

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

на правах рукописи



Ермина Анна Андреевна

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2026

Работа выполнена в лаборатории мощных полупроводниковых приборов,  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

**Научный руководитель:**

**Жарова Юлия Александровна,**

кандидат физико-математических наук,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

лаборатория мощных полупроводниковых приборов,

старший научный сотрудник

**Официальные оппоненты:**

**Кособукин Владимир Артемович,**

доктор физико-математических наук, профессор,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

сектор теории твердого тела,

главный научный сотрудник

**Осминкина Любовь Андреевна,**

кандидат физико-математических наук,

физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,

лаборатория физических методов биосенсорики и нанотераностики,

ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:**

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Защита состоится «4» июня 2026 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного  
совета ФТИ 34.01.01.25 Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического  
института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, [www.ioffe.ru](http://www.ioffe.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью,  
просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря  
диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета

ФТИ 34.01.01.25

доктор физико-математических наук



Семина М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В последние годы наноплазмоника как научно-технологическое направление демонстрирует стремительное развитие, во многом обусловленное прогрессом в методах синтеза наноструктур и совершенствованием подходов к их визуализации и анализу. Плазмоника охватывает широкий круг задач — от фундаментального изучения физических явлений при взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими и полупроводниковыми наносистемами до междисциплинарных приложений в физике, химии, биологии и медицине [1]. Наночастицы (НЧ), поддерживающие плазмонные возбуждения, обладают выраженными и настраиваемыми оптическими свойствами, связанными с локализованными плазмонными резонансами (ЛПР). Спектральное положение ЛПР определяется формой и размерами НЧ, материалом, межчастичными взаимодействиями, а также диэлектрической проницаемостью окружающей среды. В связи с этим управление спектральными характеристиками ЛПР остается актуальной задачей как для теоретических, так и для экспериментальных исследований. Золото, серебро и медь являются наиболее востребованными плазмонными материалами благодаря уникальным оптическим свойствам в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах. При этом серебро, по сравнению с золотом и медью, характеризуется меньшими оптическими потерями в видимой области спектра (энергия межзонного перехода  $\sim 4.1$  эВ), что обеспечивает более эффективное возбуждение ЛПР и, как следствие, усиление оптического отклика. В последнее время возрастает интерес к композитным структурам на основе AgНЧ контролируемой формы, внедренных в приповерхностный слой монокристаллического кремния (с-Si). Такие структуры открывают дополнительные возможности для ряда перспективных приложений: (I) нелинейная оптика, поскольку внедрение AgНЧ может приводить к появлению эффективного дипольного отклика второго порядка в кремнии, что делает возможным использование нелинейных процессов для преобразования длины волны [2]; (II) фотовольтаика, так как AgНЧ в с-Si способны усиливать поглощение излучения в ближнем ИК-диапазоне за счет значительного усиления ближнего поля [3]; (III) сенсорика на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), поскольку полупроводниковая поверхность стабилизирует AgНЧ и препятствует их агрегации, что важно для получения подложек с воспроизводимым и пространственно однородным сигналом ГКР [4]. Дополнительное усиление комбинационного рассеяния света может достигаться за счет формирования AgНЧ контролируемой формы с локализацией «горячих точек» в областях острых углов. Таким образом, разработка функциональных структур с плазмонными свойствами, интегрированных с высокотехнологичным с-Si, а также создание экономически эффективной и воспроизводимой технологии их изготовления представляют собой актуальную задачу. Объединение подходов наноплазмоники с полупроводниковой технологией потенци-

ально позволяет вывести существующие структуры и устройства на новый уровень характеристик и производительности.

**Целью диссертационной работы** является создание, изучение структуры, оптических и функциональных свойств композита на основе  $c\text{-Si}$  и разупорядоченного массива  $\text{AgHЧ}$ , синтезированного методом гальванического вытеснения с последующей высокотемпературной обработкой. Новые композитные структуры проявляют плазмонные свойства в широком спектральном диапазоне от видимого до ближнего ИК. Это делает их перспективными для разнообразных приложений, в частности, как продемонстрировано в работе, для усиления сигнала комбинационного рассеяния света.

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

1. Разработать методику синтеза композитных структур на основе  $\text{AgHЧ}$  контролируемой формы, внедренных в приповерхностный слой  $c\text{-Si}$ .
2. Исследовать морфологию и структурные свойства полученных композитных структур.
3. Исследовать оптические свойства полученных композитных структур, в частности, определить положения локализованных плазмонных резонансов в зависимости от формы и размера  $\text{AgHЧ}$ .
4. Провести численное моделирование и расчеты для описания оптических свойств исследуемых композитных структур в зависимости от формы и размера  $\text{AgHЧ}$ .
5. Исследовать функциональные свойства полученных композитных структур методом ГКР с применением сверхмалого количества трифенилметановых красителей.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Внедрение наночастиц  $\text{Ag}$  в приповерхностный слой  $c\text{-Si}$  при высокотемпературной обработке ( $T > T_{\text{эвтектики}}(\text{Ag-Si})$ ) островковой пленки  $\text{Ag}$  в атмосфере водяного пара достигается за счет одновременных процессов окисления  $c\text{-Si}$  и диффузии атомов  $\text{Si}$  через сплав  $\text{Ag-Si}$ .
2. Форма внедренных наночастиц  $\text{Ag}$  определяется ориентацией подложки:  $c\text{-Si}(100)$  — четырёхгранная пирамида,  $c\text{-Si}(110)$  — «лодка»,  $c\text{-Si}(111)$  — усечённый тетраэдр. Размеры и поверхностный фактор заполнения наночастиц  $\text{Ag}$  контролируются концентрацией раствора  $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ , временем реакции гальванического вытеснения и длительностью последующей высокотемпературной обработки.
3. Анизотропные наночастицы  $\text{Ag}$  в форме «лодки» при внедрении в  $c\text{-Si}(110)$  ориентируются вдоль направления  $[1\bar{1}0]$  и демонстрируют оптическую анизотропию. Изменение ориентации электрического поля световой волны

относительно оси наночастиц с продольной на поперечную приводит к сдвигу энергии локализованного плазмонного резонанса на 0.5 эВ в видимой спектральной области.

4. Наночастицы Ag контролируемой формы, внедренные в c-Si, приводят к усилению комбинационного рассеяния света от нанесенного на поверхность трифенилметанового красителя в  $10^7$  раз и позволяют достичь предела обнаружения концентрации до 10 пмоль/л.

### **Научная новизна:**

1. Разработан эффективный метод внедрения AgНЧ в приповерхностный слой c-Si, позволяющий легко регулировать их форму, размер и поверхностный фактор заполнения, а также предложен механизм их внедрения.

2. Разработан эффективный способ формирования микро/наномасштабных ямок контролируемой формы в приповерхностном слое c-Si, обеспечивающий простое управление формой, размером и поверхностным фактором заполнения, без использования методов литографии и травления.

3. Проведен анализ отдельного вклада каждой собственной моды ЛПР в спектры экстинкции разработанных композитных структур на основе AgНЧ, внедренных в кремниевую подложку, с учетом дисперсии диэлектрических проницаемостей с помощью формализма квазинормальных мод.

4. Продемонстрирована возможность практического использования разработанных композитных структур на основе c-Si и AgНЧ для детектирования молекул трифенилметановых красителей бриллиантового зеленого ( $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ ) и кристаллического фиолетового ( $C_{25}N_3H_{30}Cl$ ) вплоть до экспериментально достижимых концентраций 10 пмоль/л методом ГКР.

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

**Практическая значимость** проведенных исследований заключается в разработке эффективной и воспроизводимой методики изготовления композитных структур.

Функциональные свойства созданных структур были продемонстрированы в качестве сенсоров, работающих на эффекте ГКР, для детектирования сверхмалой концентрации аналита.

