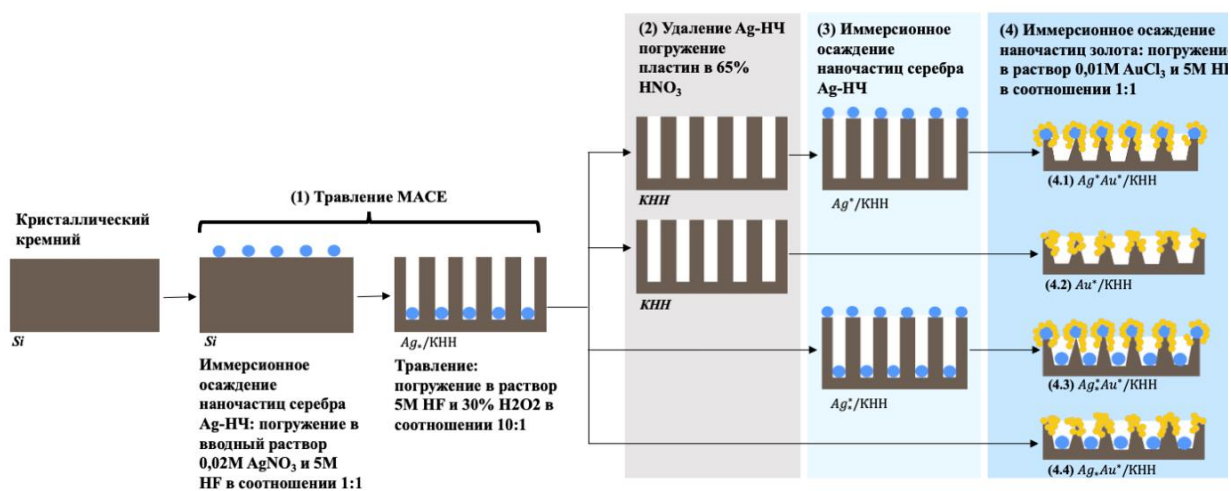


Рисунок 3. Схематическое представление метода получения композитных наноструктур КНН с различным комбинированием Ag-НЧ и Au-НЧ на поверхности: (1) подложки КНН с биметаллическими наночастицами AgAu-НЧ на поверхности - $Ag^*Au^*/КНН$; (2) подложки КНН с Au-НЧ на поверхности - $Au^*/КНН$; (3) подложки КНН с Ag-НЧ у основания и биметаллическими AgAu-НЧ на поверхности - $Ag^*Au^*/КНН$; (4) подложки КНН с Ag-НЧ у основания и Au-НЧ на поверхности - $Ag^*Au^*/КНН$.

В качестве завершающего этапа все четыре полученные подложки покрывали Au-НЧ путем их погружения в раствор 0,01М AuCl₃ и 5М HF в отношении 1:1 на 15 секунд. В результате получали четыре типа образцов: подложки КНН с Au-НЧ на поверхности - $Au^*/КНН$; подложки КНН с биметаллическими наночастицами Ag и Au на поверхности - $Ag^*Au^*/КНН$; подложки КНН с Ag-НЧ у основания и биметаллическими наночастицами AgAu-НЧ на поверхности - $Ag^*Au^*/КНН$; и подложки КНН с AgAu-НЧ на поверхности - $Ag^*Au^*/КНН$.

Морфология и ГКР-активность полученных подложек.

Морфологические особенности полученных композитных наноструктур были изучены: методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ); методом рентгеноструктурного анализа; методом темнопольной микроскопии; методом флуоресцентной микроскопии; и путем измерения краевого угла смачивания (гидрофобность/гидрофильность).

ГКР-активность полученных наноструктур изучили с использованием малых молекул 4-меркаптоперидина (4-МП), метиленового синего (МС), билирубина (БР) и пиоцианина (ПЦ) - маркера бактериального заболевания синегнойной палочкой (лат. *Pseudomonas aeruginosa*).

Исследования чувствительности разработанных ГКР-активных композитных наноструктур проводились с использованием конфокальной рамановской системы WITec (WITec GmbH, Ульм, Германия), оснащенной лазером с длиной волны 785 нм. Мощность лазера на поверхности образца составляла 1 мВт и 3 мВт в зависимости от типа подложки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В пятой главе изучены морфологические особенности полученных ГКР-активных подложек.

На Рис. 4 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ГКР-активных подложек на основе пористого кремния различной пористости, до и после осаждения наночастиц золота (Au/ПК-1, Au/ПК-2 и Au/ПК-3).

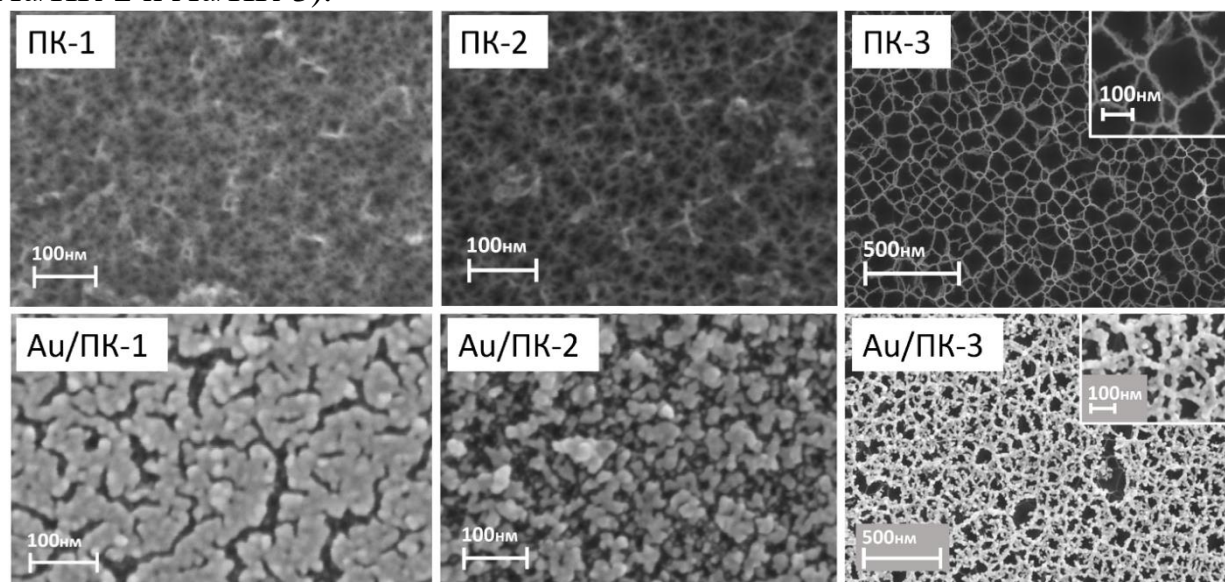


Рисунок 4. СЭМ подложек пористого кремния (ПК-1, ПК-2 и ПК-3) и подложек пористого кремния с золотыми наночастицами (Au/ПК-1, Au/ПК-2 и Au/ПК-3).

Анализ изображений СЭМ с применением программы ImageJ (открытый доступ, автор Wayne Rasband) показал, что средние значения диаметров пор составили 15 ± 5 нм, 20 ± 5 нм и 85 ± 15 нм для образцов серий ПК-1, ПК-2 и ПК-3 соответственно, что также было сопоставимо с данными, полученными методом БЭТ (Таблица 1). Средние расстояния между наночастицами золота составили 21 ± 8 нм, 30 ± 6 нм и 65 ± 27 нм [A1, A4 – A7, A9].

