

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук

Отделение твердотельной электроники  
Лаборатория мощных полупроводниковых приборов

**Ермина Анна Андреевна**

**Структурные и оптические свойства функционального композита  
на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Научный доклад

Санкт-Петербург — 2025

Научный руководитель:

**Жарова Ю.А.**

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории мощных полупроводниковых приборов

Рецензенты:

**Осминкина Л.А.**

кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории физических методов биосенсорики и нанотераностики  
(Физический факультет)  
МГУ имени М.В. Ломоносова

**Берковиц В.Л.**

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
руководитель лаборатории оптики поверхности  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** Сочетание наноплазмоники с полупроводниковой технологией позволяет создавать уникальные электрооптические функциональные структуры, которые не только обладают свойствами обоих компонентов, но и обещают продемонстрировать новые свойства, которых было бы трудно достичь, используя каждый компонент по отдельности. Серебро популярно для использования в приложениях и исследованиях, так как оно имеет большие сечения поглощения и рассеяния света, высокую концентрацию электронов, и можно настраивать резонансную длину волны — локализованный плазмонный резонанс, изменяя форму, размер и окружающую среду. Разработка функциональных структур на базе такого высокотехнологичного материала, как монокристаллический кремний — задача актуальная и интересная, которая открывает большие перспективы для развития передовых наноразмерных плазмонных структур на чипе, отвечая всеобщим тенденциям миниатюризации современных устройств. Кремниевая подложка с внедренными (или эндотаксиальными (англ. endotaxial)) в приповерхностный слой наночастицами серебра контролируемой формы является многообещающим технологическим решением для применения в областях нелинейной оптики, тонкопленочной фотовольтаики и сенсорики, работающей на механизме гигантского комбинационного рассеяния света. Актуальной остается задача разработки доступной технологии без применения дорогостоящих методик, требующих, например, сверхвысокий вакуум или электронную литографию, изготовления функциональных структур на основе монокристаллического кремния с внедренными наночастицами серебра контролируемой формы, а также тщательного исследования структурных и оптических характеристик.

В связи с чем цель работы заключается в создании, изучении структуры и оптических свойств функционального композита на основе монокристаллического кремния и разупорядоченных наночастиц серебра, синтезированных иммерсионным методом гальванического вытеснения с последующим термическим отжигом. Полученные композитные структуры демонстрируют локализованные плазмонные резонансы в диапазоне от видимой спектральной области до ближней инфракрасной зоны, что делает их перспективными для усиления сигналов комбинационного рассеяния света.

**Научные задачи,** которые необходимо решить для достижения поставленной цели:

1. Экспериментально исследовать морфологию и структуру композита в зависимости от параметров синтеза и термической обработки.
2. Экспериментально исследовать оптические свойства композитных структур, в частности, определить положения локализованных плазмонных резонансов.
3. Смоделировать и численно определить положения локализованных плазмонных резонансов в зависимости от геометрии структуры.
4. Исследовать практическое применение композитных структур в качестве подложек, работающих на механизме гигантского комбинационного рассеяния света.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Отжиг в атмосфере водяного пара при температуре 1000 — 1100 °С приводит к внедрению наночастиц серебра в приповерхностный слой монокристаллического кремния за счет одновременных процессов окисления кремния и диффузии атомов кремния через сплав Ag/Si, степень внедрения которых зависит от времени термообработки.

2. Формы внедренных наночастиц серебра и микро/наномасштабных ямок травления зависят от кристаллографической ориентации монокристаллического кремния. Размеры и фактор заполнения контролируются исходными параметрами синтеза.
3. Численное описание оптических свойств с использованием формализма квазинормальных мод позволяют проанализировать отдельный вклад каждой фундаментальной моды в возбуждении локализованного плазмонного резонанса, а также прогнозировать и проектировать структуры с заданным положением плазмонного резонанса.
4. Полученные структуры перспективны для практического применения в качестве подложек, работающих на механизме гигантского комбинационного рассеяния света.

### **Научная новизна:**

1. Разработан эффективный метод внедрения наночастиц серебра в приповерхностный слой монокристаллического кремния, позволяющий легко регулировать форму частиц, их размер и поверхностный фактор заполнения.
2. Предложен эффективный способ формирования микро/наномасштабных ямок травления в приповерхностном слое монокристаллического кремния без использования методов литографии, обеспечивающий простое управление формой, размером и поверхностным фактором заполнения.
3. Впервые проведено численное моделирование и описание мод локализованных плазмонных резонансов разработанных композитных структур с использованием формализма квазинормальных мод.
4. Продемонстрирована возможность использования разработанных композитных структур для детектирования молекул синтетических

органических красителей методом гигантского комбинационного рассеяния света.

**Методы исследования.** В рамках диссертационной работы проводились исследования морфологии композитных структур методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопий. Структурные характеристики изучались методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Оптические свойства исследовались методами спектральной эллипсометрии (СЭ), спектроскопией отражения в ультрафиолетовом-видимом-ближнем инфракрасном диапазоне, спектроскопией темного поля, спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС). Численное моделирование проводилось методом конечных разностей во временной области, реализованного в коммерческом пакете Ansys Lumerical, и методом конечных элементов, реализованного в коммерческом пакете COMSOL Multiphysics.

**Теоретическая значимость** состоит в исследовании мод локализованных плазмонных резонансов разработанных композитных структур.

**Практическая значимость** заключена в разработке доступной и воспроизводимой методики изготовления композитных структур, характеризующихся заданным положением локализованных плазмонных резонансов в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах, что обеспечивает значительное усиление сигнала комбинационного рассеяния света.

**Аппробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на 15 всероссийских и международных научных конференциях: Международная конференция «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург,

Россия, 2018); 22-я международная конференция Физика А.СПб (Санкт-Петербург, Россия, 2019); Международная конференция «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, Россия, 2019); IX конгресс молодых ученых (КМУ 2020) (Санкт-Петербург, Россия, 2020); 19th international conference laser optics ICLO (Санкт-Петербург, Россия, 2020); 5th international conference on applied surface science (Пальма, Майорка, Испания, 2022); Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2023» (Зеленогорск, Россия, 2023); XXVII международный симпозиум «Нанопластика и нанопластика» (Нижний Новгород, Россия, 2023); Metanano summer school on nanophotonics and advanced materials (Циндао, КНР, 2023); Всероссийская научная конференция с международным участием «Невская фотоника–2023» (Санкт-Петербург, Россия, 2023); 2nd international congress and expo on optics, photonics and lasers (Ницца, Франция, 2024); XV конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний-2024) (Республика Бурятия, п. Сухая, Россия, 2024); Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2025» (Зеленогорск, Россия, 2025); XXIX международный симпозиум «Нанопластика и нанопластика» (Нижний Новгород, Россия, 2025); Materials Today Conference 2025 (Сиджес, Испания, 2025).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы изложены в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus – Applied Surface Science (импакт-фактор WoS 6.3), Materials Science in Semiconductor Processing (импакт-фактор WoS 4.2), Optical Materials (импакт-фактор WoS 3.8), Physica Status Solidi A (импакт-фактор WoS 1.8), Semiconductors (импакт-фактор WoS 0.6), Optics and

Spectroscopy (импакт-фактор WoS 0.8), а также в 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад автора.** Все представленные результаты получены самим автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора заключается в разработке методик и протоколов постановки экспериментов изготовления образцов; в обработке и анализе результатов исследований; в подготовке публикаций, тезисов к конференциям и их представлении. Непосредственное участие автора заключается в экспериментальных исследованиях структурных и оптических характеристик, а также в моделировании и ряде численных расчетов оптических свойств разработанных композитных структур.

**Достоверность** результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа, сходимостью экспериментальных результатов с численными расчетами, полной воспроизводимостью, а также отсутствием противоречий результатам, полученным другими исследователями.

**Связь работы с научными программами.** Работа выполнена в рамках проекта РНФ 24-22-00334 и госзадания FFUG-2024-0017.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности** Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.8 физика конденсированного состояния.

## Основное содержание работы

Во **введении** описывается область исследований, раскрывается актуальность работы, ставятся цель и задачи. Формулируются положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость. Указываются используемые методы исследования, степень достоверности результатов, апробация, количество публикаций по материалам работы, а также структура диссертации.