**Теоретическая значимость** состоит в анализе вклада отдельных собственных мод локализованного плазмонного резонанса в спектры экстинкции композитных структур сложной геометрической формы, учитывая дисперсию диэлектрических проницаемостей, с применением формализма квазинормальных мод.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на 14 всероссийских и международных научных конференциях: Международная конференция «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, Россия, 2018) и (Санкт-Петербург, Россия, 2019); IX конгресс молодых ученых (КМУ 2020) (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 «Нанофизика и наноэлектроника» (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 «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, Россия, 2025); Materials Today Conference 2025 (Сиджес, Испания, 2025); V Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, Россия, 2025).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science, Scopus и РИНЦ, и 1 патенте Российской Федерации.

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

**Достоверность** результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа, согласованием 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.

Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 194 страниц с 81 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 167 наименований.

## Основное содержание работы

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

**Первая глава** содержит литературный обзор. В данной главе рассматриваются фундаментальные принципы наноплазмоники, методы синтеза металлических пленок/наночастиц, а также способы их внедрения в полупроводниковую подложку. Подробно расписаны реакции гальванического вытеснения из раствора и процесс отжига. После чего освещаются области применения наночастиц благородных металлов, акцент сделан на ГКР. Отдельно рассматривается применение наночастиц благородных металлов, внедренных в полупроводниковую подложку. Таким образом, по проделанному анализу литературы можно сделать вывод, что на сегодняшний день композитные структуры на основе внедренных в полупроводник наночастиц благородных металлов контролируемой формы перспективны для применения в области нелинейной оптики, фотовольтаики и ГКР, однако, методы создания недостаточно развиты и имеют сложную, дорогостоящую технологию.

Во **второй главе** перечислены методики, материалы, реагенты и оборудование, используемые в работе, а также описаны поэтапная технология эксперимента и получаемые структуры. Таким образом, в работе были созданы и исследованы следующие три типа композитных структур:

1. Островковые пленки Ag на c-Si поверхности, синтезируемые методом гальванического вытеснения из раствора  $\text{AgNO}_3:\text{HF}$  (от 1:1 до 1:10) в течение 10 – 60 с при комнатной температуре (Рисунок 1(а)), которые являются исходной подложкой для изготовления композитных структур, представленных ниже. Результаты

опубликованы в статьях [A1–A9], патенте [A10] и представлены в виде докладов на конференциях [T1–T14].

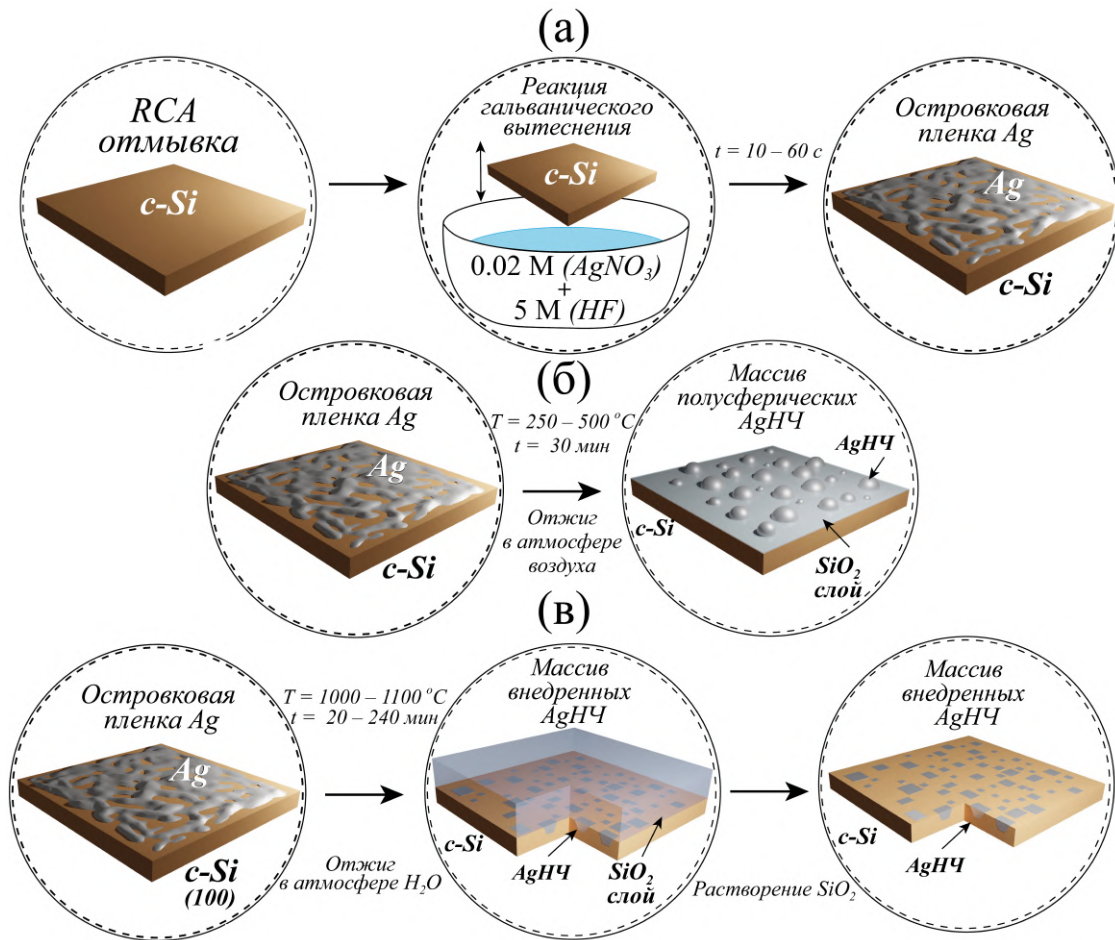


Рисунок 1 — Схема процесса изготовления композитных структур на основе (а) островковых пленок Ag на c-Si, (б) массива полусферических AgНЧ на c-Si и (в) AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si

2. Полусферические AgНЧ на c-Si поверхности, получаемые методом термической обработки (250 – 500 °C) в атмосфере воздуха исходной структуры (1) в течение 30 мин (Рисунок 1(б)). Результаты опубликованы в статьях [A4, A5] и представлены в виде докладов на конференциях [T4, T7, T8].

3. AgНЧ контролируемой формы, внедренные в приповерхностный слой c-Si различной кристаллографической ориентации, получаемые методом высокотемпературной обработки (1000 – 1100 °C) в атмосфере H<sub>2</sub>O исходной структуры (1) в течение 20 – 240 мин с последующим растворением термически выращенного слоя SiO<sub>2</sub> в растворе HF:H<sub>2</sub>O (Рисунок 1(в)). Результаты опубликованы в статьях [A2, A3, A6–A9], патенте [A10] и представлены в виде докладов на конференциях [T5–T7, T9–T14].

В третьей главе представлены исследования морфологии и структурных характеристик разработанных композитных структур.

**Островковые пленки Ag на c-Si поверхности.** На рисунке 2(а) представлены РЭМ-изображения островковых пленок Ag на c-Si в зависимости от объемного соотношения раствора  $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ .

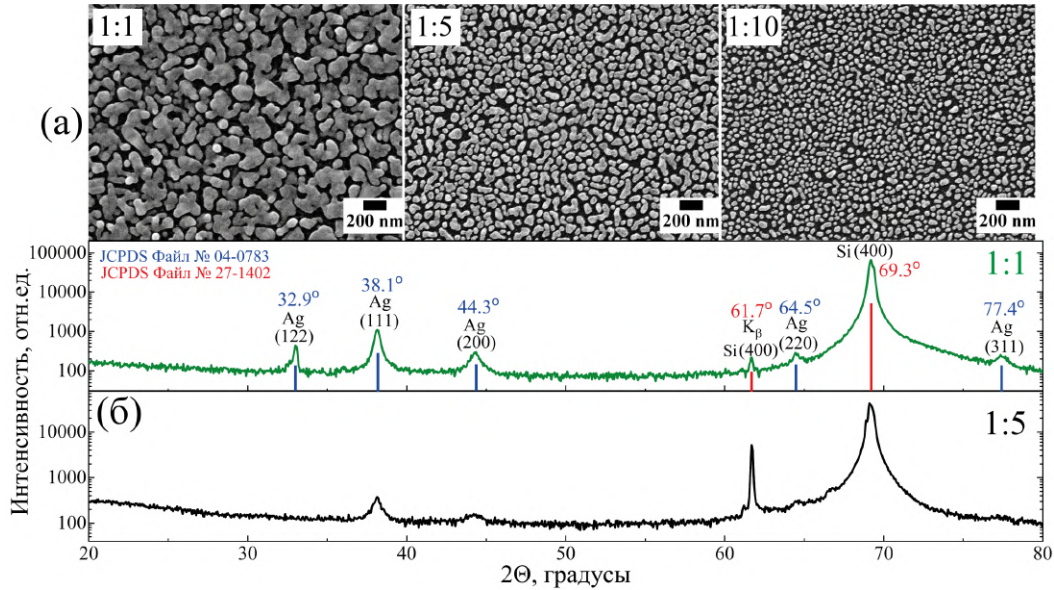


Рисунок 2 — (а) РЭМ-изображения (вид сверху) островковых пленок Ag на c-Si в зависимости от объемного соотношения раствора  $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ . (б) Рентгеновские дифрактограммы образцов 1:1 и 1:5