Таблица 1. Средний диаметр пор подложек ПК, полученный с помощью анализа СЭМ и БЭТ, значения площади поверхности образцов по методу БЭТ и расстояния между частицами Au, оцененные с помощью СЭМ

Измеряемый параметр	ПК-1	ПК-2	ПК-3
Средние диаметры пор подложек, рассчитанные с помощью ImageJ по СЭМ изображениям	15 ± 5 нм	20 ± 5 нм	85 ± 15 нм
Средние диаметры пор подложек на основании ВЕТ анализа	16 ± 2 нм	21 ± 2 нм	-
Площадь поверхности подложек на основании ВЕТ анализа	286 м ² /г	290 м ² /г	-

Среднее расстояние между наночастицами золота, рассчитанные с помощью ImageJ по СЭМ изображениям	21 ± 8 нм	30 ± 6 нм	65 ± 27 нм
--	---------------	---------------	----------------

Свойства гидрофильности и гидрофобности подложек могут влиять на взаимодействие подложек с анализируемыми молекулами, тем самым количество молекул, осаждаемых на ГКР-подложку, будет разным. Чтобы определить, влияет ли диаметр пор на гидрофильность/гидрофобность подложек, были проведены измерения краевого угла смачивания. Образец с меньшим размером пор Au/ПК-1 был гидрофильным с углом Лапласа 86° , с увеличением размера пор образцы становились гидрофобными: $93,5^\circ$ для Au/ПК-2 и 130° для Au/ПК-3.

На Рис. 5 представлены изображения СЭМ Au-ДНС, выращенных в пористой матрице Si/SiO₂. Из увеличенных фрагментов СЭМ-изображения видно, что наноструктуры золота диаметром 500 нм имеют дендритную морфологию в виде “наноцветов” с зернистой структурой в центре и шероховатыми коралловидными лепестками по краям [A3].

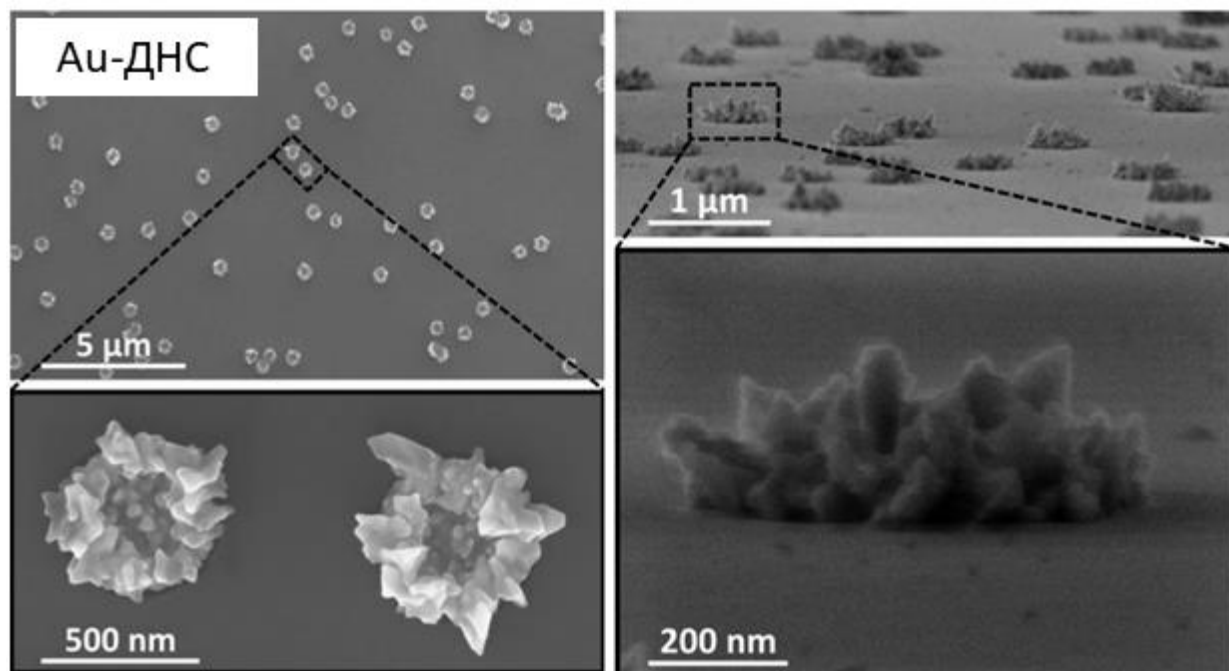


Рисунок 5. Изображения СЭМ Au-ДНС, выращенных в пористой матрице Si/SiO₂, с увеличенными фрагментами: вид сверху и вид в поперечном сечении.

Рентгенограмма Au-ДНС, выращенных в матрице Si/SiO₂, показана на Рис. 6. Низкая интенсивность пиков, связанных с наноструктурами золота, связана с локализацией Au-ДНС исключительно на порах матрицы Si/SiO₂, а также с наличием слоя аморфного диоксида кремния, который частично затеняет пики кристаллизации, обусловленные Au.

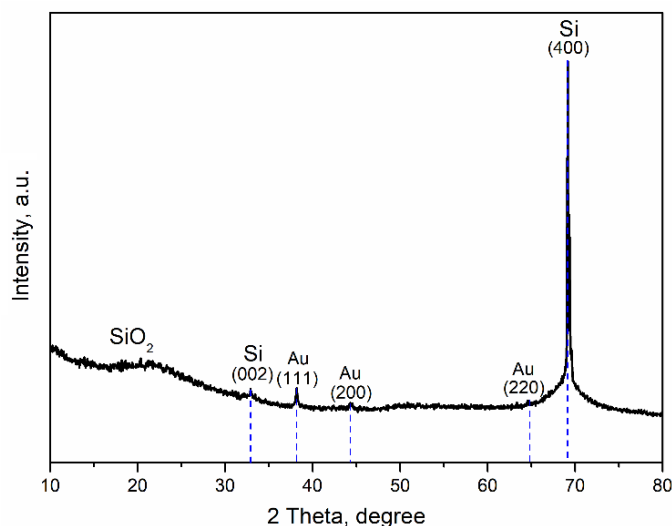


Рисунок 6. Рентгенограмма Au-ДНС в пористой матрице Si/SiO₂.

На Рис. 7 представлены изображения СЭМ кремниевых нанонитей с различными комбинациями наночастиц золота и серебра: $Au^*/КНН$, $Ag^*Au^*/КНН$, $Ag_*Au^*/КНН$ и $Ag_*Au^*/КНН$.