**Первая глава** посвящена литературному обзору. В данной главе обобщается экскурс в наноплазмонику, рассматриваются методы синтеза металлических пленок/наночастиц, а также их внедрения в полупроводниковую подложку. Более подробно описаны метод гальванического вытеснения и процесс отжига. Освещаются области применения наночастиц благородных металлов, акцент сделан на гигантском комбинационном рассеянии света. Отдельно рассматривается применение наночастиц благородных металлов, внедренных в полупроводниковую подложку.

Во **второй главе** перечислены методики, материалы и реагенты, использованные в работе, а также описаны технология эксперимента и получаемые структуры.

В работе были созданы и исследованы следующие типы композитных структур:

1. Островковые пленки Ag на c-Si подложке, синтезируемые иммерсионным методом гальванического вытеснения, которые являются исходной базой для изготовления композитных структур, представленных ниже. Результаты опубликованы в статьях [1–7] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [1–15].

2. Внедренные НЧА<sub>g</sub> в приповерхностный слой *c*-Si контролируемой формы, получаемые методом высокотемпературной обработки в атмосфере Н<sub>2</sub>O структуры (1). Результаты опубликованы в статьях [3,4,7] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [6–9,11–15].

### Островковые пленки Ag на *c*-Si подложке

Островковые пленки Ag на *c*-Si подложке были получены иммерсионным методом гальванического вытеснения. Схема процесса продемонстрирована на рисунке 1. В качестве подложек использовались коммерческие пластины *c*-Si, легированные бором (р-тип), с удельным сопротивлением  $\rho = 1 - 10 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$  и кристаллографической ориентацией (100), (110) и (111). Пластины *c*-Si подвергались жидкостной химической отмывке на базе, разработанной компанией RCA (англ. Radio Corporation of America), для удаления как органических, так и ионных загрязнений. Затем образец погружался в водный раствор на основе 0.02 моль/л AgNO<sub>3</sub> и 5 моль/л HF с объемным соотношением от 1:1 до 1:10 в течение 30 с для осаждения Ag. Таким образом, исследовались наноструктуры Ag разной морфологии.

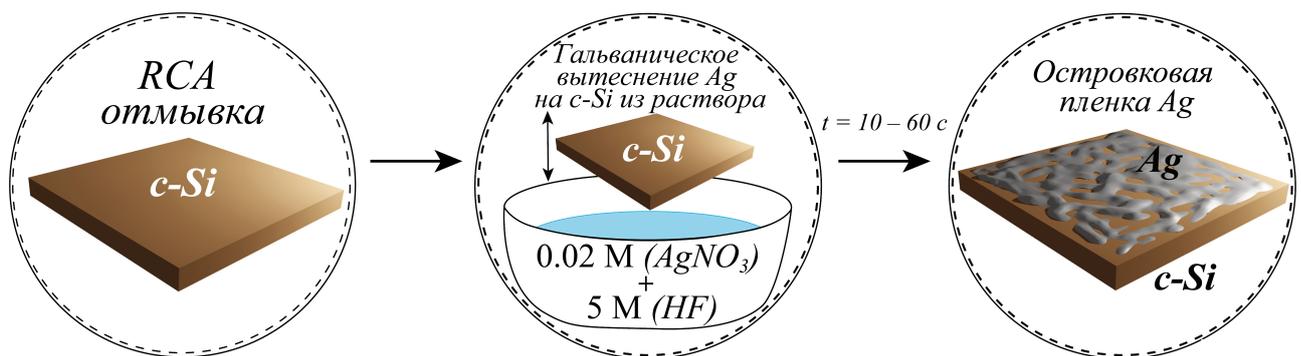


Рисунок 1 — Схема процесса изготовления структуры на основе островковых пленок Ag на *c*-Si подложке.

### Внедренные НЧА<sub>g</sub> в приповерхностный слой *c*-Si

НЧАg контролируемой формы, внедренные в приповерхностный слой c-Si, были получены путем высокотемпературной обработки ( $1000 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в атмосфере водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) островковой пленки Ag. Схема процесса продемонстрирована на рисунке 2. Время термообработки варьировалось от 5 до 240 мин.

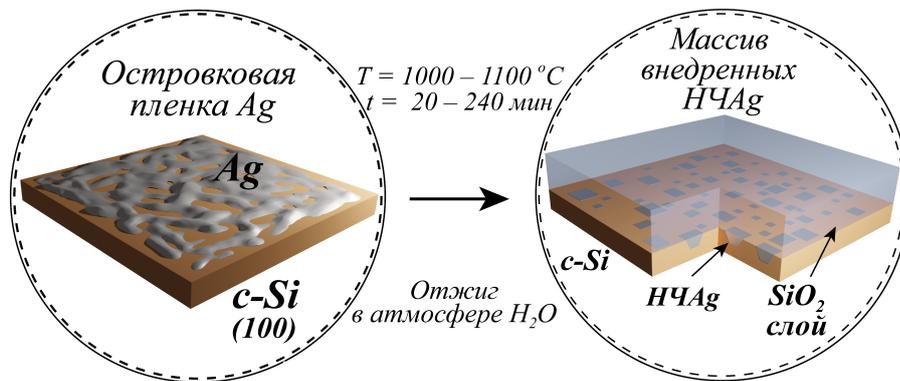


Рисунок 2 — Схема процесса изготовления композитной структуры на основе контролируемой формы внедренных НЧАg в приповерхностный слой c-Si.

В третьей главе приведены экспериментальные исследования морфологии и структуры разработанных образцов.

### Островковые пленки Ag на c-Si подложке

На рисунке 3(а) представлены РЭМ-изображения (вид сверху) островковых пленок Ag на c-Si подложке в зависимости от объемного соотношения раствора. Видно, что с уменьшением концентрации  $\text{AgNO}_3$  в растворе происходит трансформация кластеров Ag с нерегулярной структурой (с порогом перколяции) в отдельные НЧАg, форма которых близка к сферической. На рисунке 3(б,в) приведен статистический анализ морфологии в зависимости от концентрации раствора и времени осаждения. РСА подтвердил, что осажденное Ag методом гальванического вытеснения из раствора, представляет собой Ag с гранцентрированной кубической кристаллической структурой.

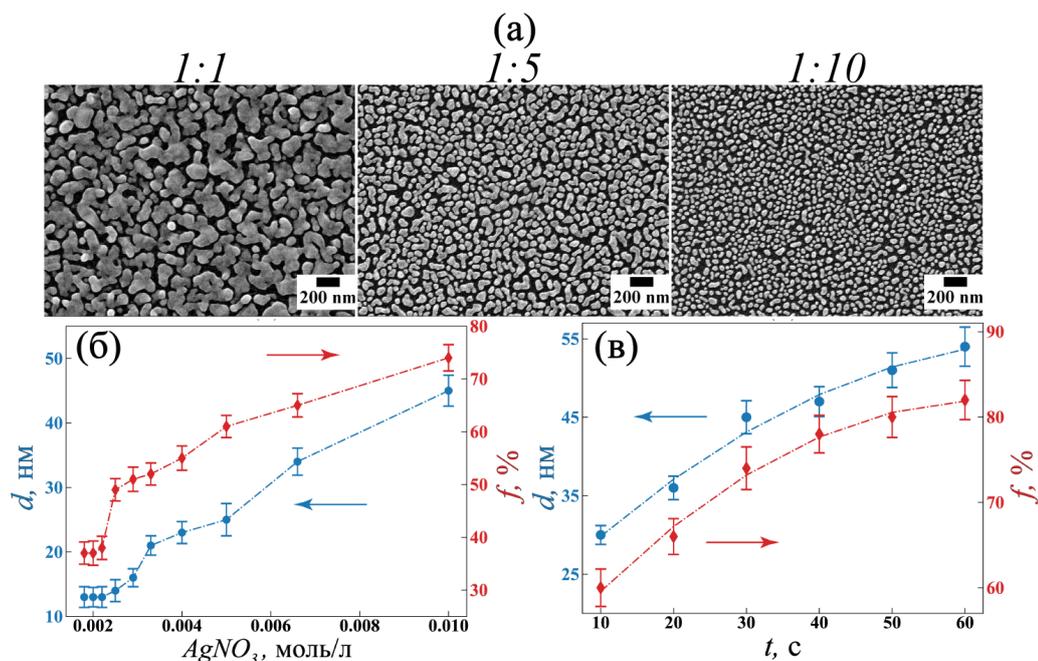


Рисунок 3 — (а) РЭМ-изображения (вид сверху) островковых пленок Ag на c-Si в зависимости от объемного соотношения компонент водного раствора  $AgNO_3$  и HF. Морфологические характеристики: толщина  $d$  (синий цвет) и фактор заполнения  $f$  (красный цвет) в зависимости от (б) концентрации  $AgNO_3$  в растворе при  $t = 30$  с; (в) времени осаждения при фиксированной концентрации  $AgNO_3$  равной 0.01 моль/л.