Отмечено, что с уменьшением концентрации  $\text{AgNO}_3$  в растворе происходит трансформация кластеров Ag с нерегулярной структурой в отдельные AgНЧ, форма которых близка к сферической. Используя РЭМ-изображения, был проведен статистический анализ морфологии. Средние значения толщин пленок меняются от 45 до 10 нм и от 55 до 30 нм, средние значения поверхностных факторов заполнения Ag меняются от 75 до 35 % и от 85 до 60 % с уменьшением концентрации Ag в растворе от 1:1 до 1:10 и времени осаждения от 60 до 10 с соответственно. РСА подтвердил (Рисунок 2(б)), что AgНЧ, синтезируемые методом гальванического вытеснения, представляют собой Ag с гранцентрированной кубической кристаллической структурой, без помутнения.

**Полусферические AgНЧ на c-Si поверхности.** С увеличением температуры отжига от 250 до 500 °С островковая пленка Ag трансформируется в разупорядоченный массив полусферических AgНЧ. Высокая подвижность при увеличении температуры отжига привела к миграции и объединению AgНЧ в ходе процесса созревания Оствальда, что значительно уменьшило общее количество AgНЧ за счет увеличения их размера. На рисунке 3(а) представлены РЭМ-изображения массивов AgНЧ, полученных после термической обработки при 350 °С островковых пленок Ag (1:1 – 1:8). При отжиге атомы Ag диффундируют из областей с высокой кривизной до тех пор, пока не образуют полусферы с периметром, который сохраняется при равновесных углах смачивания согласно второму закону

термодинамики, так как существует общая естественная тенденция к достижению минимума свободной энергии Гиббса.

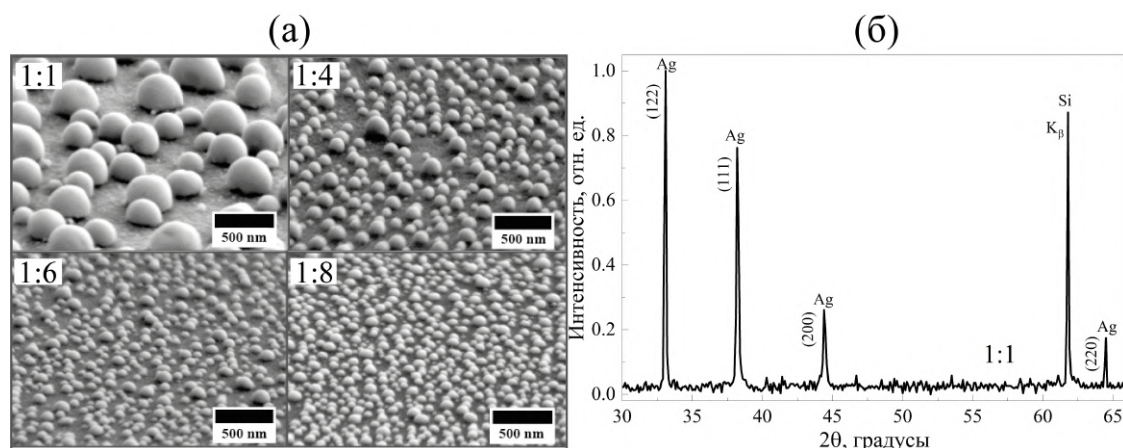


Рисунок 3 — (а) РЭМ-изображения (вид в изометрии) массива полусферических AgНЧ после отжига при 350 °С (1:1, 1:4, 1:6, 1:8). (б) Рентгеновская дифрактограмма образца (1:1)

Согласно полученным данным методами РЭМ и АСМ, AgНЧ имеют формы вытянутых полусфер со смещенным центром ( $h \sim 1.3 \times r$ ). РСА подтвердил, что полусферические AgНЧ находятся в металлической фазе (без окисления) (Рисунок 3(б)).

**AgНЧ, внедренные в приповерхностный слой c-Si.** На первых этапах исследования процесса внедрения AgНЧ в c-Si была установлена зависимость степени внедрения Ag (1:1) от времени высокотемпературной обработки. На рисунке 4 представлены РЭМ-изображения образцов при отжиге от 5 до 180 мин. На основании полученных данных был предложен механизм внедрения AgНЧ в c-Si (Рисунок 4). 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<sub>2</sub> на поверхности капли Ag; (2) внедрение AgНЧ в приповерхностный слой c-Si за счет диффузии атомов Si и расхода их на образование SiO<sub>2</sub>; (3) окисление c-Si по внешней границе капли Ag и c-Si. В предложенном процессе внедрения за счет ускоренного окисления c-Si предполагается, что температура должна быть выше эвтектической температуры системы Si–Ag ( $\sim 830\text{--}850$  °С). ЭДС-анализ композитной структуры SiO<sub>2</sub>/Ag/c-Si при 5, 30 и 180 мин высокотемпературного отжига (Рисунок 4) демонстрирует распределение элементов в композитной структуре.

Было проведено исследование формы внедренных AgНЧ в зависимости от кристаллографической ориентации c-Si без слоя SiO<sub>2</sub> (Рисунок 5). Так, в c-Si(100) (Рисунок 5(а,ж)) образуются AgНЧ в форме пирамиды с основанием в плоскости поверхности (100), края которой располагаются вдоль направлений [011], [01 $\bar{1}$ ], [0 $\bar{1}\bar{1}$ ], [0 $\bar{1}1$ ]; в c-Si(110) (Рисунок 5(в,и)) — «лодки», с шестиугольным основанием