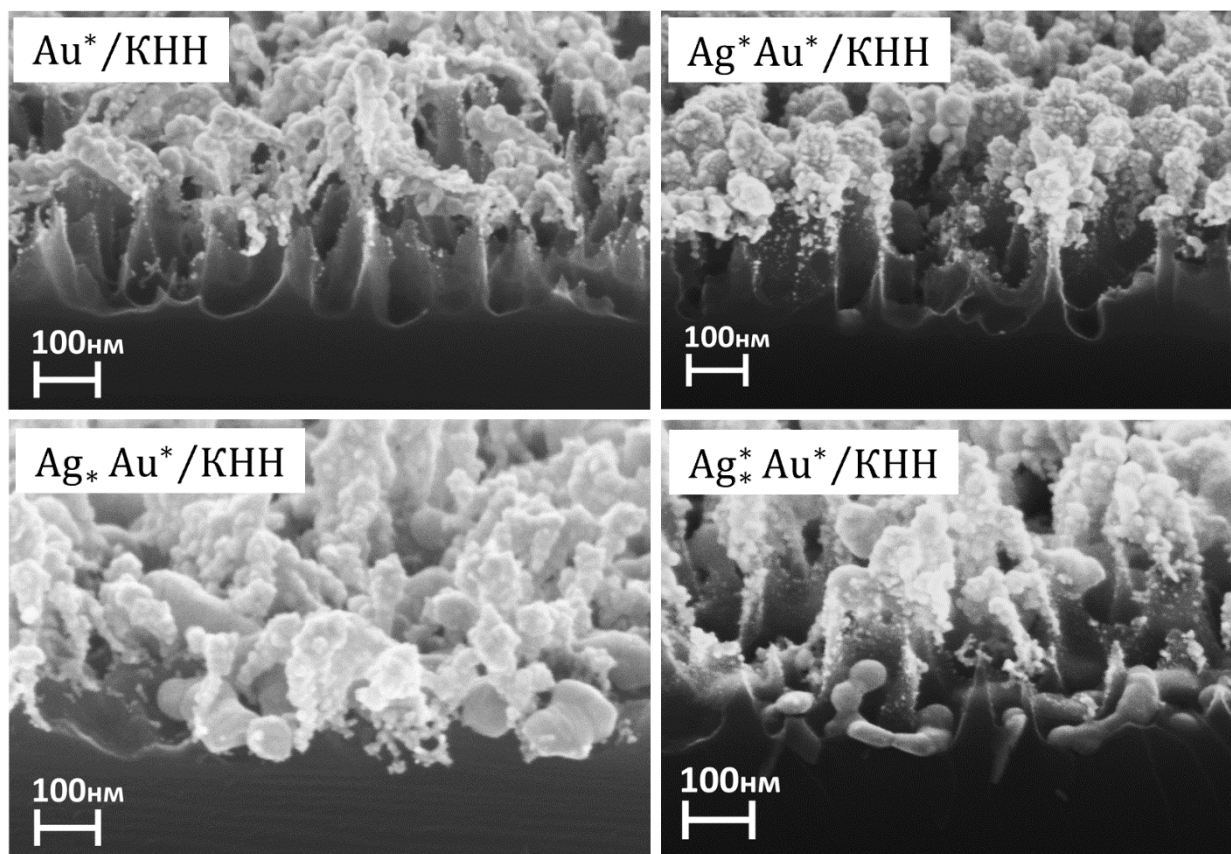


Рисунок 7. СЭМ подложек кремниевых нанонитей с наночастицами золота и серебра: $Au^*/КНН$, $Ag^*Au^*/КНН$, $Ag_*Au^*/КНН$ и $Ag_*Au^*/КНН$.

Анализ полученных методами электронной микроскопии микрофотографий показал: подложки $Au^*/КНН$ и $Ag^*Au^*/КНН$ имеют золотые и биметаллические наночастицы серебра и золота на поверхности

нанонитей, соответственно; подложки $Ag^*Au^*/КНН$ и $Ag^*Au^*/КНН$ имеют серебряные наночастицы а основании нанонитей, а также золотые и биметаллические наночастицы серебра и золота на поверхности нанонитей, соответственно [A2, A5, A8, A10].

В шестой главе изучена ГКР-активность полученных подложек.

На Рис. 8 изображен спектр комбинационного рассеяния порошка 4-МП и ГКР спектры 4-МП, адсорбированного из его водного раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-6} М$, на подложках Au/ПК-1, Au/ПК-2 и Au/ПК-3. Шкала погрешностей (показана серой тенью) для всех представленных спектров указывает на стандартные отклонения примерно от 1500 измеренных спектров из трех разных областей подложки.

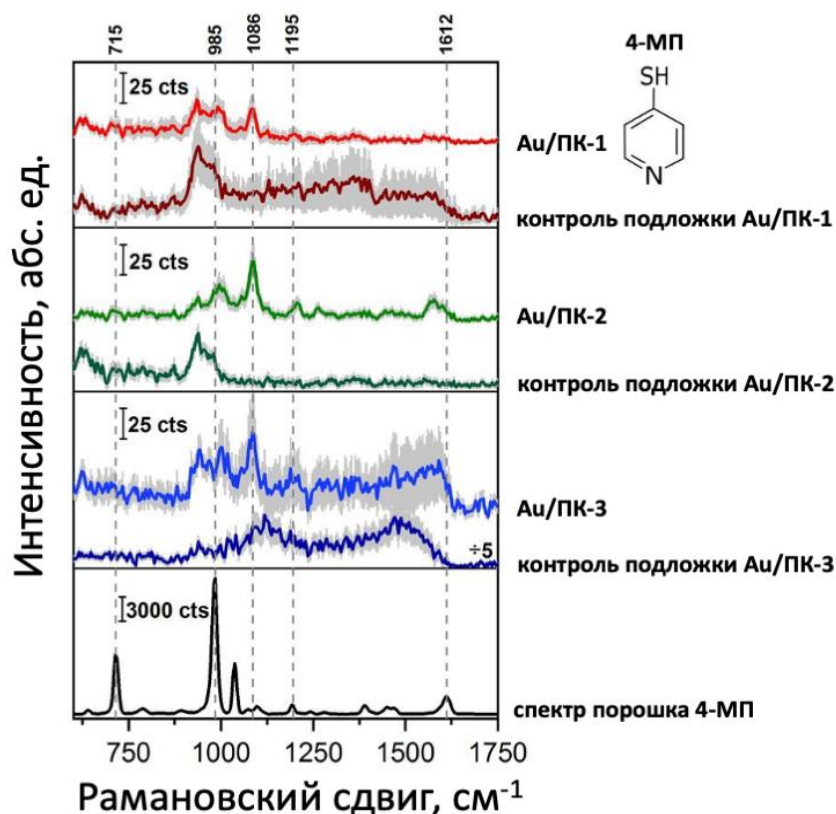


Рисунок 8. Спектр комбинационного рассеяния света порошка 4-МП (черным) и спектры ГКР 4-МП, адсорбированного с концентрацией $5 \cdot 10^{-6} М$ на поверхностях с различной морфологией: Au/ПК-1 (красным), Au/ПК-2 (зеленым) и Au/ПК-3 (синим).

Из представленных данных видно присутствие сигнала ГКР 4-МП для всех исследуемых подложек. Наиболее интенсивный пик в спектрах ГКР наблюдается на частоте 1086 см^{-1} , что соответствует «дыханию» кольца и валентному колебанию C-S. В связи с хемосорбцией серы на золоте, молекулы аналита сорбируются на поверхности благородного металла, что приводит к смещению частоты моды относительно моды порошка. Из представленных данных видно, что наибольшая интенсивность сигнала 4-МП наблюдается при его адсорбции на Au/ПК-2. Более того, меньшее стандартное отклонение в указанном спектре свидетельствует о большей однородности подложки Au/ПК-2 по сравнению с Au/ПК-1 и Au/ПК-3.

Полученный из экспериментальных данных предел детектирования 4-МП с использованием Au/ПК-2 составил $5 \cdot 10^{-7}$ М.

Провели численное моделирование усиления сигнала КР молекул, адсорбированных на наноструктурах Au/ПК. Была использована модель тора - Рис.9(а), описывающая расположение золотых наночастиц диаметром h вокруг пор ПК диаметром d . Интенсивность сигнала КР оценивали как:

$$I_R(d, h) \sim \frac{V}{A} |\vec{E}(d, h)|^4 \quad (1)$$

Где \vec{E} — электрическое поле падающей плоской электромагнитной волны, взятое в центре тора - красная точка на Рис. 9(б), A — площадь, занимаемая тором на двумерной (2D) плоскости, V – объем аналита. Интенсивность комбинационного рассеяния как функция внутреннего диаметра тора d , рассчитанная по уравнению (1) при $h = 20$ нм, показана на Рис. 9(в). Видно, что существует оптимальное значение параметра $d \approx 35$ нм, при котором сигнал КР максимален. Это объясняется тем, что с увеличением d увеличивается относительный объем анализируемого вещества и уменьшается среднее электрическое поле в месте расположения молекул анализируемого вещества. Представленные результаты численного моделирования находятся в хорошем согласии с полученными экспериментальными данными, при которых наноконпозиты Au/ПК-2 демонстрировали наилучшее усиление сигнала КР для всех исследуемых молекул [A1, A4 – A7, A9].