Было установлено влияние времени высокотемпературного отжига на степень внедрения Ag (1:1) в приповерхностный слой c-Si с кристаллографической ориентацией (100). На рисунке 4 представлены РЭМ-изображения образцов при отжиге от 5 до 180 мин.

Был предложен механизм внедрения НЧАg в c-Si (Рисунок 5), так, при взаимодействии Ag с c-Si в процессе высокотемпературного отжига одновременно протекают три процесса: (1) диффузия атомов Si через расплавленную каплю Ag с последующим образованием  $SiO_2$  на поверхности капли Ag; (2) внедрение НЧАg в приповерхностный слой пластины c-Si за счет диффузии атомов Si и расхода их на образование  $SiO_2$ ; (3) окисление c-Si по внешней границе капли Ag и c-Si. ЭДС-анализ композитной структуры  $SiO_2/Ag/c-Si$  при 5, 30 и 180 мин высокотемпературного отжига (Рисунок 4) подтверждает процесс внедрения Ag за счет окисления кремния.

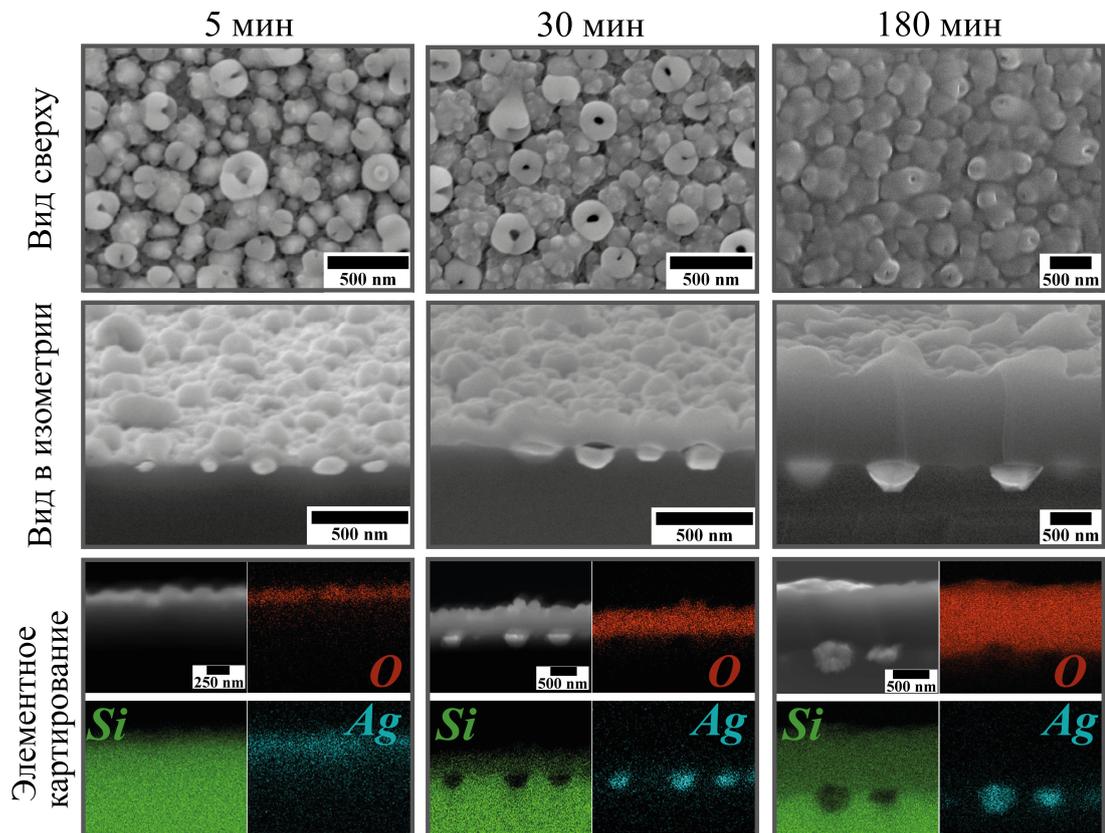


Рисунок 4 — РЭМ-изображения (вид сверху и в изометрии)  $c$ -Si (100) с внедренными НЧА<sub>g</sub>, покрытыми слоем SiO<sub>2</sub>, после отжига в течение 5, 30 и 180 мин. Элементное картирование методом ЭДС — нижний ряд.

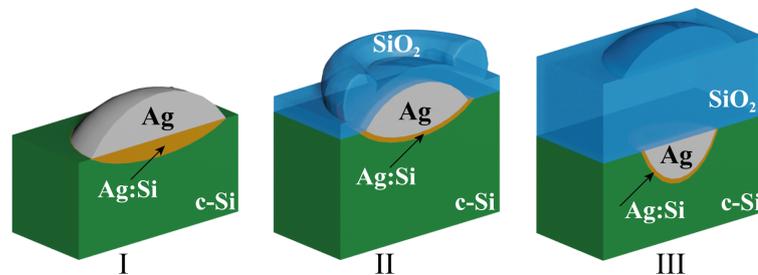


Рисунок 5 — Схема стадий процесса внедрения НЧА<sub>g</sub>  $c$ -Si при высокотемпературном отжиге.

Было проведено исследование формы внедренных НЧА<sub>g</sub> в зависимости от кристаллографической ориентации  $c$ -Si, для этого с исследуемых образцов после термической обработки в течение 180 мин были растворены слои SiO<sub>2</sub> в водном растворе HF (Рисунок 6). Так, для  $c$ -Si (100) (Рисунок 6(а, г)) формируются НЧА<sub>g</sub> в виде пирамид, с основанием в плоскости подложки, края которого располагаются вдоль направлений  $[011]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ; для  $c$ -Si

(110) (Рисунок 6(б, д)) — «лодки», с шестиугольным в плоскости подложки, края длинных сторон вытянутые вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}10]$ ; для c-Si (111) (Рисунок 6(в, е)) — усеченные тетраэдры с треугольным основанием в плоскости подложки, края сторон вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}01]$ .

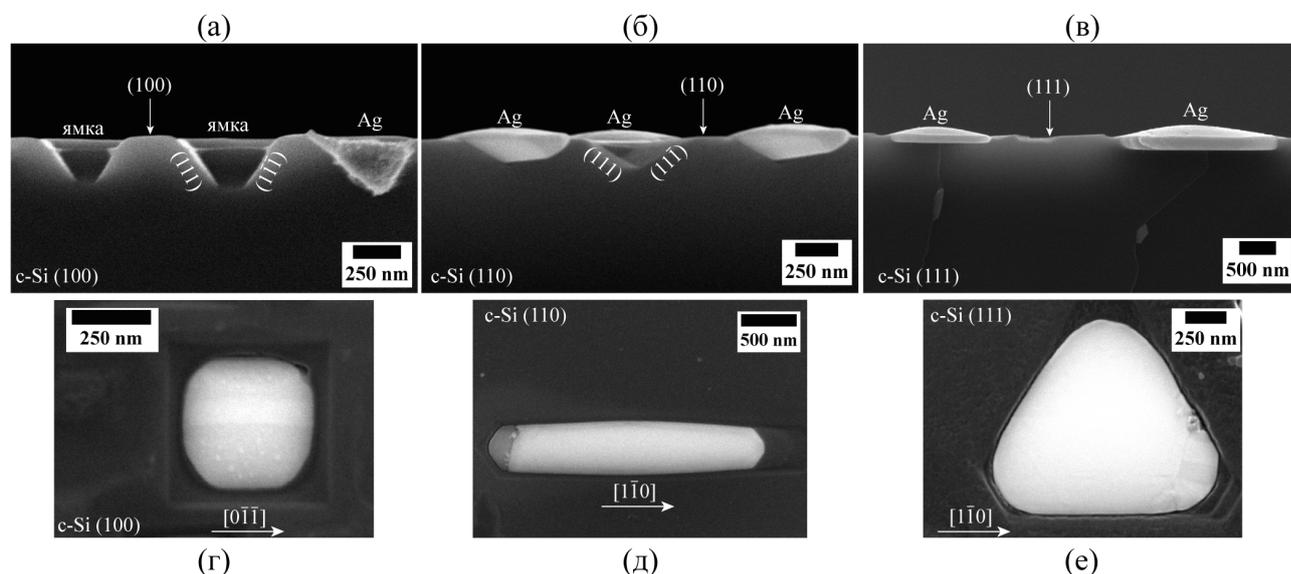


Рисунок 6 — РЭМ-изображения поперечного сечения внедренных НЧА<sub>g</sub> (1:1) в c-Si (а) (100), (б) (110), (в) (111) и вида сверху (г) (100), (д) (110), (е) (111) после отжига в течение 3 ч с остыванием в печи.