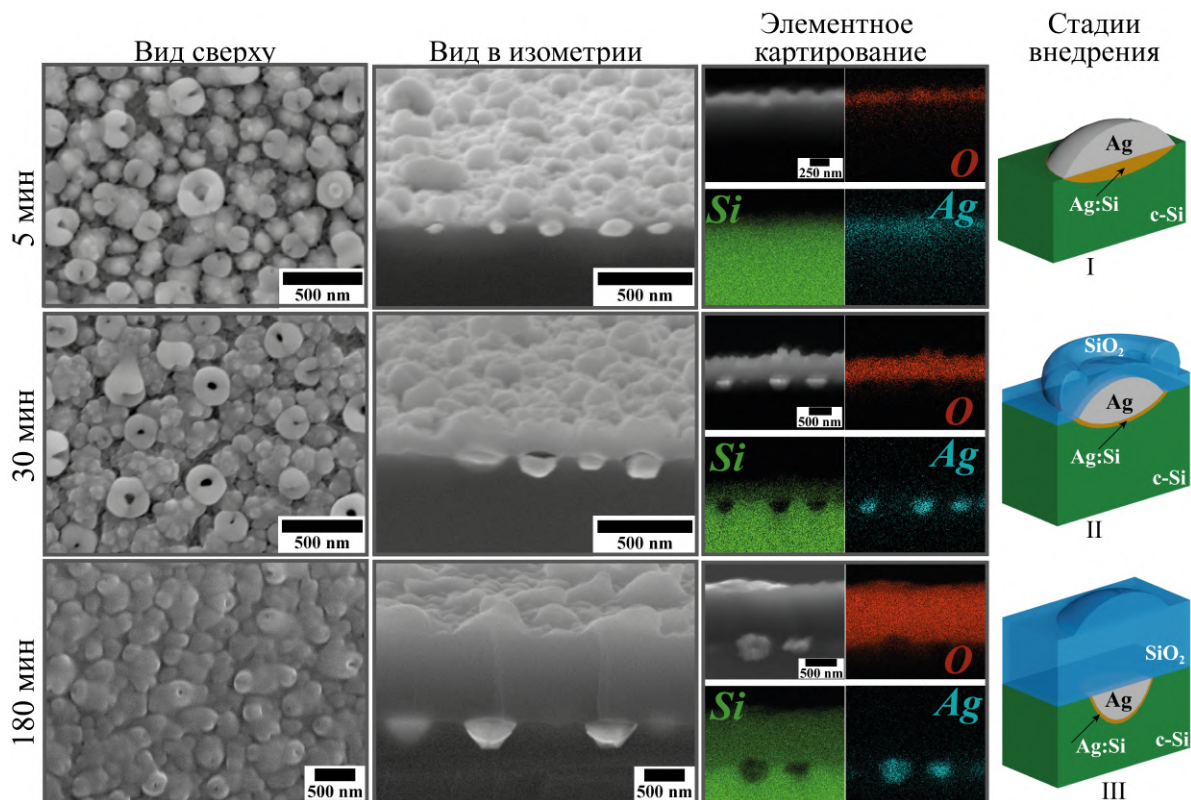


Рисунок 4 — РЭМ-изображения (вид сверху и в изометрии)  $c\text{-Si}(100)$  с внедренными  $\text{AgNЧ}$ , покрытыми слоем  $\text{SiO}_2$ , после отжига в течение 5, 30 и 180 мин. Элементное картирование методом ЭДС — третий столбец. Схема стадий процесса внедрения  $\text{AgNЧ}$  в  $c\text{-Si}$  при высокотемпературном отжиге — четвертый столбец

в плоскости подложки, края длинных сторон которого вытянуты вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}10]$ ; в  $c\text{-Si}(111)$  (Рисунок 5(д,л)) — перевернутые усеченные тетраэдры с треугольным основанием в плоскости подложки, с краями сторон вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}01]$ . Также видно, что вершины  $\text{AgNЧ}$  в  $c\text{-Si}(110)$  и  $(111)$  не имеют ровную границу с плоскостью  $c\text{-Si}$  подложки, они формируются в виде «шапочки» (Рисунок 5(м,о)), поскольку имеют сильно меньшую глубину внедрения, по сравнению с  $\text{AgNЧ}$  в  $c\text{-Si}(100)$ . Углы для всех ориентаций  $c\text{-Si}$  немного скруглены (Рисунок 5(г,е,з)). РСА показал, что  $\text{Ag}$  преимущественно имеет кристаллографическую ориентацию в соответствии с кристаллографической ориентацией пластины  $c\text{-Si}$  (Рисунок 5(о)), а также находятся в металлической фазе. ЭДС микроанализ образцов не выявил содержания кислорода (пик  $\text{O K}_\alpha$  при 0.5 кэВ отсутствует) (Рисунок 5(п)). Таким образом,  $\text{AgNЧ}$ , внедренные в  $c\text{-Si}$ , не окисляются после высокотемпературного отжига в атмосфере водяного пара. Используя РЭМ-изображения, был проведен статистический анализ морфологии исследуемых композитных структур в зависимости от исходного количества  $\text{Ag}$  (Рисунок 6).

На рисунке 5 также представлены РЭМ-изображения ямок в зависимости от кристаллографической ориентации  $c\text{-Si}$ , сформированных в процессе внедрения  $\text{Ag}$  (1:1) и после его растворения в азотной кислоте. Откуда видно, что в приповерхностном слое  $c\text{-Si}(100)$  грани ямок имеют плоскости  $(111)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$  и  $(1\bar{1}\bar{1})$ , которые

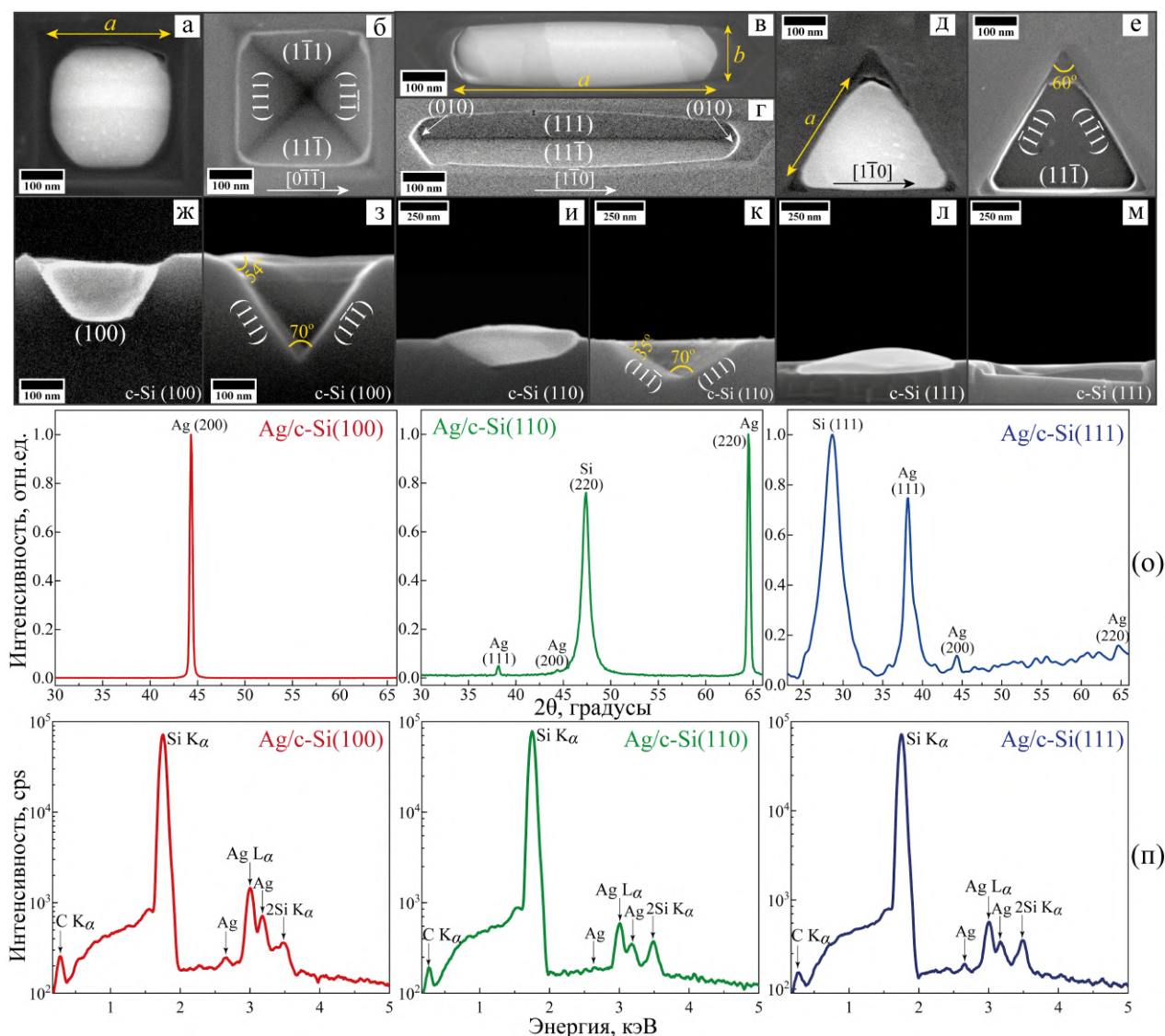


Рисунок 5 — РЭМ-изображения (вид сверху) AgНЧ и ямок в форме (а,б) пирамиды; (в,г) «лодки»; (д,е) усеченного тетраэдра. РЭМ-изображения (поперечное сечение) AgНЧ и ямок в форме (ж,з) пирамиды; (и,к) «лодки»; (л,м) усеченного тетраэдра. (о) Рентгеновские дифрактограммы и (п) ЭДС микроанализ образцов