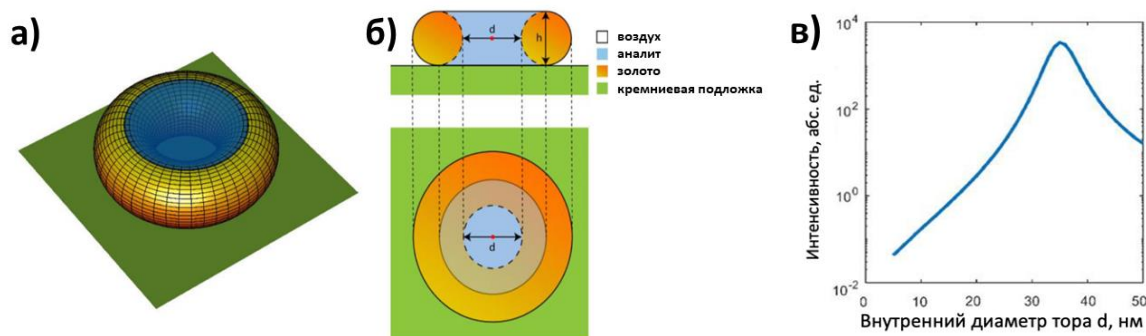


Рисунок 9. (а) - схематическое изображение золотого тора, показывающее круги поперечного сечения и (б) - плоскостное сечение (внутренний диаметр тора - d , и диаметр поперечного сечения - h), (в) - теоретическая зависимость интенсивности сигнала КР (а) от внутреннего диаметра тора d , рассчитанного для $h=20$ нм.

На Рис. 10(а) показано изображение подложки Au-ДНС/ПК в поле зрения оптического микроскопа. Квадратами отмечены точки фокусировки лазера для получения ГКР спектра. Цвет квадратов имеет следующее значение: розовым – треки БТИ после травления без Au-ДНС; треки БТИ после травления с единичными Au-ДНС; голубым – треки БТИ после травления с группой Au-ДНС. На Рис. 10(в) представлено микроскопическое изображение подложки с Au-ДНС с наложением результатов ГКР-картирования этой же области с использованием пика 4-

МП на частоте 1088 см^{-1} . Наиболее яркие пятна на изображении обозначают наиболее высокую интенсивность пика 1088 см^{-1} . Очевидно, что область без Au-ДНС не давала сигнала при 1088 см^{-1} , а регистрировался только сигнал кремния – Рис.10(г). Одиночные Au-ДНС, не окруженные соседями, уже демонстрировали сигнал 4-МП – Рис. 10(д), с хорошо разрешенными характерными пиками. Сигнал ГКР от нескольких Au-ДНС, возрастал примерно в 6 раз вследствие того, что Au-ДНС находились рядом – Рис. 10(е). Дополнительное увеличение интенсивности сигнала ГКР в таких областях объяснялось возрастанием локальной напряженности электромагнитного поля из-за наличия так называемых «горячих точек».

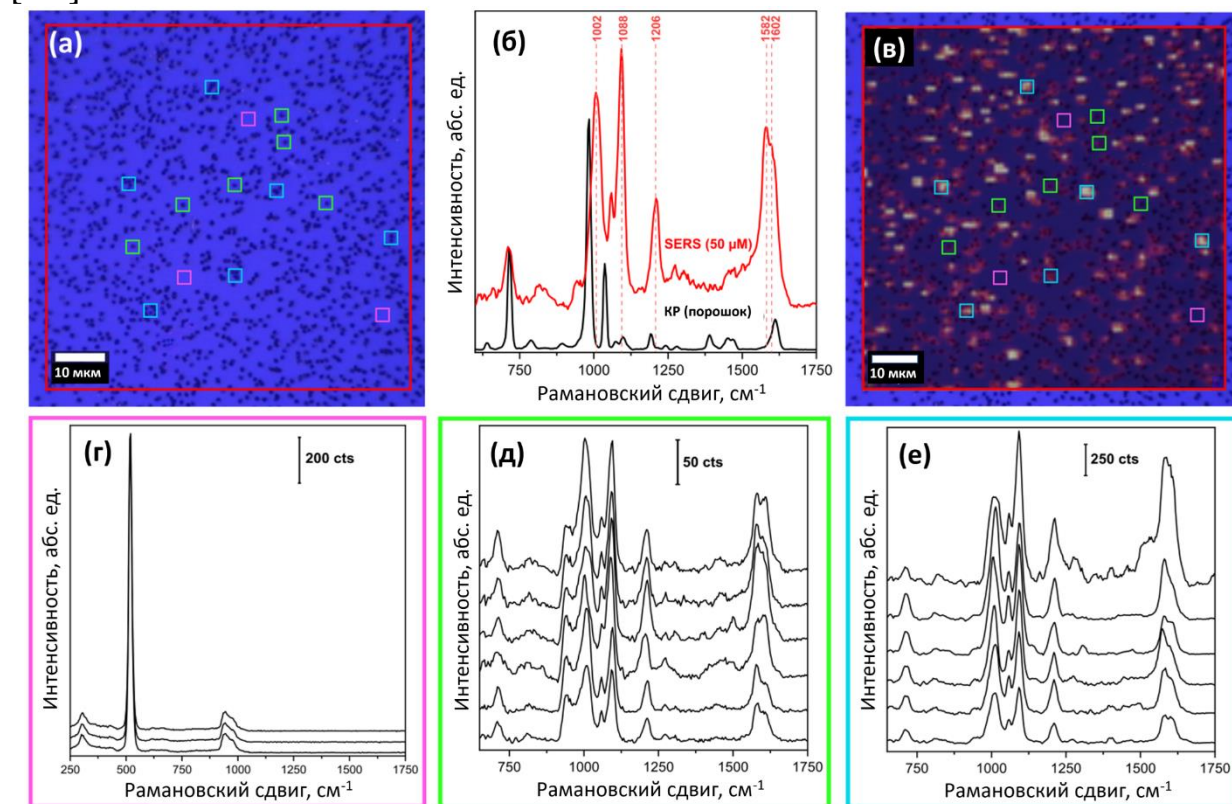


Рисунок 10. (а) Микрофотография подложки (красный большой квадрат указывает на исследуемую область, маленькие квадраты обозначают: розовым – участки на подложке с треками БТИ без золотых дендритных наноструктур (Au-ДНС); зеленым - участки на подложке с треками БТИ с единичными Au-ДНС; голубым - участки на подложке с треками БТИ с группой Au-ДНС); (б) усредненный ГКР спектр для аналита 4-меркаптоперидин (4-МП) и спектр комбинационного рассеяния для порошка 4-МП. (в) ГКР-картирование области (с использованием интенсивности пика 1088 см^{-1} 4-МП), наложенное на изображение микроскопа. (г) ГКР спектры для 4-МП, измеренные для участков с треками БТИ без Au-ДНС. (д) ГКР спектры для 4-МП от одиночных Au-ДНС в треках БТИ без близких соседей. (е) ГКР спектры 4-МП группы треков БТИ с Au-ДНС.

С целью определения чувствительности подложек Au-ДНС, проводили измерение 4-МП с концентрациями с $5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ до с 10^{-8} М (Рис.11). Для анализа полученных спектров исследовали спектральный отклик от подложки с Au-ДНС без аналита (контроль). Показано, что для концентрации 4-МП 10^{-8} М все еще был виден характерный сигнал 4-МП,

однако пики уже не столь выражены, поэтому при еще большем снижении концентрации невозможно надежное обнаружение с применением ГКР.