Статистика морфологических характеристик в зависимости от исходного количества Ag представлена на рисунке 7. РСА подтвердил, что внедренные НЧА<sub>g</sub>, полученные после отжига, представляют собой Ag с гранецентрированной кубической кристаллической структурой. Ag преимущественно имеет кристаллографическую ориентацию в соответствии с кристаллографической ориентацией пластины c-Si.

В четвертой главе приведены численные исследования оптических характеристик внедренных НЧА<sub>g</sub> в приповерхностный слой c-Si.

Наночастицы (или нанорезонаторы) представляют собой открытые системы, часто состоящие из поглощающих материалов, описываемые неэрмитовыми операторами. Их собственные моды называются квазинормальными модами (КНМ). Нахождение собственных мод НЧ с дисперсионной зависимостью является нетривиальной задачей. КНМ использовались для расчета

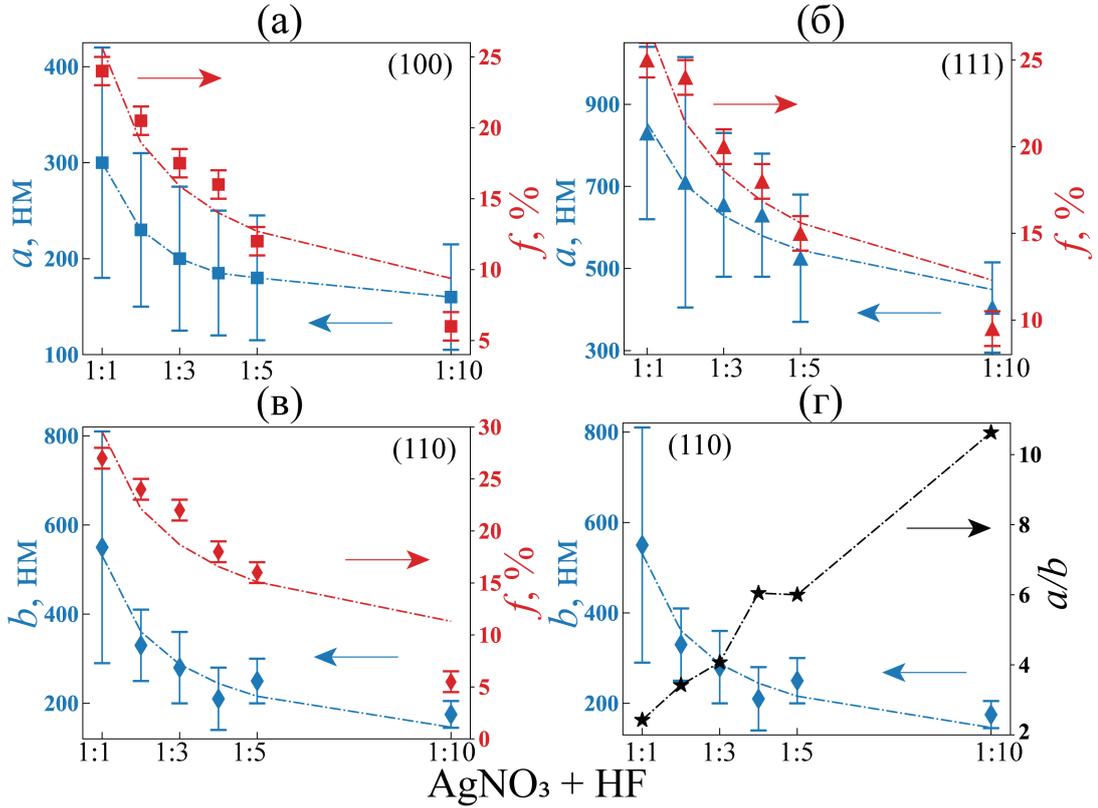


Рисунок 7 — Морфологические характеристики внедренных НЧАg в c-Si: (а) (100), (б) (111), (в) и (г) (110) в зависимости от объемного соотношения раствора  $\text{AgNO}_3 + \text{HF}$ ; где  $a$  — размер НЧАg,  $b$  — размер короткой стороны НЧ (110) (синие цвета),  $f$  (красный цвет) — поверхностный фактор заполнения,  $a/b$  — аспектное отношение длинной стороны НЧ к короткой (черный цвет).

собственных значений НЧАg разной формы с дисперсией диэлектрической проницаемости и получения отклика от каждого резонанса. Сечения рассеяния ( $\sigma_{sca}$ ), поглощения ( $\sigma_{abs}$ ) и экстинкции ( $\sigma_{ext}$ ) рассчитывались с использованием теоремы Пойтинга без учета потерь в подложке:

$$\sigma_{sca} = -\frac{\omega}{2P} \int \text{Im} [\Delta \epsilon \mathbf{E}_s^* \cdot (\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b)] d^3r, \quad (1)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\omega}{2P} \int \text{Im} (\epsilon) |\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b|^2 d^3r, \quad (2)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega}{2P} \int \text{Im} [\Delta \epsilon \mathbf{E}_b^* \cdot (\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b)] d^3r, \quad (3)$$

где  $P$  и  $\omega$  — усредненные по времени вектор Пойтинга падающей плоской волны и угловая частота соответственно.

На рисунке 8(а, б) продемонстрированы нормированные карты  $\sigma_{ext}$ ,  $\sigma_{sca}$  и  $\sigma_{abs}$  внедренных НЧАг с формой пирамиды и усеченного тетраэдра в *c*-Si. Размеры НЧАг варьировались от 50 до 250 нм. Широкая полоса, наблюдаемая при размерах 50 нм и более, соответствует дипольной моде ЛПР. Два других более узких резонанса соответствуют квадрупольной и октупольной модам ЛПР.

На рисунке 9(а–в) продемонстрированы нормированные карты  $\sigma_{ext}$  внедренных НЧАг в *c*-Si в форме «лодки» с аспектными отношениями  $a/b = 4, 6, 10$ . Согласно экспериментальным данным размеры короткой стороны ( $b$ ) НЧАг варьировались от 150 до 375 нм.

В **пятой главе** приведены экспериментальные исследования оптических характеристик композитных структур.