образуют форму перевернутой пирамиды при конечном формировании, между которыми угол  $70.53^\circ$ , а угол пересечения с плоскостью поверхности (100) составляет  $54.73^\circ$  (Рисунок 5(б,з)). В c-Si(110) две вытянутые стороны имеют плоскости (111) и  $(11\bar{1})$ , образующие «киль лодки», между которыми угол  $70.53^\circ$  и угол  $35.26^\circ$  с поверхностью (110) (Рисунок 5(г,к)), а короткие стороны, образующие «нос» и «корму лодки», имеют разные плоскости в зависимости от этапов формирования формы «лодки». Так, на этапе роста в продольном направлении «нос» и «корма лодки» имеют плоскости (100) и (010) (Рисунки 5(г)), которые образуют угол  $54.73^\circ$  с «килем» и  $45^\circ$  с плоскостью поверхности (110). По аналогии с анизотропным химическим травлением кремния (110) полностью сформированная ямка образуется парой плоскостей:  $(\bar{1}11)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ;  $(1\bar{1}1)$  и  $(1\bar{1}\bar{1})$ , которые перпендикулярны плоскости (110) и пересекаются под углом  $109.48^\circ$ . В c-Si(111) — это плоскости  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$  и  $(11\bar{1})$  (Ри-

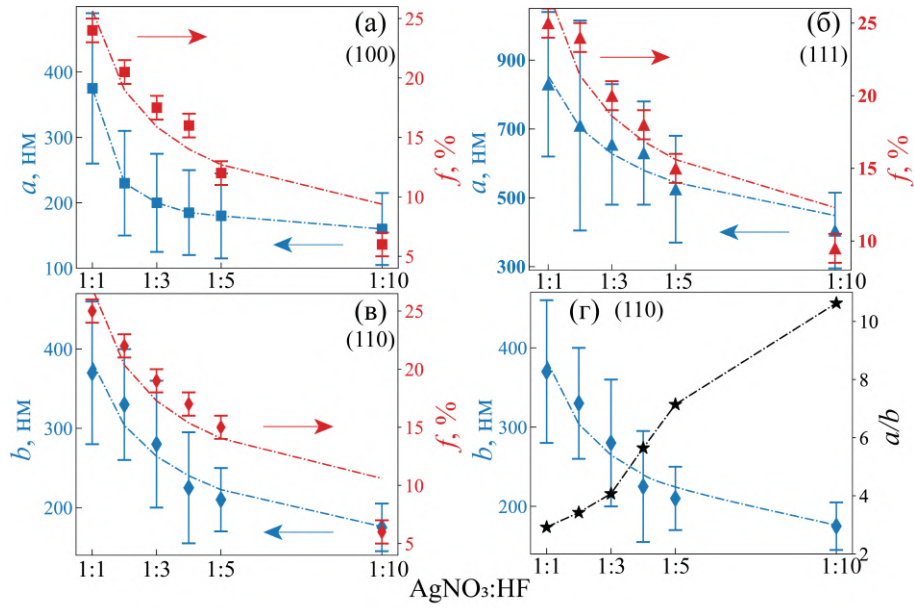


Рисунок 6 — Морфологические характеристики AgНЧ, внедренных в c-Si: (а) (100), (б) (111), (в) и (г) (110) в зависимости от объемного соотношения раствора AgNO<sub>3</sub>:HF

сунок 5(е)), между которыми угол  $60^\circ$ , а с плоскостью поверхности (111) угол  $70.53^\circ$  (Рисунок 5(е,м)). Такая конфигурация плоскостей образует усеченный тетраэдр с правильными треугольниками в основаниях.

В **четвертой главе** приведены численные исследования оптических характеристик полусферических AgНЧ и AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si.

Поскольку для объектов со сложной геометрией получение точных аналитических решений становится проблематичным, то зачастую приходится прибегать к численным методам (англ. Full Wave Simulation), в которых для детального описания отклика системы необходимо проводить многократные численные расчеты на действительных частотах при разных условиях возбуждения. Развитие концепции формализма квазинормальных мод (КНМ) дает новую возможность существенно сократить затраты на вычисления и глубже понять физическую природу явлений, особенно в случаях, когда спектральные резонансы накладываются друг на друга [5]. Таким образом, КНМ использовались в работе для расчета собственных значений AgНЧ на/в кремнии с дисперсиями диэлектрических проницаемостей для получения отклика от каждого резонанса в зависимости от формы и размера НЧ, а также от поляризации и угла падения света. Коэффициенты возбуждения мод ( $\alpha_m$ ) находятся при вычислении интеграла перекрытия фонового поля ( $\mathbf{E}_b$ ) и КНМ ( $\tilde{\mathbf{E}}_m$ ). Диэлектрическая проницаемость системы определяется как  $\epsilon = \epsilon_b + \Delta\epsilon$ , где  $\epsilon_b$  — диэлектрическая проницаемость окружения НЧ, а  $\Delta\epsilon$  равна нулю везде, кроме области внутри НЧ, тогда  $\mathbf{E}_b$  — это поле от подложки. Рассеянное поле, возникающее из-за наличия НЧ, является линейной суммой всех мод ( $\mathbf{E}_s = \sum_m \alpha_m \tilde{\mathbf{E}}_m$ ). Численно рассчитанные собственные моды были нормированы с помощью нормировки по идеально согласованному слою (англ. Perfectly Matched Layer (PML) Normalization),

который расположен вокруг расчетной модели. PML в данном методе может быть рассмотрен как поворот координат в комплексной плоскости, что позволяет «регуляризовать» собственные вектора [5]. Сечения экстинкции ( $\sigma_{ext}$ ) рассчитывались с использованием теоремы Пойнтинга [6]:

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im} [(\varepsilon - \varepsilon_b) \mathbf{E}_b^* \cdot (\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b)] d^3r + \frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im}(\varepsilon_b) [|\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b|^2 - |\mathbf{E}_s|^2] d^3r, \quad (1)$$

где  $P$  – усредненный по времени вектор Пойнтинга падающей плоской волны. В модели Друде для диэлектрической проницаемости Ag использовалась формула:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_\infty = 1$  – диэлектрическая постоянная на бесконечной частоте,  $\omega_p = 10^{16}$  рад/с – плазменная частота,  $\gamma = 0.0023\omega_p$  – коэффициент затухания. В модели Друде достаточно использовать один полюс для описания оптических свойств Ag в диапазоне длин волн  $\lambda > 300$  нм. Диэлектрическая проницаемость c-Si аппроксимировалась с помощью Лоренцевой модели полюсов:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^4 \left( \frac{A_j}{\omega - \Omega_j} - \frac{A_j^*}{\omega + \Omega_j^*} \right), \quad (3)$$

где  $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $A$  и  $A^*$  – комплексная и комплексно-сопряженная амплитуды соответственно,  $\Omega$  и  $\Omega^*$  – комплексный и комплексно-сопряженный полюсы соответственно,  $j$  – порядковый номер полюса. Для описания дисперсии диэлектрической функции кремния необходимо учитывать не менее четырех полюсов [7]:  $\Omega_1 = (7.99 + 1.83i)10^{15}$ ,  $\Omega_2 = (6.54 + 0.374i)10^{15}$ ,  $\Omega_3 = (5.49 + 0.665i)10^{15}$ ,  $\Omega_4 = (5.12 + 0.168i)10^{15}$  рад/с;  $|A_1| = 13.57 \cdot 10^{15}$ ,  $|A_2| = 11.5 \cdot 10^{15}$ ,  $|A_3| = 10.51 \cdot 10^{15}$ ,  $|A_4| = 4.02 \cdot 10^{15}$  рад/с;  $\varphi_1 = 2.98$ ,  $\varphi_2 = 2.78$ ,  $\varphi_3 = -2.46$ ,  $\varphi_4 = -2.46$  рад, где  $A_j = |A_j|e^{i\varphi_j}$ .

На рисунке 7(а) продемонстрирована карта  $\sigma_{ext}$  полусферической AgНЧ на c-Si подложке со слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 5 нм при нормальном падении света в зависимости от радиуса полусферы.