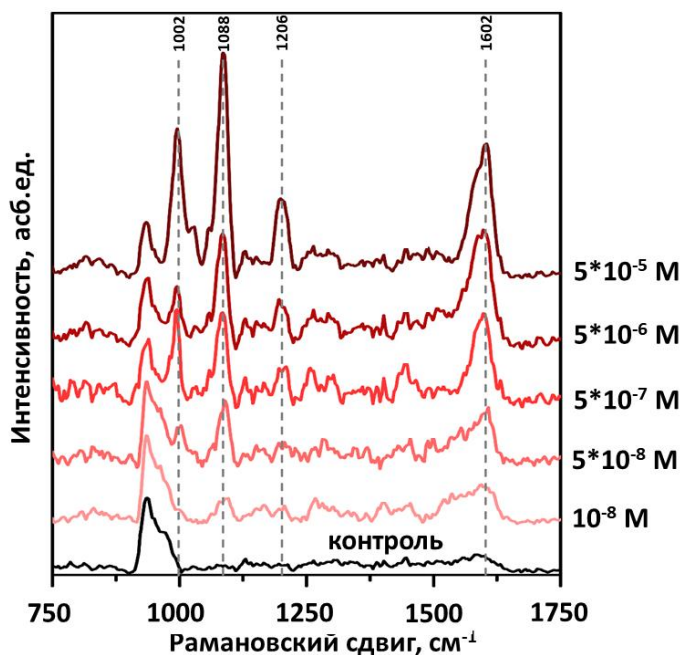


Рисунок 11. ГКР спектры для различных концентраций 4-меркаптоперидин (4-МП), адсорбированного на подложках золотыми дендритными наноструктурами (Au-ДНС).

С целью анализа возможности появления «горячих точек» на Au-ДНС, моделировали распределение ближнего электромагнитного поля плоской электромагнитной волны, нормально падающей на образец с двумя Au-ДНС (Рис.12). Au-ДНС состоят из частей произвольной формы разного размера. Следовательно, их плазмонные резонансы имеют разные частоты. Эти резонансы сложным образом взаимодействуют друг с другом, образуя слабый гибридный плазмонный резонанс. Соответствующая плазмонная особенность при ~ 750 нм хорошо воспроизводится при моделировании методом конечных элементов сечения рассеяния для модельной структуры. В дополнение к плазмонному признаку имеется широкий локальный минимум при 550 нм, который приписывается максимуму поглощения наноструктур золота.

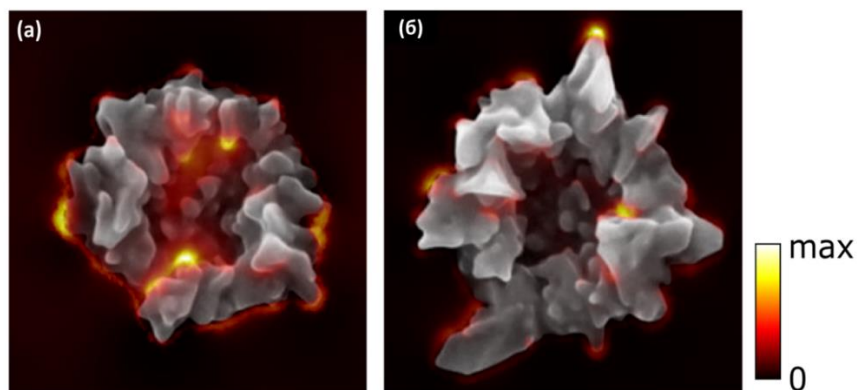


Рисунок 12. Расчетное распределение напряженности электрического поля падающей плоской электромагнитной волны, наложенное на изображения двух различных Au-ДНС (а, б).

С целью определения ГКР-активности подложек с серебряными наночастицам в основании КНН и биметаллическими наночастицами серебра и золота на поверхности КНН ($Ag^*Au^*/КНН$), было проведено измерение 4-МП с концентрациями $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ М (Рис. 13). Для анализа полученных спектров был также получен спектр от подложки с $Ag^*Au^*/КНН$ без аналита. Показано, что для концентрации $5 \cdot 10^{-7}$ М все еще был виден характерный сигнал 4-МП. Это означает, что подложки $Ag^*Au^*/КНН$ имеют большой потенциал для ГКР исследований. [А2, А5, А8, А10].

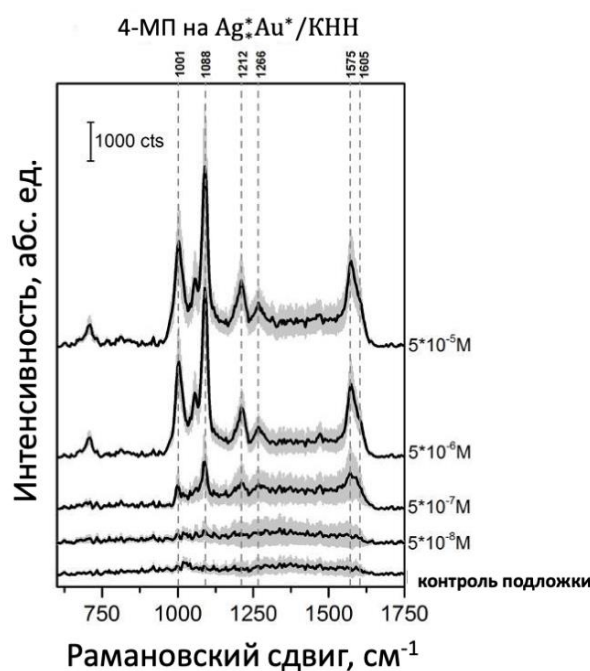


Рисунок 13. ГКР спектры 4-меркаптоперидин (4-МП) растворов 4-МП различных концентраций: $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-7}$ М и $5 \cdot 10^{-8}$ М и спектр комбинационного рассеяния подложки (контроль) с серебряными наночастицам в основании КНН и биметаллическими наночастицами серебра и золота на поверхности КНН ($Ag^*Au^*/КНН$), полученной методом МСХТ.

В седьмой главе была изучена возможность диагностики пиоцианина (ПЦ) с использованием разработанных ГКР-активных подложек, в водном растворе и в комплексной матрице искусственной мокроты. Результаты, представленные в главе 7, опубликованы в статье [А2] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [А5, А8, А10].

Согласно представленным выше результатам, подложки Au-ДНС (золотые дендритные наноструктуры) и $Ag^*Au^*/КНН$ (подложки с серебряными наночастицам в основании КНН и биметаллическими наночастицами серебра и золота на поверхности КНН), характеризуются наибольшей чувствительностью. Поэтому они были выбраны для дальнейшей диагностики молекул ПЦ, маркера бактерии синегнойной

палочки, сначала в водном растворе и затем в комплексном матриксе биологической жидкости.

На Рис. 14 представлены ГКР спектры ПЦ концентраций 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} М, адсорбируемого из его водных растворов на Au-ДНС, а также спектр подложки Au-ДНС без аналита на поверхности в качестве контроля. Характеристические пики ПЦ при 1592 см^{-1} (деф.кольца, С-С валентное, С-Н плоскостное деф.), 1347 см^{-1} (С-Н валентное, С-С валентное, С-Н плоскостное деф.), 814 см^{-1} (С-Н веерное) и 674 см^{-1} (деф.кольца) слабо выражены при концентрации ПЦ 10^{-7} М и становятся отчетливо различимы только при концентрации 10^{-6} М. Таким образом, подложки Au-ДНС могут быть использованы для диагностики ПЦ методом ГКР, но только в случае, если концентрация аналита больше, чем 10^{-6} М и в случае, если производится фокусировка на ГКР-активных зонах подложки, что делает данный материал менее предпочтительным для коммерческого применения.