Островковые пленки Ag были изучены методом СЭ. В случае, когда оптические свойства отдельных элементов структуры известны и их характерные размеры много меньше длины волны (размер атома  $\ll d < \lambda/10$ ), оптический отклик их ансамбля можно рассчитать в рамках классического подхода, например, теории эффективной среды (англ. Effective Medium Approximation (ЕМА)). Так как образцы неравномерны по высоте, то для наилучшей сходимости расчетных спектров к экспериментальным слой Ag/воздух был разбит на шесть подслоев для всех исследуемых образцов. Распределение фактора заполнения Ag в слое было задано параболическим градиентом. Для аппроксимации экспериментальных спектров, помимо приближения эффективной среды, необходимо вводить дополнительные модели, которые описывают оптические свойства материала. Модель Друде–Лоренца 4, которая описывает поведение свободных электронов в низкочастотной области (до 3.9 эВ) и связанные электроны на частотах выше межзонного перехода. В результате

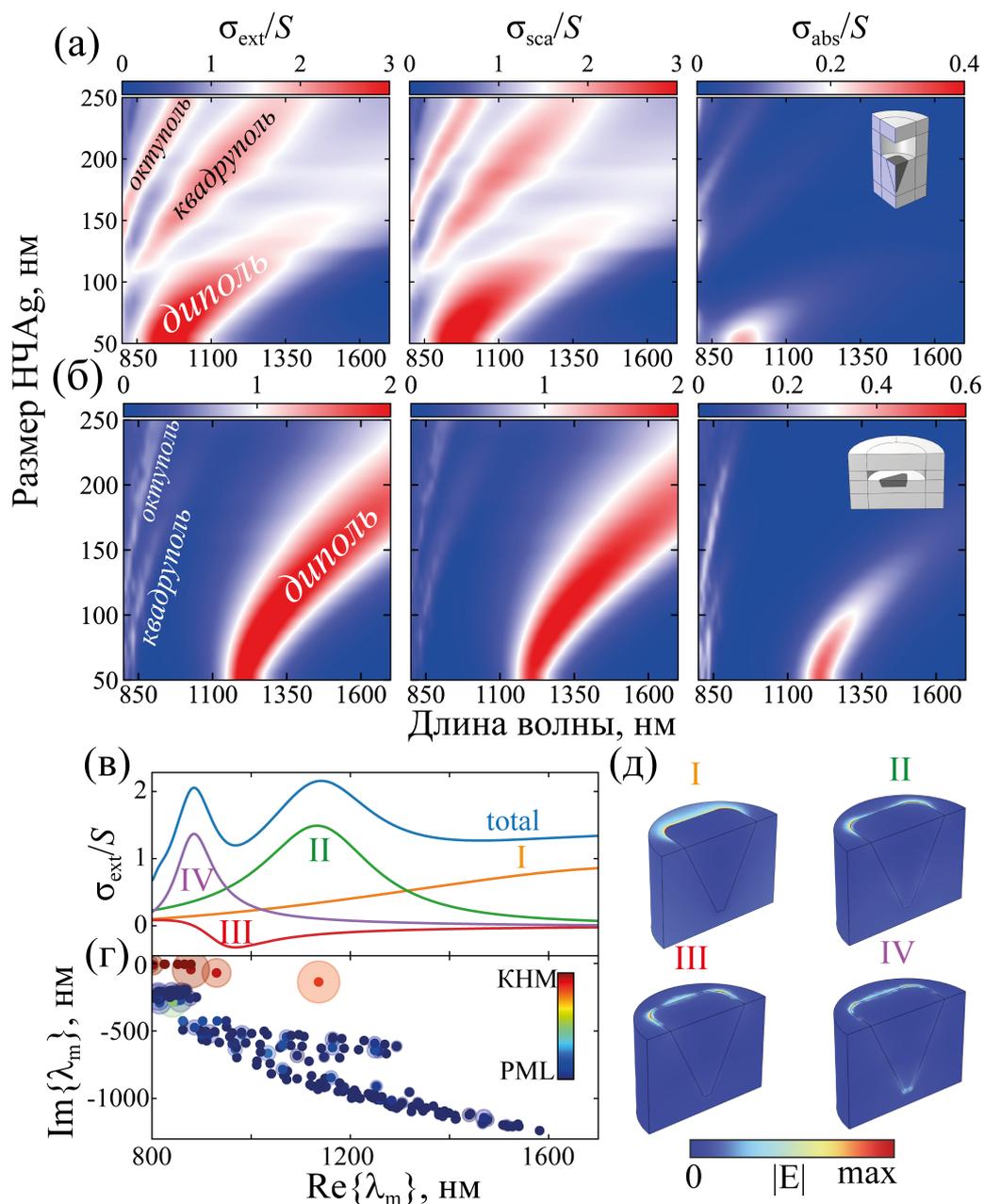


Рисунок 8 — Спектральные нормированные карты  $\sigma_{ext}$ ,  $\sigma_{sca}$ ,  $\sigma_{abs}$  внедренных НЧАг с формой (а) пирамиды, (б) усеченного тетраэдра в с-Si, где модели НЧАг из COMSOL вставлены в  $\sigma_{abs}$ ; (в) спектры  $\sigma_{ext}$  для пирамидальной НЧАг размером 200 нм, где синяя линия — это общий вклад от 200 КНМ + PML мод, а оранжевая (I), зеленая (II), красная (III) и фиолетовая (IV) линии — это отклики фундаментальных мод; (г) собственные значения 200 мод, чем больше радиус прозрачного круга, например, на длине волны 1150 нм, тем больший вклад эта мода вносит в  $\sigma_{ext}$ ; (д) распределение  $|E|$  собственных векторов фундаментальных КНМ из (в).

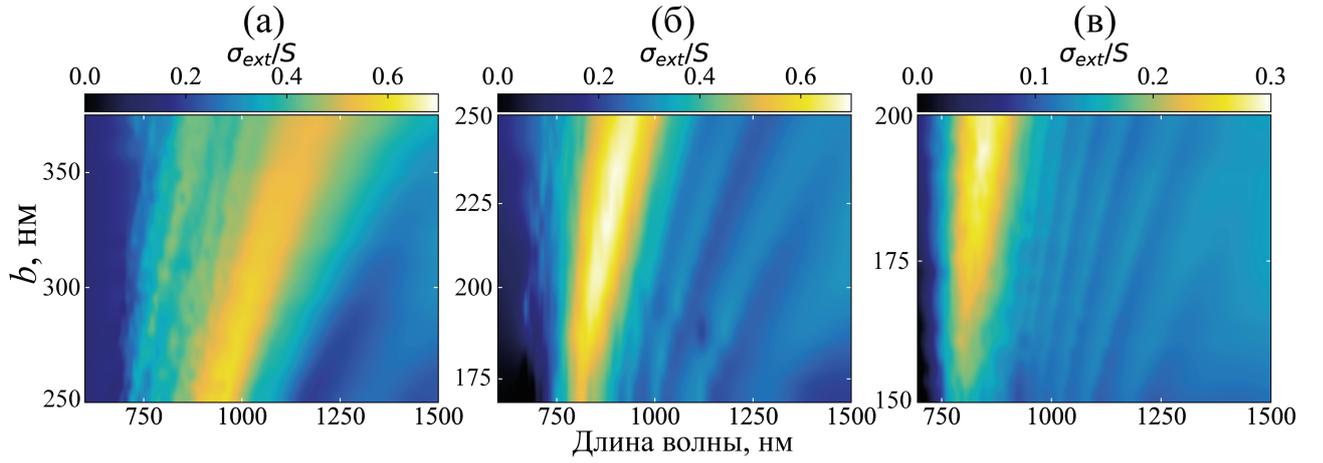


Рисунок 9 — Спектральные нормированные карты  $\sigma_{ext}$  внедренных НЧАг в форме «лодки» с аспектными отношениями  $a/b$  равным (а) 4, (б) 6 и (в) 10.

аппроксимации расчетные (пунктирные линии) и экспериментальные (сплошные линии) спектры имеют достаточно хорошую сходимость (Рисунок 10).

$$\varepsilon_{Д-Л}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\Gamma\omega)} + \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{pj}^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2) - i\Gamma_j\omega}, \quad (4)$$

где  $\omega$ ,  $\omega_p$ ,  $\Gamma$ ,  $\omega_0$ ,  $n$ ,  $j$ ,  $f$  — это частота, плазменная частота Друде, коэффициент затухания, положение осциллятора, количество осцилляторов, номер и амплитуда осциллятора соответственно.