Широкая полоса соответствует дипольному ЛПР, а более узкая полоса соответствует квадрупольному. В качестве примера, спектры  $\sigma_{ext}$  для AgНЧ с радиусом 100 нм представлены на рисунке 7(б), где красная линия – суммарный вклад 200 мод (КНМ + PML), а (I), (II) и (III) линии являются откликами основных мод. Рисунок 7(в) демонстрирует собственные значения 200 мод, где действительная часть ( $\text{Re}\{\lambda_m\}$ ) отвечает за резонансную длину волны, а отношение действительной части к мнимой ( $\text{Im}\{\lambda_m\}$ ) пропорционально добротности резонанса. Радиус прозрачного

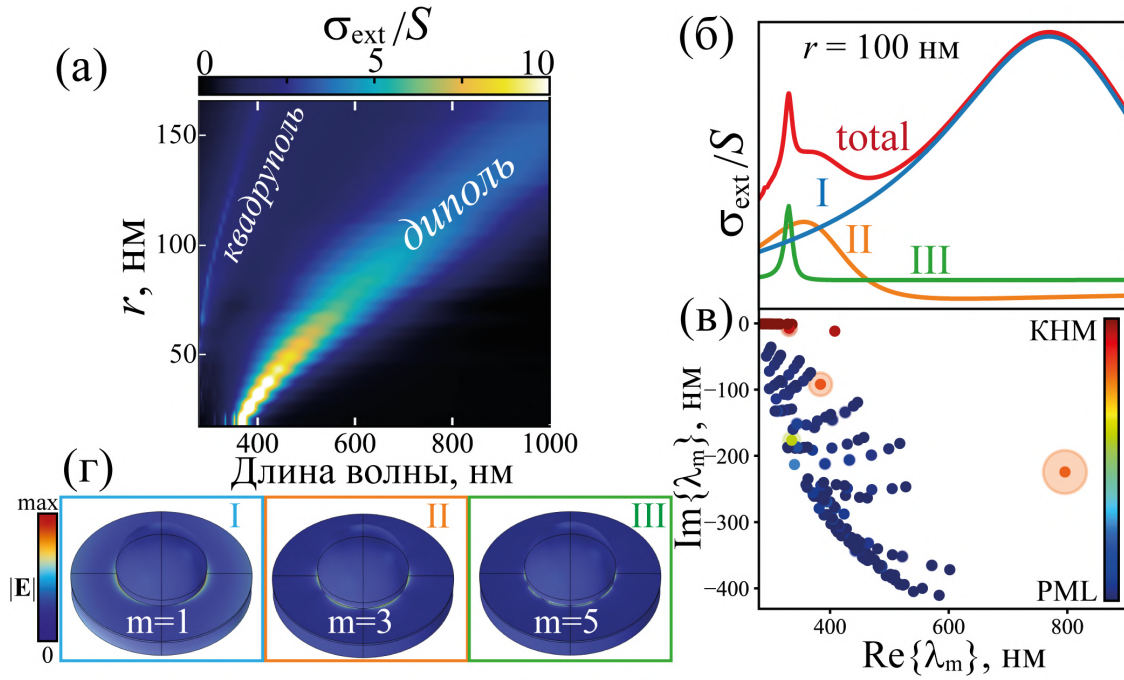


Рисунок 7 — (а) Карта  $\sigma_{ext}$  полусферической AgНЧ на  $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  в зависимости от радиуса; (б) спектры  $\sigma_{ext}$  для AgНЧ с  $r = 100$  нм; (в) собственные значения 200 мод, где КНМ отличаются от мод РМЛ цветом, указанным на цветовой шкале; (г) распределения поля основных КНМ из (б)

круга (моды) пропорционален  $\alpha$ . Так, мода на длине волны 800 нм вносит больший вклад в  $\sigma_{ext}$ . Распределения поля основных КНМ в AgНЧ представлены на рисунке 7(г), где  $m = 1; 3; 5$  — азимутальные индексы соответствующих мод.

На рисунке 8(а,б) продемонстрированы карты  $\sigma_{ext}$  AgНЧ в формах пирамиды и усеченного тетраэдра, внедренных в кремний, при нормальном падении света в зависимости от размера AgНЧ. Широкая полоса, наблюдаемая при размерах частицы 50 нм и более, соответствует дипольному ЛПР. Два других более узких резонанса соответствуют квадрупольному и октупольному ЛПР. В качестве примера продемонстрированы спектры  $\sigma_{ext}$  пирамидальной AgНЧ размером 200 нм на рисунке 8(в), где синяя линия — это суммарный вклад 200 мод, а линии (I), (II), (III) и (IV) — это отклики основных КНМ. Рисунок 8(г) демонстрирует собственные значения 200 мод. Распределения поля основных КНМ в AgНЧ показаны на рисунке 8(д).

На рисунке 9(а-в) продемонстрированы карты  $\sigma_{ext}$  AgНЧ, внедренных в кремний, в форме «лодки» с аспектными отношениями  $a/b = 3; 6; 10$ , рассчитанные с помощью Full Wave моделирования в COMSOL, угол падения света равен  $70^\circ$ , плоскость поляризации параллельна стороне  $b$  (р-поляризация). На рисунке 9(г-е) и (ж-и) представлены спектры  $\sigma_{ext}$  и отклики КНМ с наиболее интенсивным вкладом для  $a/b = 3$  и  $b = 250$  нм,  $a/b = 6$  и  $b = 200$  нм,  $a/b = 10$  и  $b = 120$  нм соответственно.

Был также рассчитан коэффициент усиления ( $KУ$ ) напряженности электрического поля, используя уравнение [8]:

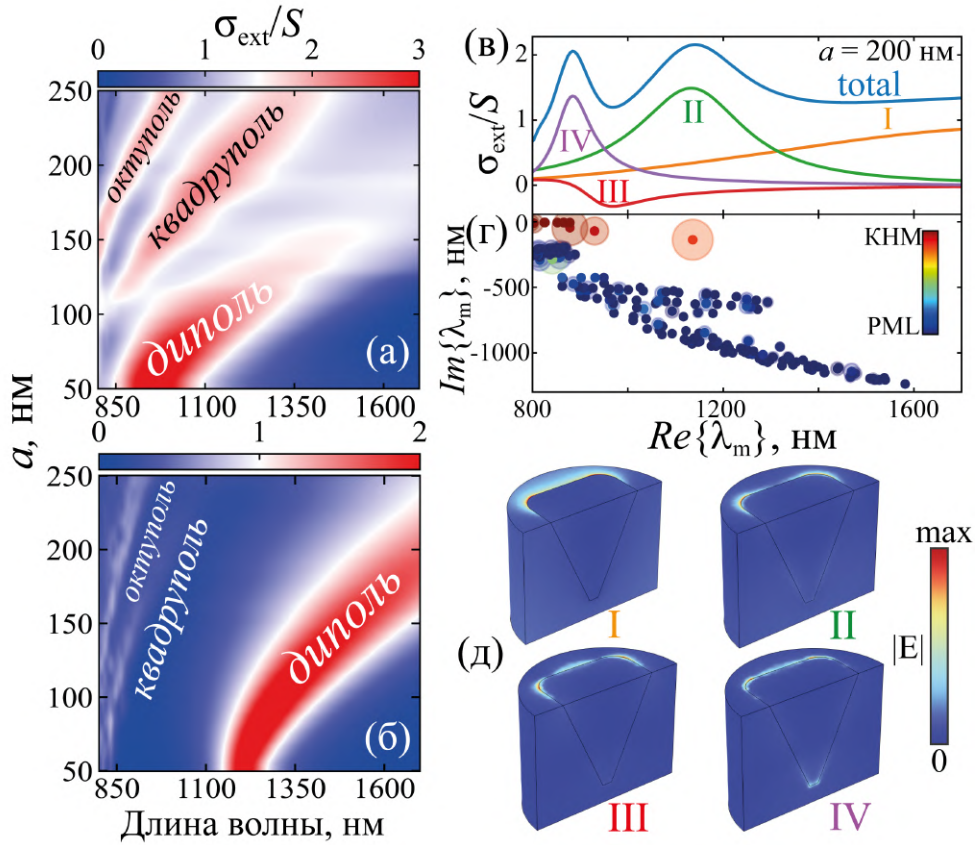


Рисунок 8 — Карты  $\sigma_{ext}$  AgНЧ в формах (а) пирамиды и (б) усеченного тетраэдра, внедренных в *c*-Si, в зависимости от размера  $a$ ; (в) спектры  $\sigma_{ext}$  для AgНЧ в форме пирамиды с  $a = 200$  нм; (г) собственные значения 200 мод; (д) распределения поля основных КНМ из (в)

$$КУ = \frac{1}{S} \iint_S \frac{|\mathbf{E}|^4}{|\mathbf{E}_0|^4} dS, \quad (4)$$

где  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{E}_0$  — векторы локального и падающего электрических полей соответственно;  $S$  — поверхность интегрирования, расположенная на расстоянии 0.1 нм от интерфейса воздух-Ag/Si. Максимальный КУ достигает значений  $10^7 - 10^9$  для внедренных в кремний AgНЧ. Это объясняется наличием углов в AgНЧ, что приводит к сильной локализации поля, т.е. образованию «горячих точек» в этих углах.