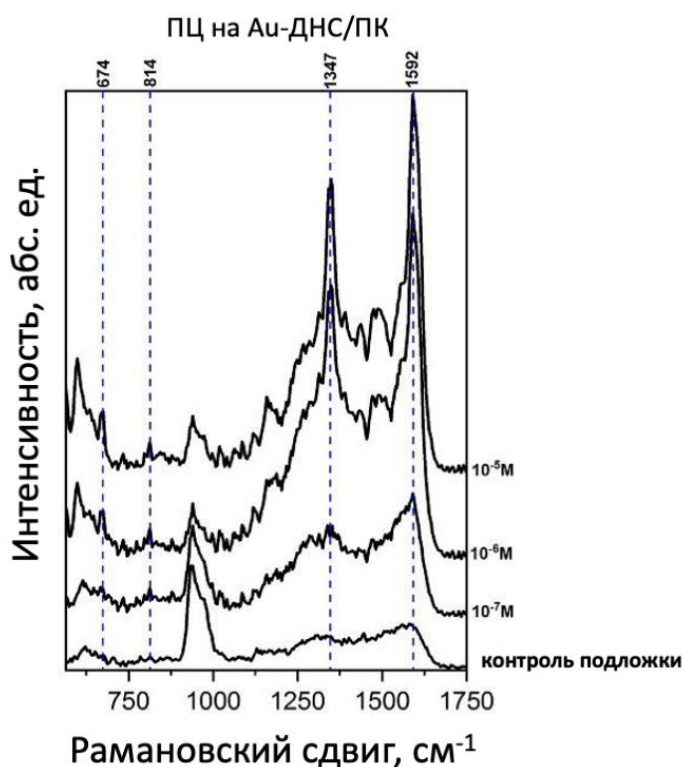


Рисунок 14. ГКР спектры ПЦ концентраций 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} М на подложке с золотыми дендритными наноструктурами в полости треков быстрых тяжелых ионов (Au-ДНС), а также спектр подложки Au-ДНС без аналита на поверхности (контроль).

Далее была изучена чувствительность подложек $Ag^*Au^*/КНН$ для регистрации ПЦ. На Рис. 15 представлены ГКР спектры ПЦ с концентрациями от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-10}$ М в водном растворе, измеренные на подложках $Ag^*Au^*/КНН$. В качестве контроля представлен спектр от подложки $Ag^*Au^*/КНН$ без аналита (при инкубации подложки только в водно-этанольном растворе). Характерные полосы ПЦ могут быть надежно обнаружены до 10^{-9} М без какого-либо значительного фонового вклада от

подложки. Ввиду того, что некоторые пики слабо выражены при концентрации 10^{-9} М, то пределом детектирования можно считать концентрацию ПЦ $5 \cdot 10^{-9}$ М. В дополнение к высокой чувствительности, стоит отметить однородность подложки, что является важным критерием для выбора подложки для дальнейшего применения в клинической диагностике ПЦ.

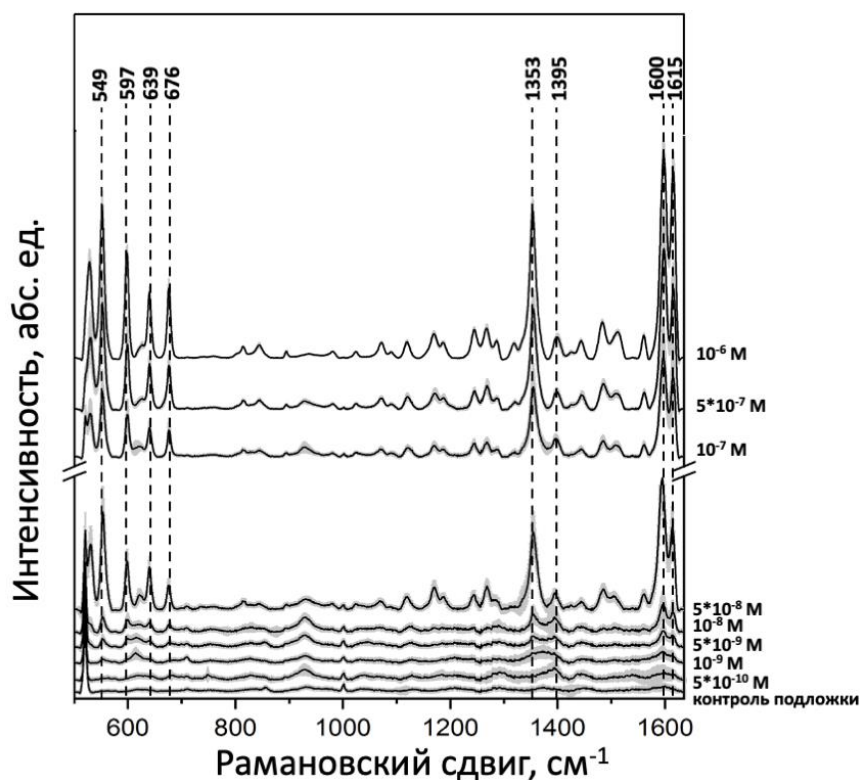


Рисунок 15. ГКР спектры цианида (ПЦ) с концентрациями от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-10}$ М в водном растворе, адсорбированного на подложках Ag^*Au^*/KNN . В качестве контроля представлен спектр от подложки Ag^*Au^*/KNN без аналита (при инкубации подложки только в водно-этанольном растворе).

Ввиду того, что подложки Au^*Ag^*/KNN показали свою высокую чувствительность к детектированию ПЦ вплоть до концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ М, то именно подложки КНН, модифицированные НЧ благородных металлов, были в дальнейшем исследованы на предмет детектирования ПЦ в матрице искусственной мокроты. Исследовали КНН с различными комбинациями золотых и серебряных наночастиц на поверхности, а именно: Ag_*Au^*/KNN , Ag^*Au^*/KNN , Ag_*Au^*/KNN и Au^*/KNN .

Для исследований возможности ГКР-диагностики ПЦ в комплексной матрице с использованием полученных композитных наноматериалов, две подложки каждого типа инкубировали в искусственной мокроте содержащей $5 \cdot 10^{-5}$ М ПЦ, и измеряли 1000 спектров на каждой подложке. В качестве контроля измеряли ГКР спектр искусственной мокроты. Согласно полученным данным, представленным на Рис.16(а) видно, что искусственная мокрота сама по себе имеет интенсивные моды при 732 см^{-1} ,

960 cm^{-1} и 1327 cm^{-1} Однако, несмотря на некоторые фоновые сигналы от матрицы, характерные для ПЦ моды при 597 cm^{-1} , 676 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} и 1615 cm^{-1} хорошо видны для всех исследованных ГКР активных подложек.

С целью анализа ГКР - активности подложек и их наибольшей чувствительности, интегрировали пики деформационной колебательной моды кольца при 676 cm^{-1} и построили для каждого типа подложек КНН – Рис. 16(б). Относительные стандартные отклонения (ОСО) для $\text{Ag}_*\text{Au}^*/\text{КНН}$, $\text{Ag}^*\text{Au}^*/\text{КНН}$, $\text{Ag}^*\text{Au}^*/\text{КНН}$ и $\text{Au}^*/\text{КНН}$ составили 27,7%, 22,7%, 32,0% и 32,2% соответственно. Видно, что наиболее интенсивный и стабильный ГКР сигнал был получен при использовании $\text{Ag}_*\text{Au}^*/\text{КНН}$. Подложка $\text{Ag}_*\text{Au}^*/\text{КНН}$ имела очень похожие характеристики, в то время как подложки $\text{Ag}^*\text{Au}^*/\text{КНН}$ и $\text{Au}^*/\text{КНН}$ уже имели значительно более низкую интенсивность ГКР сигнала и более высокое ОСО. Таким образом, можно сделать вывод, что сохранение нативного слоя Ag-НЧ в основании КНН улучшает ГКР сигнал. Вероятнее всего, в этом случае КР от молекул ПЦ, достигших дна подложки, также может усиливаться и давать вклад в общий сигнал ГКР.