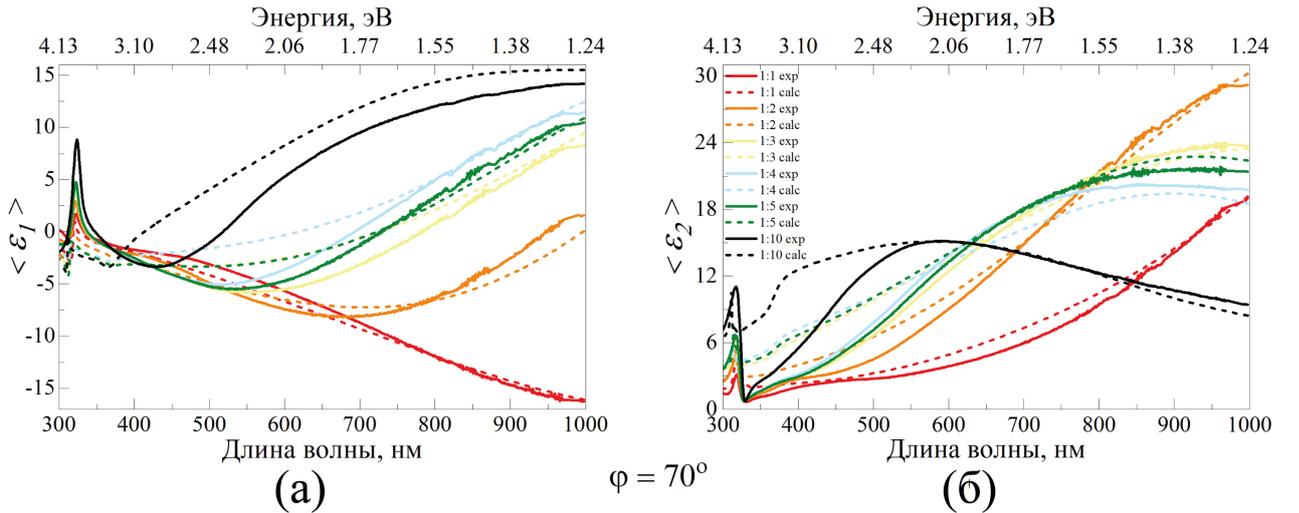


Рисунок 10 — Спектральные зависимости (а) действительной ( $\langle \varepsilon_1 \rangle$ ) и (б) мнимой ( $\langle \varepsilon_2 \rangle$ ) частей псевдодиэлектрической функции ( $\langle \varepsilon \rangle$ ), где сплошные линии — экспериментальные спектры, пунктирные линии — аппроксимированные. Угол падения света  $\varphi = 70^\circ$ .

На рисунке 11 продемонстрированы спектры действительной и мнимой частей псевдодиэлектрических функций внедренными НЧАg в c-Si после 180 мин отжига в зависимости от объемного соотношения исходного раствора для осаждения Ag и кристаллографической ориентации c-Si, РЭМ-изображения которых представлены на рисунке 6. На всех спектрах отчетлива видна критическая точка кремния (КТ1) ( $\sim 290$  нм), а для образцов (1:10) проявляется также КТ2 ( $\sim 366$  нм), которые связаны с межзонными переходами основных энергетических зон кремния. Спектры образцов 1:10, у которых поверхностный фактор заполнения Ag  $< 10$  % (Рисунок 7), близки к спектру c-Si. С увеличением поверхностного фактора заполнения Ag (1:5 — красные линии) наблюдаются ЛПР на длинах волн  $\sim 430$  нм для c-Si (100) и  $\sim 460$  нм для c-Si (111), которые могут быть связаны с проявлением октупольной моды ???. Для объемного соотношения используемого раствора 1:1 (черные линии), где наибольший поверхностный фактор заполнения Ag, и размеры НЧАg значительно больше, наблюдаются ЛПР для подложек c-Si (100) и (111) на длинах волн  $\sim 500$  нм и  $\sim 640$  нм соответственно. Стоит отметить, что при фиксированном объемном соотношении раствора, ЛПР смещены в более длинноволновую спектральную область для НЧАg, внедренных в c-Si (111) из-за больших размеров, по сравнению с НЧАg, внедренных в c-Si (100), что подтверждается численными расчетами ???.

Так как НЧАg, внедренные в c-Si (110), имеют анизотропную форму (Рисунок 6), то для них отдельно рассматривалось поведение спектральной зависимости псевдодиэлектрической функции, т.е. эллипсометрические измерения проводились при двух ориентациях образца относительно плоскости падения света: плоскость падения была (1) параллельна ( $\theta = 0^\circ$ ) и (2) перпендикулярна ( $\theta = 90^\circ$ ) короткой стороне НЧАg (Рисунок 12).

Из рисунка 12 отчетливо прослеживается спектральная зависимость от относительной ориентации НЧАg и плоскости падения света. Для струк-

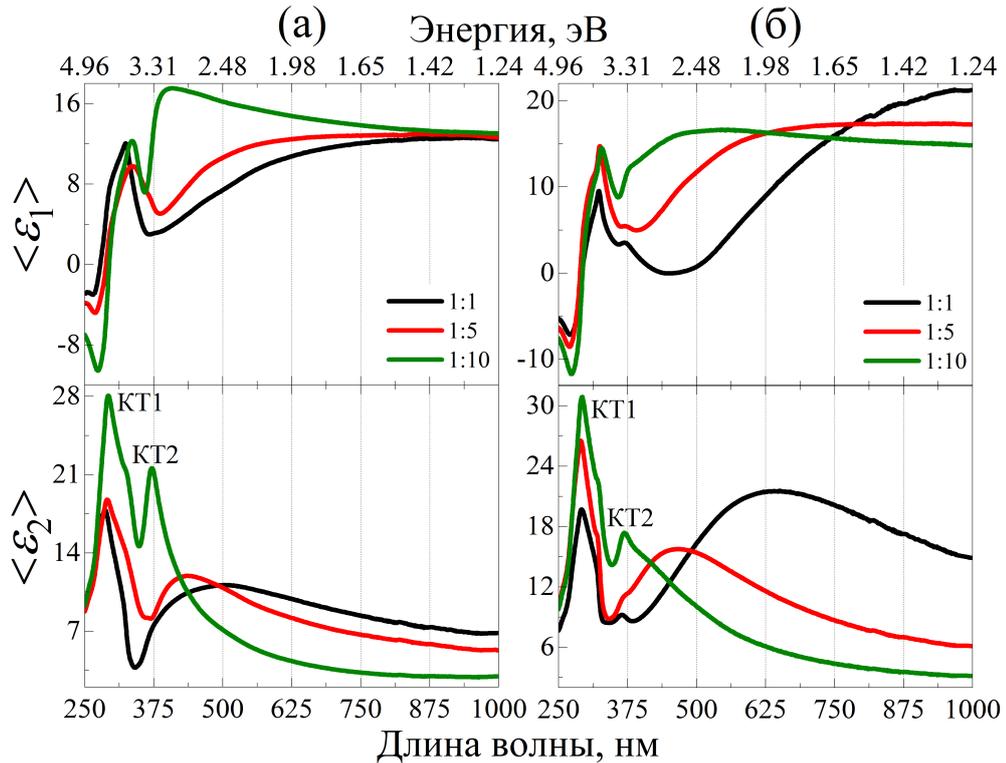


Рисунок 11 — Спектральные зависимости действительной  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и мнимой  $\langle \epsilon_2 \rangle$  частей псевдодиелектрической функции  $\langle \epsilon \rangle$  внедренных НЧА<sub>g</sub> в c-Si: (а) (100) и (б) (111), полученные при различных объемных соотношениях раствора AgNO<sub>3</sub> + HF после 180 мин отжига. Угол падения света  $\varphi = 70^\circ$ .

тур, изготовленных с использованием раствора с объемным соотношением 1:10 (Рисунок 12(в)), как и для НЧА<sub>g</sub>, внедренных в c-Si (100) и (111) (Рисунок 11), спектры близки к спектру c-Si, т.е. отчетливо видны только обе КТ кремния. С увеличением поверхностного фактора заполнения Ag (Рисунок 12(а,б)) ситуация меняется — спектры сильно модифицируются, появляются ЛПР. Также наблюдается четкое различие между спектрами при  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$ .