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

Для структур со сложной (покрытой неоднородной пленкой, имеющей шероховатости, включения) морфологией вместо диэлектрической функции применяется понятие псевдодиэлектрической функции [9]. На рисунке 10 представлены действительная ( $\langle \epsilon_1 \rangle$ ) и мнимая ( $\langle \epsilon_2 \rangle$ ) части псевдодиэлектрической функции островковых пленок Ag. В спектрах  $\langle \epsilon_2 \rangle$  в области  $\sim 318$  нм ( $\sim 3.9$  эВ) имеется пик для всех исследуемых образцов, который не сдвигается в зависимости от угла падения света и морфологии островковой пленки Ag. Данная характеристика проявляется в оптических спектрах тонких Ag пленок и может быть связана с проявлением «объемного»

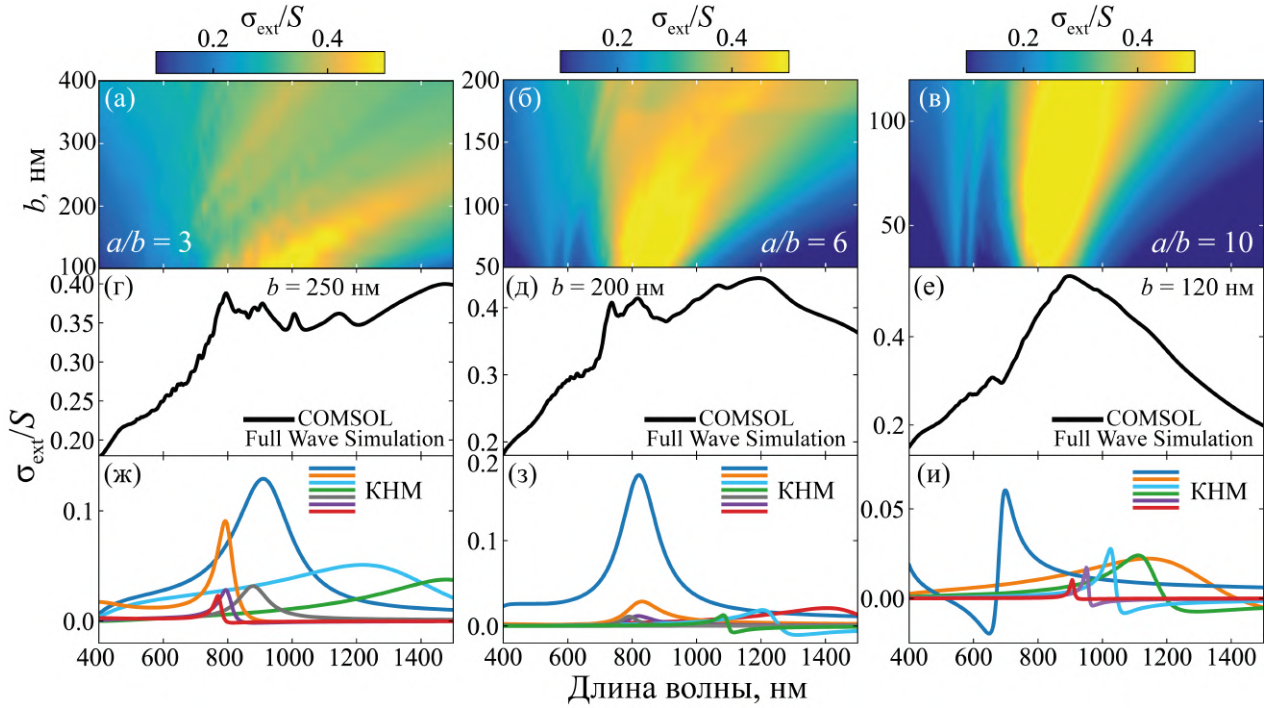


Рисунок 9 — Карты  $\sigma_{ext}$  AgНЧ в форме «лодки», внедренных в с-Si, в зависимости от размера короткой стороны  $b$  для аспектных отношений  $a/b$  равных (а) 3, (б) 6, (в) 10, полученные с помощью Full Wave моделирования в COMSOL; спектры  $\sigma_{ext}$  из (а-в), рассмотренные отдельно для  $b$  равной (г) 250 нм, (д) 200 нм и (е) 120 нм; отклики КНМ с наиболее интенсивным вкладом для  $b$ , равной (ж) 250 нм, (з) 200 нм и (и) 120 нм

плазмонного резонанса Ag — коллективного колебания свободных электронов в продольной моде. В области 450 – 850 нм наблюдаются широкие пики для образцов 1:6 – 1:10, связанные с проявлением ЛПР, которые сдвигаются в коротковолновую область видимого диапазона с уменьшением концентрации Ag в растворе. Для больших концентраций 1:1 – 1:5 пики ЛПР наблюдаются в ближнем ИК-диапазоне. Также, для сравнения, на график нанесены оптические характеристики сплошной пленки Ag (серая линия).

Поскольку полусферические AgНЧ после термической обработки при 350 °C имеют форму вытянутой полусферы со смещенным центром (Рисунок 3(а)), их оптические характеристики могут различаться как для разных углов падения, так и для ортогональных поляризаций падающего света из-за анизотропии формы. Для линейно s-поляризованного света вектор электрического поля перпендикулярен плоскости падения и параллелен плоскости подложки. Спектры  $R_s$  (Рисунок 11(а,б)) для разных углов падения различаются незначительно, так как распределение поля находится в плоскости, параллельной подложке, и остается постоянным поперек AgНЧ. Небольшое различие в спектрах  $R_s$  для углов падения 45° и 70° связано с разупорядоченностью AgНЧ и разбросом по их размерам. Для линейно р-поляризованного света вектор электрического поля лежит в плоскости падения, наблюдается

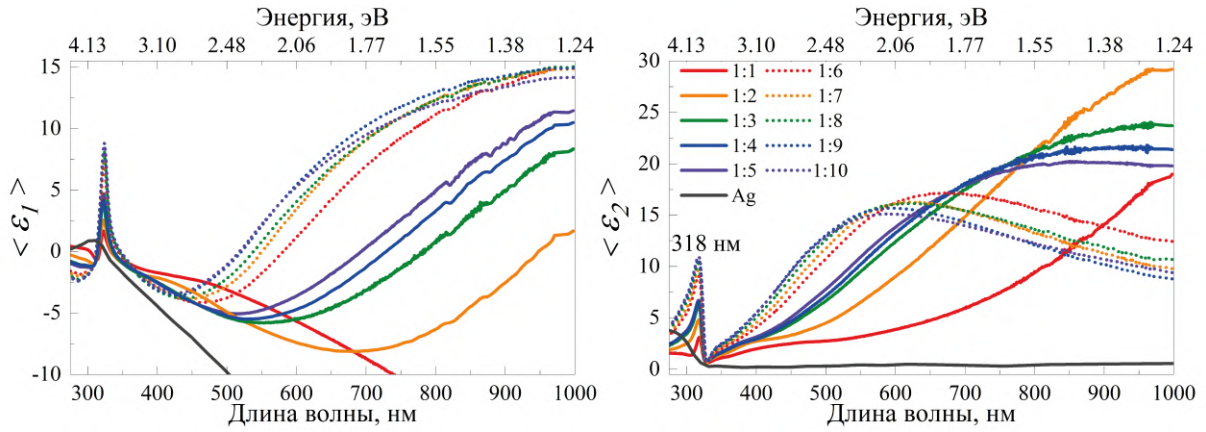


Рисунок 10 — Спектральные зависимости  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и  $\langle \epsilon_2 \rangle$  исследуемых образцов. Серая линия — параметры объемной пленки Ag. Угол падения  $\varphi = 70^\circ$