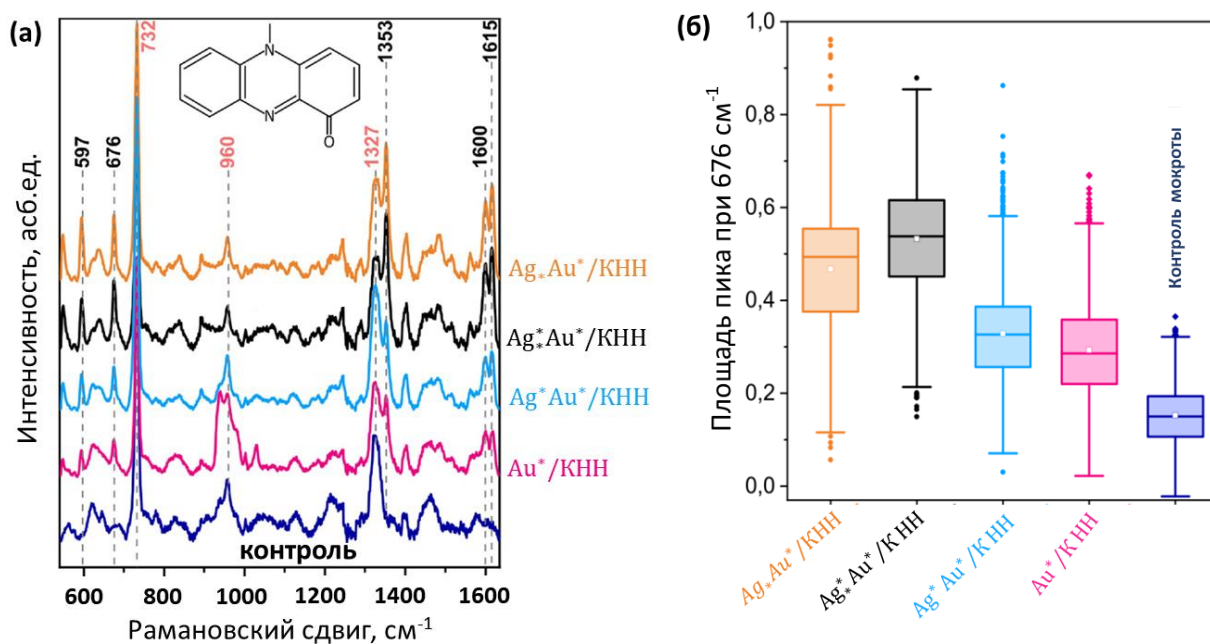


Рисунок 16. (а) ГКР спектры ПЦ концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М в искусственной мокроте, измеренные на четырех различных типах подложек (2000 спектров каждого типа): $\text{Ag}_*\text{Au}^*/\text{КНН}$, $\text{Ag}^*\text{Au}^*/\text{КНН}$, $\text{Ag}^*\text{Au}^*/\text{КНН}$ и $\text{Au}^*/\text{КНН}$, и контрольный ГКР спектр искусственной мокроты. На вставке представлена молекулярная структура пиоцианина. (б) Нормированная площадь пика для пика при 676 cm^{-1} для четырех различных типов подложек КНН.

На основании представленных выше данных, для дальнейших исследований возможности диагностики ПЦ в комплексной матрице на примере искусственной мокроты, использовали только подложки $\text{Ag}_*\text{Au}^*/\text{КНН}$. Перед измерениями в мокроту добавляли различные клинически

значимые концентрации ПЦ. На Рис. 17(а) представлены спектры для исследованных концентраций, а также ГКР спектр мокроты (без аналита). Несмотря на некоторый фон от матрицы, уже для $6,25 \cdot 10^{-6}$ М (что является самой низкой ожидаемой концентрацией диапазона для пациентов с муковисцидозом) проявляются четкие пики на 593 см^{-1} , 676 см^{-1} , 1353 см^{-1} , 1600 см^{-1} и 1615 см^{-1} , которые являются характерными для ПЦ. С увеличением концентрации пики становятся еще более заметными. На Рис.17(б) представлена зависимость интегральной площади пика на 1353 см^{-1} от концентрации ПЦ (см вставку к рисунку для лучшей визуализации). Из полученного графика видно, что детектирование ПЦ с использованием подложки $\text{Ag}^* \text{Au}^* / \text{КНН}$ ПЦ возможно вплоть до концентрации $6,25 \cdot 10^{-6}$ М в искусственной мокроте. Расчет предела детектирования ПЦ по формуле $LOD = \frac{3\sigma}{b}$, где σ - стандартное отклонение, b – коэффициент наклона прямой показал, что в искусственной мокроте с использованием $\text{Ag}^* \text{Au}^* / \text{КНН}$ он составляет $15 \cdot 10^{-6}$ М. Следует отметить, что хотя в литературе можно найти более низкие значения предела обнаружения ПЦ на основе ГКР, это первое исследование, в котором сообщается о прямом безметочном его обнаружении в комплексной матрице искусственной мокроты без сложных этапов подготовки образцов [A2]. На основании представленных результатов можно сделать вывод о перспективности использования разработанных ГКР-активных подложек в качестве высокочувствительных сенсоров для ГКР-диагностики биомолекул в сложных матрицах.