Для структур, изготовленных с использованием раствора с объемным соотношением 1:5 (Рисунок 12(б)), на длине волны  $\sim 510$  нм обнаружен очень слабый пик, который связан с ЛПР, так как возбуждение происходит вдоль длинной стороны НЧА<sub>g</sub>, средние размеры которой превышают 2 мкм. При ориентации плоскости падения света  $\theta = 0^\circ$  ситуация в спектре совершенно иная. Отчетливо наблюдается ЛПР при  $\sim 380$  нм. Но относительно пика при

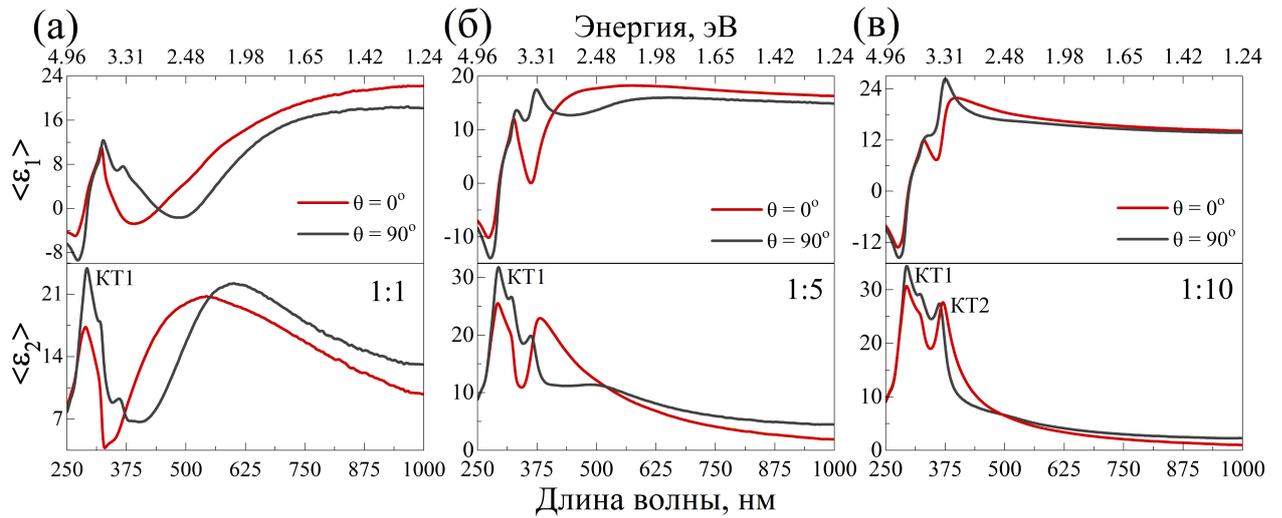


Рисунок 12 — Спектральные зависимости действительной  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и мнимой  $\langle \epsilon_2 \rangle$  частей псевдодиэлектрической функции  $\langle \epsilon \rangle$  внедренных НЧАg в c-Si (110), полученные при различных объемных соотношениях раствора  $\text{AgNO}_3 + \text{HF}$ : (а) 1:1, (б) 1:5 и (в) 1:10, где красные и черные линии — плоскости падения, параллельные и перпендикулярные короткой стороне НЧАg соответственно. Угол падения света  $\varphi = 70^\circ$ .

$\theta = 90^\circ$  он смещен в сторону более коротких длин волн, так как в данной геометрии размер короткой стороны НЧАg существенно меньше (на порядок). Для структур, полученных с использованием объемного соотношения раствора 1:1 (Рисунок 12(а)), возбуждение ЛПП отмечено на длине волны  $\sim 600$  нм при  $\theta = 90^\circ$  и на длине волны  $\sim 530$  нм при  $\theta = 0^\circ$ . Данный сдвиг ЛПП наблюдается для взаимно ортогональных направлений формы внедренной НЧАg в c-Si (110). Таким образом, методом СЭ можно исследовать анизотропное поведение оптических характеристик анизотропных по форме структур.

После изучения оптических (плазмонных) свойств структур было проведено исследование методом КРС с использованием возбуждающего лазера на длине волны 532 нм. Данные структуры тестировались в качестве ГКР подложек. Полосы поглощений красителей бриллиантового зеленого (БЗ) и кристаллического фиолетового (Кф) лежат в области  $\sim 625$  нм и 590 нм соответственно.

На рисунке 13 представлены спектры ГКР от водных растворов БЗ и КФ с концентрациями 10 мкмоль/л и 1 мкмоль/л на с-Si подложках разной ориентации с внедренными НЧА<sub>g</sub>. Капли растворов наносились на образцы с помощью пипетки Пастера и высушивались на воздухе.

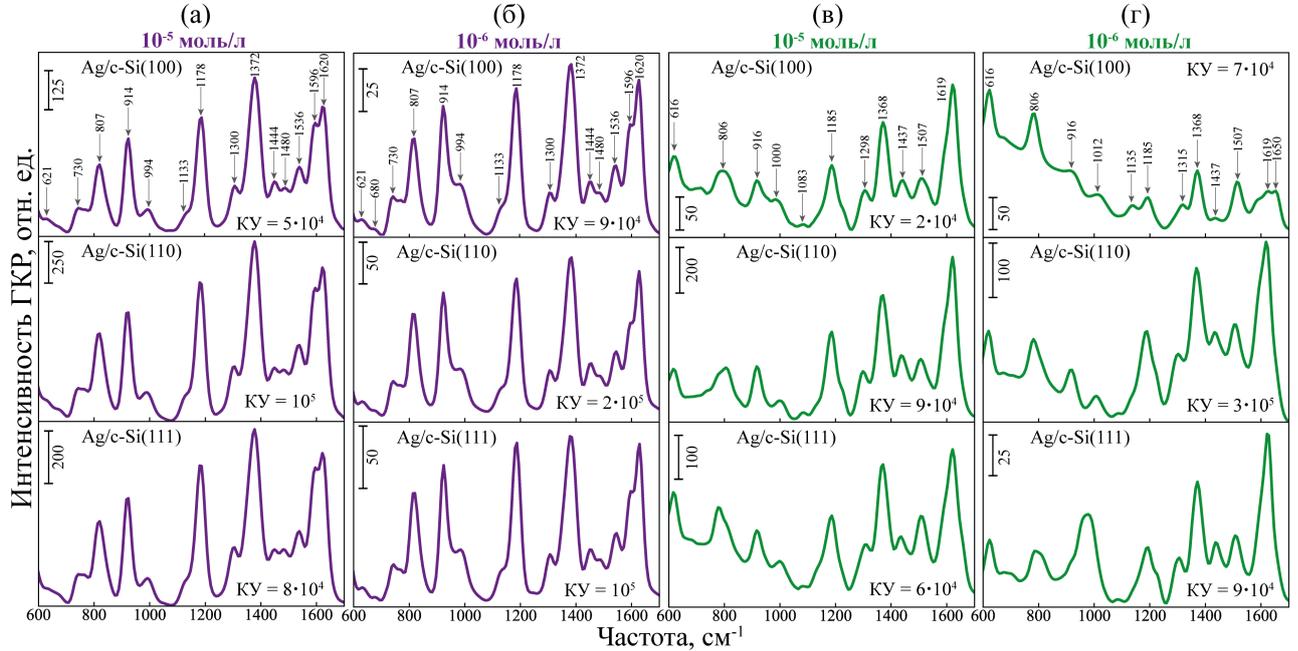


Рисунок 13 — Спектры ГКР от водных растворов КФ с концентрацией (а) 10 мкмоль/л и (б) 1 мкмоль/л, БЗ с концентрацией (в) 10 мкмоль/л и (г) 1 мкмоль/л на исследуемых образцах. Стрелками указаны характерные пики колебаний аналитов.

$$КУ = \frac{I_s}{C_s} \cdot \frac{C_0}{I_0}, \quad (5)$$

где  $I_s$  и  $I_0$  — интенсивности пиков композитных структур и исходной с-Si подложки соответственно;  $C_s$ ,  $C_0$  — концентрации водных растворов КФ и БЗ на композитной структуре и исходной с-Si подложки соответственно. Значения  $C_0$  и  $I_0$  водных растворов КФ и БЗ на с-Si подложке равны  $10^{-3}$  моль/л и 1 отн.ед. соответственно. Средние значения  $I_s$  пика  $1372 \text{ см}^{-1}$  водного раствора КФ на Ag/c-Si(100), Ag/c-Si(110) и Ag/c-Si(111) равны 90, 200 и 100 отн.ед. при концентрации аналита  $C_s$  равной  $10^{-6}$  моль/л. Таким образом, КУ составили  $9 \times 10^4$ ,  $2 \times 10^5$ ,  $1 \times 10^5$  соответственно. Средние значения  $I_s$  пика

$1619 \text{ см}^{-1}$  водного раствора БЗ на Ag/c-Si(100), Ag/c-Si(110) и Ag/c-Si(111) равны 70, 300 и 90 отн.ед. при концентрации аналита  $C_s$  равной  $10^{-6}$  моль/л. Таким образом, КУ составили  $97 \times 10^4$ ,  $3 \times 10^5$ ,  $9 \times 10^4$  соответственно.

В **заклучении** сформулированы основные выводы по работе.