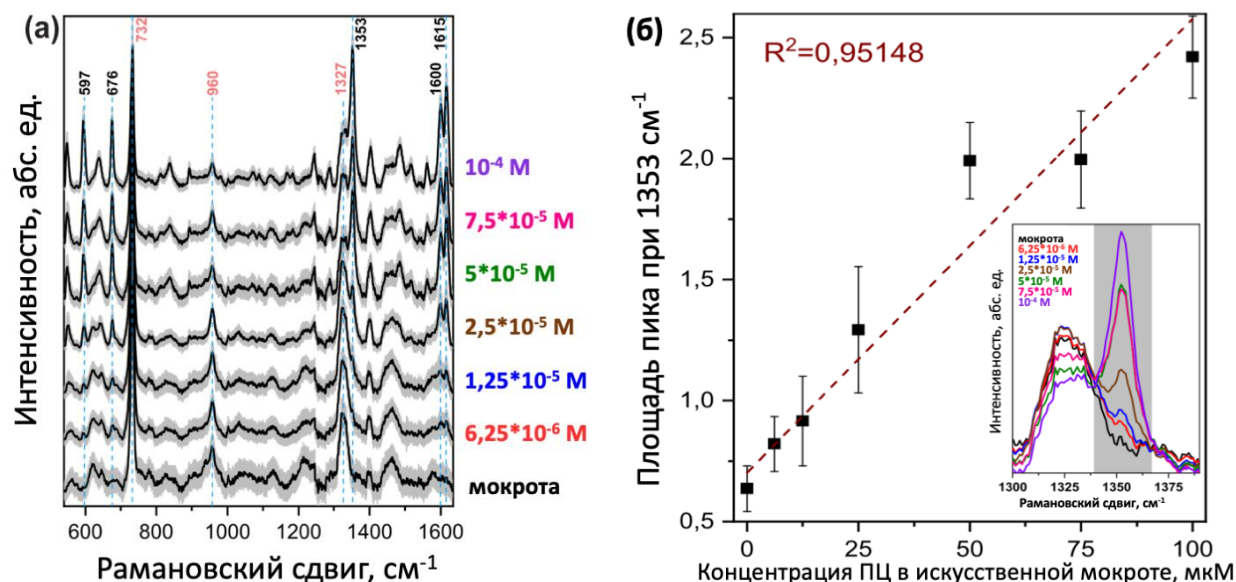


Рисунок 17. (а) ГКР спектры искусственной мокроты с добавлением ПЦ различных концентраций. (б) Площадь пика полосы при 1353 см^{-1} (на вставке) в зависимости от исследуемой концентрации ПЦ.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения функциональных композитных наноструктур на основе матрицы из пористого кремния с регулируемым размером пор и воспроизводимого декорирования поверхности пленок пористого кремния наночастицами золота. Показано, что наночастицы золота покрывают поверхность пористого кремния, образуя торы, диаметр которых контролируется размером пор пористого кремния. Исследовано усиление сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) малых молекул, адсорбированных на композитных наноструктурах. Показано, что наибольшая ГКР-активность наблюдается у образцов с размером мезопор 20 ± 5 нм;
2. Разработана методика получения функциональных композитных подложек на основе золотых дендритоподобных наноструктур, восстановленных в порах диоксида кремния. Показано, что золотые дендритные наноструктуры имеют диаметр преимущественно 500 нм и сложную морфологию. Показано эффективное усиление сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) малых молекул, адсорбированных на указанных композитных наноструктурах.
3. Разработана методика получения функциональных композитных наноструктур на основе кремниевых нанонитей и воспроизводимого декорирования поверхности наночастицами серебра и золота. Исследовано усиление сигнала гигантского комбинационного рассеяния малых молекул, адсорбированных на композитных наноструктурах. Обнаружено, что наибольшая ГКР-активность наблюдается у нанокompозитов кремниевых нанонитей с наночастицами серебра у основания нитей и с биметаллическими наночастицами серебра и золота на поверхности кремниевых нанонитей;
4. Разработан способ количественного обнаружения молекул пиоцианина в многокомпонентной матрице искусственной мокроты методом спектроскопии ГКР с использованием функциональных нанокompозитов кремниевых нанонитей с наночастицами серебра у основания нитей и с биметаллическими наночастицами серебра и золота на поверхности кремниевых нанонитей. Продемонстрирована возможность высокочувствительного количественного обнаружения пиоцианина в сложной биологической матрице мокроты. Полученные результаты позволяют использовать разработанные сенсоры при диагностике заражения синегнойной палочкой.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] **Agafilushkina S. N.**, Žukovskaja O., Dyakov S. A., Weber K., Sivakov V., Popp J., Cialla-May D., Osminkina L. A. Raman signal enhancement tunable by gold-covered porous silicon films with different morphology //Sensors. – 2020. – Т. 20. – №. 19. – С. 5634. Импакт-фактор WoS 3.576. (Вклад 0.7)

[A2] Žukovskaja O., **Agafilushkina S. N.**, Sivakov V., Weber K., Cialla-May D., Osminkina L.A., Popp J. Rapid detection of the bacterial biomarker pyocyanin in artificial sputum using a SERS-active silicon nanowire matrix covered by bimetallic noble metal nanoparticles //Talanta. – 2019. – Т. 202. – С. 171-177. Импакт-фактор WoS 6.057. (Вклад 0.4)

[A3] Osminkina L. A., Žukovskaja O., **Agafilushkina S. N.**, Kaniukov E., Stranik O., Gonchar K. A., Yakimchuk D., Bundyukova V., Chermoshentsev D. A., Dyakov S. A., Gippius N. A., Weber K., Popp J., Cialla-May D., Sivakov V. Gold nanoflowers grown in a porous Si/SiO₂ matrix: The fabrication process and plasmonic properties //Applied Surface Science. – 2020. – Т. 507. – С. 144989. Импакт-фактор WoS 6.707. (Вклад 0.3)

Тезисы докладов конференций:

[A4] **Agafilushkina S. N.**, Žukovskaja O., Kozlov N.K., Dyakov S. A., Kaniukov E., Weber K., Sivakov V., Osminkina L. A. Surface-enhanced raman scattering on gold-coated porous silicon // Доклад на международной научной конференции «Porous Semiconductors - Science and Technology 2018» (PSST 2018), Ла Гранд Мотт, Франция, 11-16 марта 2018.

[A5] **Агафилушкина С. Н.**, Žukovskaja O., Козлов Н.К., Гончар К.А., Божьев И.В., Осминкина Л.А. Высококчувствительные кремниевые композитные SERS подложки Au/PSi, Au@Ag/PSi для применения в биосенсорике // Сборник тезисов докладов всероссийской научной конференции «Ломоносовские чтения-2018» (Москва, Россия, 16-25 апреля 2019), тезисы С. 53-56.

[A6] **Агафилушкина С. Н.**, Осминкина Л.А. Высококчувствительные кремниевые композитные SERS подложки Au/PSi, Au@Ag/PSi для применения в биосенсорике // Сборник тезисов докладов всероссийской научной конференции «Ломоносовские чтения-2019» (Москва, Россия, 15-25 апреля 2019), тезисы С. 80-83.

[A7] **Agafilushkina S. N.**, Žukovskaja O., Kudryavtsev A.A, Cialla-May D., Weber K., Popp J., Sivakov V., Osminkina L. A. Surface-enhanced raman scattering on gold nanoparticles / porous silicon for biosensor applications // Доклад на международной научной конференции по новым методам

раковой тераностике «4th International Conference Current Trends of Cancer Theranostics» (СТСТ-2018), Литва, 1-5 июля 2018.

[A8] Žukovskaja O., Jahn I.J., **Agafilushkina S. N.**, Osminkina L. A., Weber K., Cialla-May D., Popp J. SERS based detection of Pseudomonas aeruginosa metabolite pyocyanin in water and respiratory tract body fluids // Доклад на международной научной конференции по рамановской спектроскопии «26th International Conference on Raman Spectroscopy» (ICORS 2018), Чеджу, Республика Корея, 26-31 августа 2018.

[A9] **Агафилушкина С. Н.**, Осминкина Л.А. Применение наноструктурированных кремниевых материалов в биосенсорах // Доклад на всероссийской VII научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва, Россия, 17-19 апреля 2019.

[A10] **Agafilushkina S. N.**, Žukovskaja O., Weber K., Sivakov V., Cialla-May D., Popp J., Osminkina L. A. Silicon nanowires covered by bimetallic noble metal nanoparticles for SERS detection of the bacterial biomarker Pyocyanin // Доклад на весенней встрече (международная научная конференция) европейского общества исследования материалов «European Materials Research Society» (E-MRS Spring Meeting 2019), Ницца, Франция, 27-31 мая 2019.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я выражаю глубокую признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Осминкиной Л.А. за помощь в научно-исследовательской деятельности и аспирантской жизни, а также за предоставленную возможность выполнения данной работы, внимание, обсуждение результатов и всестороннюю поддержку. Я также благодарна: Žukovskaja O. из Института фотонных технологий Лейбница г.Йена (Германия) за помощь в проведении исследований подложек методом ГКР и коллегам Žukovskaja O., Weber K., Popp J., Cialla-May D., Sivakov V. за участие в активном обсуждении и анализе полученных результатов; Божьеву И.В. из МГУ имени М.В. Ломоносова Физический факультет г.Москва (Россия) и Sivakov V. Институт фотонных технологий Лейбница г.Йена (Германия) за помощь в характеристике образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии; Дьякову С.А. из Сколковского института науки и технологий г.Москва за помощь в проведении численного моделирования; Капииков Е. из НПЦ НАН Беларуси по материаловедению г.Минск (Беларусь) за получение подложек методом БТИ. Искреннюю благодарность выражаю сотрудникам кафедры физики низких температур и сверхпроводимости и преподавателям физического факультета за ценные знания, полученные в ходе обучения в МГУ. Отдельно хочу поблагодарить всех своих родных и близких, в особенности родителей Шевченко Н.Т., Шевченко Е.И., и своего супруга Агафилушкина Е.О., которые всегда верили в меня и поддерживали на этом нелегком пути.