1. Разработана методика получения функциональных композитных структур на основе матрицы из монокристаллического кремния с внедренными наночастицами серебра, форма которых зависит от исходной ориентации подложки, размер и поверхностный фактор заполнения от морфологии островковой пленки серебра. Исследованы морфология и структура исходной композитной структуры на основе островковой пленки серебра, полученной иммерсионным методом гальванического вытеснения. Исследована морфология и структура промежуточного композита на основе полусферических наночастиц серебра на кремниевой подложке.
2. Численно исследованы положения мод локализованных плазмонных резонансов в зависимости от формы и размеров наночастиц серебра.
3. Экспериментально исследованы оптические характеристики трех типов структур. Положения локализованных плазмонных резонансов сходятся с численно полученными данными.
4. Продемонстрирована возможность количественного обнаружения водных растворов синтетических органических красителей методом гигантского комбинационного рассеяния света. Полученные результаты позволят в перспективе использовать разработанные композитные структуры в качестве чувствительных сенсоров.

**Публикации автора по теме диссертации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 7 публикациях. Из них 7 опубликовано в изданиях, индексируемых в базе цитирования Scopus и Web of Science:

1. Spectroscopic Characterization of Silicon Wire-Like and Porous Nanolayers in the Process of Metal-Assisted Chemical Etching of Single-Crystal Silicon / Y. Zharova [и др.] // *Physica Status Solidi A*. — 2019. — Т. 216, № 17. — С. 1900318.
2. Investigation of dielectric functions of a layer of Ag nanoparticles on silicon using spectro-ellipsometry and spectrophotometry / V. Tolmachev [и др.] // *Optics and Spectroscopy*. — 2022. — Т. 130, № 2. — С. 238–243.
3. Silver particles embedded in silicon: The fabrication process and their application in surface enhanced Raman scattering (SERS) / A. A. Ermina [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2023. — Т. 608. — С. 155146.
4. SERS-Active Substrates Based on Embedded Ag Nanoparticles in c-Si: Modeling, Technology, Application / A. Ermina [и др.] // *Semiconductors*. — 2023. — Т. 57, № 4. — С. 241–247.
5. Plasmonic disordered array of hemispherical AgNPs on SiO<sub>2</sub>@c-Si: their optical and SERS properties / A. A. Ermina [и др.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2024. — Т. 169. — С. 107861.
6. Plasmonic hemispherical Ag nanoparticles on silicon substrate: A comprehensive study of optical properties / A. A. Ermina [и др.] // *Optical Materials*. — 2024. — С. 116315.
7. Anisotropic process of Ag nanoparticles embedding into c-Si during high-temperature annealing / Y. A. Zharova [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2025. — Т. 682. — С. 161549.

#### **Тезисы докладов:**

1. **Ермина, А.А.** Влияние формирования островковой плёнки серебра на её оптические свойства и морфологию наноструктур, полученных с помощью металл-стимулированного химического травления /

- А.А. Ермина, Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, С.И. Павлов // Сборник трудов международной конференции «Неделя науки СПбПУ», г. Санкт-Петербург, 19–24 ноября, 2018. — С. 266–267;
2. Жарова, Ю.А. Влияние массива наночастиц Ag на формирование наноструктур при металл-стимулированном химическом травлении *c*-Si / Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, С.И. Павлов, **А.А. Ермина** // 22-я международная конференция ФизикА.СПб, г. Санкт-Петербург, 22–24 октября, 2019. — С. 180–181;
  3. **Ермина, А.А.** Исследование морфологии и оптических свойств наночастиц серебра, полученных методом химического осаждения на поверхность кремния / А.А. Ермина, Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, С.И. Павлов // Сборник трудов международной конференции «Неделя науки СПбПУ», г. Санкт-Петербург, 18–23 ноября, 2019. — С. 195–197;
  4. **Ермина, А.А.** Исследование оптических свойств и морфологии плёнки металла-катализатора в процессе металл-стимулированного химического травления кремния / А.А. Ермина, Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев // Сборник трудов IX конгресса молодых ученых (КМУ 2020), г. Санкт-Петербург, 15–18 апреля, 2020. — С. 291–294;
  5. **Ermina, A.A.** Optical characterization of Ag nanoparticles and Si nanostructures created by metal-assisted two-stage chemical etching / A.A. Ermina, Yu.A. Zharova, V.A. Tolmachev, V.O. Bolshakov // 19th international conference laser optics ICLO, г. Санкт-Петербург, 2–6 ноября, 2020. — С. 108;
  6. **Ermina, A.A.** Hybrid metal-containing plasmonic nanostructures based on Si and Ag / A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, K.V. Prigoda, V.S. Levitskii, V.O. Bolshakov, M.Yu. Maximov, S.I. Pavlov, O. Lyutakov, V.A. Tolmachev, Yu.A. Zharova // 5th international conference on

- applied surface science, Palma, Mallorca, Spain, 25–28 апреля, 2022. — С. 134–136;
7. **Ермина, А.А.** SERS-активные подложки на основе внедренных наночастиц Ag в c-Si / А.А. Ермина // Сборник тезисов молодежной конференции по физике полупроводников «Зимняя школа 2023» г. Зеленогорск, 2–6 марта, 2023. — С. 41–43;
  8. **Ермина, А.А.** ГКР-активные подложки на основе внедренных наночастиц Ag в объем c-Si: моделирование, технология, применение / А.А. Ермина, Н.С. Солодовченко, К.В. Пригода, В.С. Левицкий, В.О. Большаков, С.И. Павлов, В.А. Толмачев, Ю.А. Жарова // Сборник трудов XXVII международного симпозиума «Наноп физика и наноэлектроника», г. Нижний Новгород, 15–18 марта, 2023. — С. 582–583;
  9. **Ermina, A.A.** SERS-active substrates based on AgNPs@c-Si plasmonic structures for triphenylmethane dye diagnostics / A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, V.S. Levitskii, S.I. Pavlov, Yu.A. Zharova // Metanano summer school on nanophotonics and advanced materials, Qingdao, China, 16–18 августа, 2023. — С. 20;
  10. **Ермина, А.А.** Плазмонно-неупорядоченный массив полусферических наночастиц Ag на SiO<sub>2</sub>/c-Si для ГКР приложений / А.А. Ермина, Н.С. Солодовченко, В.С. Левицкий, К.В. Пригода, Н.А. Бельская, С.И. Павлов, В.О. Большаков, В.А. Толмачев, Ю.А. Жарова // Сборник трудов всероссийской научной конференции с международным участием «Невская фотоника–2023», г. Санкт-Петербург, 9–13 октября, 2023. — С. 121;
  11. **Ermina, A.A.** Flexible SERS Substrate based on Ag Nanopyramids and Organosilicon Compound / A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, K.V. Prigoda, V.S. Levitskii, V.O. Bolshakov, S.I. Pavlov, Yu.A. Zharova //

- 2nd international congress and expo on optics, photonics and lasers, Nice, France, 13–14 июня, 2024. — С. 58;
12. Жарова, Ю.А. Исследование процесса внедрения наночастиц Ag в c-Si при высокотемпературной обработке / Ю.А. Жарова, **А.А. Ермина**, В.О. Большаков, К.В. Пригода, Д.П. Марков // Сборник тезисов XV конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний–2024), Республика Бурятия, п. Сухая, 15–20 июля, 2024. — С. 29;
  13. **Ермина, А.А.** Анизотропное внедрение наночастиц Ag в c-Si при высокотемпературной обработке / А.А. Ермина // Сборник тезисов молодежной конференции по физике полупроводников «Зимняя школа 2025», г. Зеленогорск, 26 февраля–2 марта, 2025. — С. 67;
  14. Ефименко, А.А. Внедренные наночастицы Ag в c-Si (111): их оптические и структурные характеристики / А.А. Ефименко, **А.А. Ермина**, Н.С. Солодовченко, К.В. Пригода, В.О. Большаков, Д.П. Марков, Ю.А. Жарова // Сборник трудов XXIX международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника», г. Нижний Новгород, 10–14 марта, 2025. — С. 293;
  15. **Ermina, A.A.** Embedding of anisotropically shaped Ag nanoparticles into c-Si via high temperature annealing / A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, V.O. Bolshakov, K.V. Prigoda, D.P. Markov, Yu.A. Zharova // Materials Today Conference 2025, Sitges, Spain, 23–26 июня, 2025. — С.