особенность, связанная с расщеплением спектра р-поляризованного света на два далеко разнесенных пика, интенсивность которых зависит от угла падения. Пик ЛПР с большей энергией отвечает за дипольный момент вдоль меньшего размера ( $h$ ) НЧ и характеризуется перпендикулярной компонентой ( $R_\perp$ ), тогда как параллельная компонента ( $R_\parallel$ ) соответствует ЛПР с меньшей энергией и отвечает за дипольный момент вдоль  $r$  полусферической AgНЧ. Как видно из спектров  $R_p$ , проявление данных особенностей ЛПР, разложенного на две ортогональные компоненты ( $R_\parallel$  и  $R_\perp$ ), изменяет свою интенсивность с увеличением угла падения от нормали к подложке. При этом  $R_\perp$  увеличивается, а  $R_\parallel$  уменьшается, что подтверждает их анизотропную форму в виде вытянутой полусферы со смещенным центром ( $h/r > 1$ ), а также согласуется с данными РЭМ и АСМ (Рисунок 3(б,в)). Таким образом, метод фотометрии при наклонных углах падения поляризованного света позволяет качественно анализировать форму НЧ.

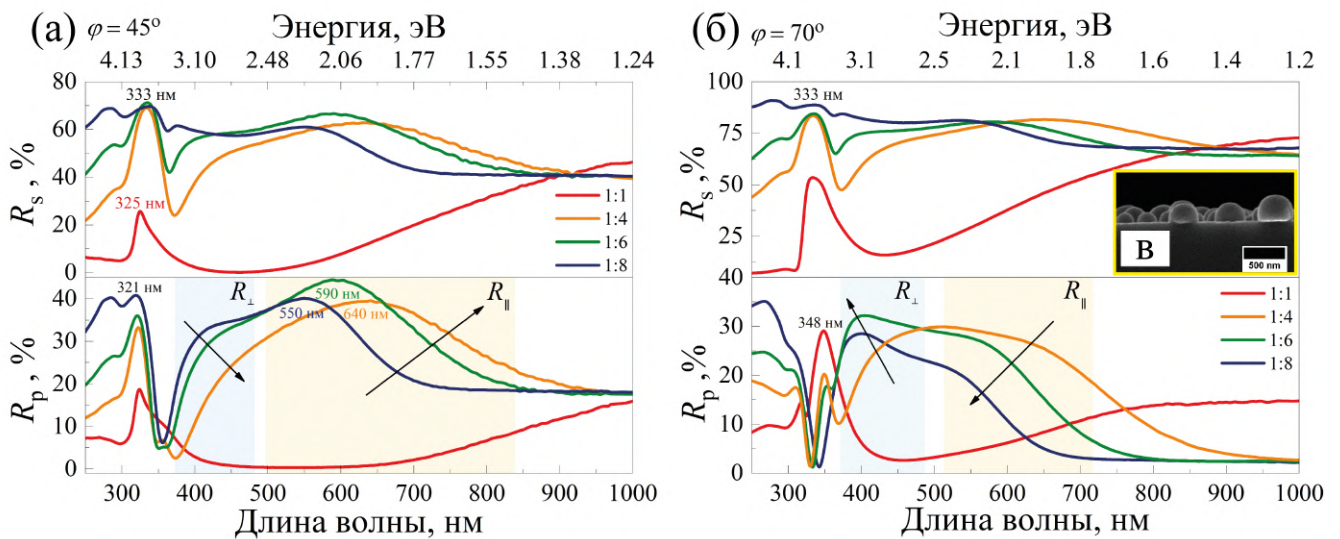


Рисунок 11 — Отражение ( $R_p$  и  $R_s$ ) р- и s-поляризованного света, от массива полусферических AgНЧ на c-Si (1:1, 1:4, 1:6 и 1:8; 350 °C), при углах падения (а)  $45^\circ$  и (б)  $70^\circ$ . (в) РЭМ-изображение (поперечное сечение) образца 1:1

На рисунке 12(а) продемонстрированы спектры  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и  $\langle \epsilon_2 \rangle$  внедренных AgНЧ (1:1) в с-Si(100) и (111), полученных после 180 мин отжига. Наблюдаются ЛПР на длинах волн  $\sim 490$  нм и  $\sim 640$  нм соответственно. Из-за большего среднего размера AgНЧ, внедренных в с-Si(111), ЛПР смещены в более длинноволновую спектральную область, по сравнению с AgНЧ, внедренными в с-Si(100) (Рисунок 6(а,б)). Так как AgНЧ, внедренные в с-Si(110), имеют анизотропную форму (Рисунок 5(г)) и ориентируются вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ , то были проведены эллипсометрические измерения при трех ориентациях образца относительно плоскости падения света: направления (1) коротких сторон (b) AgНЧ ( $\theta = 0^\circ$ ), (2) диагоналей AgНЧ ( $\theta = 45^\circ$ ) и (3) длинных сторон (a) ( $\theta = 90^\circ$ ) (Рисунок 12(в)) параллельны плоскости падения света. Из рисунка 12(б) отчетливо прослеживается спектральная зависимость от взаимной ориентации AgНЧ и плоскости падения света. Для взаимно ортогональных направлений осей AgНЧ в форме «лодки»  $\Delta\lambda \sim 118$  нм. Таким образом, методом СЭ можно исследовать анизотропное поведение оптических характеристик анизотропных по форме структур, поскольку поворот подложки относительно плоскости падения света приводит к сильному сдвигу положения ЛПР.

В шестой главе приведены исследования функциональных возможностей композитных структур в качестве ГКР-подложек с использованием возбуждающего лазера на длине волны 532 нм.

На рисунке 13(а) представлены средние значения спектров ГКР на островковой пленке Ag (1:6), где в качестве аналита рассмотрен водный раствор трифенилметанового красителя — бриллиантового зеленого (БЗ) с концентрациями 1 мкмоль/л и 10 нмоль/л. Положения наблюдаемых молекулярных колебаний БЗ указаны непосредственно рядом с пиками. Для данных структур выявлен предел обнаружения (англ. Limit of Detection (LOD)) аналита, который составляет 10 нмоль/л. На рисунке 13(б) продемонстрированы средние значения спектров ГКР от БЗ с концентрациями 10 и 1 нмоль/л на массиве полусферических AgНЧ (1:6). LOD является концентрация 0.1 нмоль/л. Для исследования функциональных возможностей композитных структур на основе AgНЧ, внедренных в с-Si, брались подложки, защищенные термически выращенным слоем  $\text{SiO}_2$ , и, непосредственно перед нанесением аналита, слой  $\text{SiO}_2$  растворялся. Усредненные спектры ГКР от водного раствора БЗ с концентрацией от 10 нмоль/л до 10 пмоль/л представлены на рисунке 13(в-е). Для данных структур LOD является концентрация 10 пмоль/л.

КУ, который может дать количественную оценку эффективности усиления сигнала КРС от молекулы аналита, рассчитывался по среднему значению наиболее выраженного пика при  $1619 \text{ см}^{-1}$  с использованием уравнения [10]:

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

где  $I_s$  и  $I_0$  — интенсивности пика аналита на исследуемых структурах с Ag и на исходной с-Si подложке соответственно;  $C_s$ ,  $C_0$  — концентрации аналита на исследуемых структурах с Ag и на исходной с-Si подложке соответственно. Значения

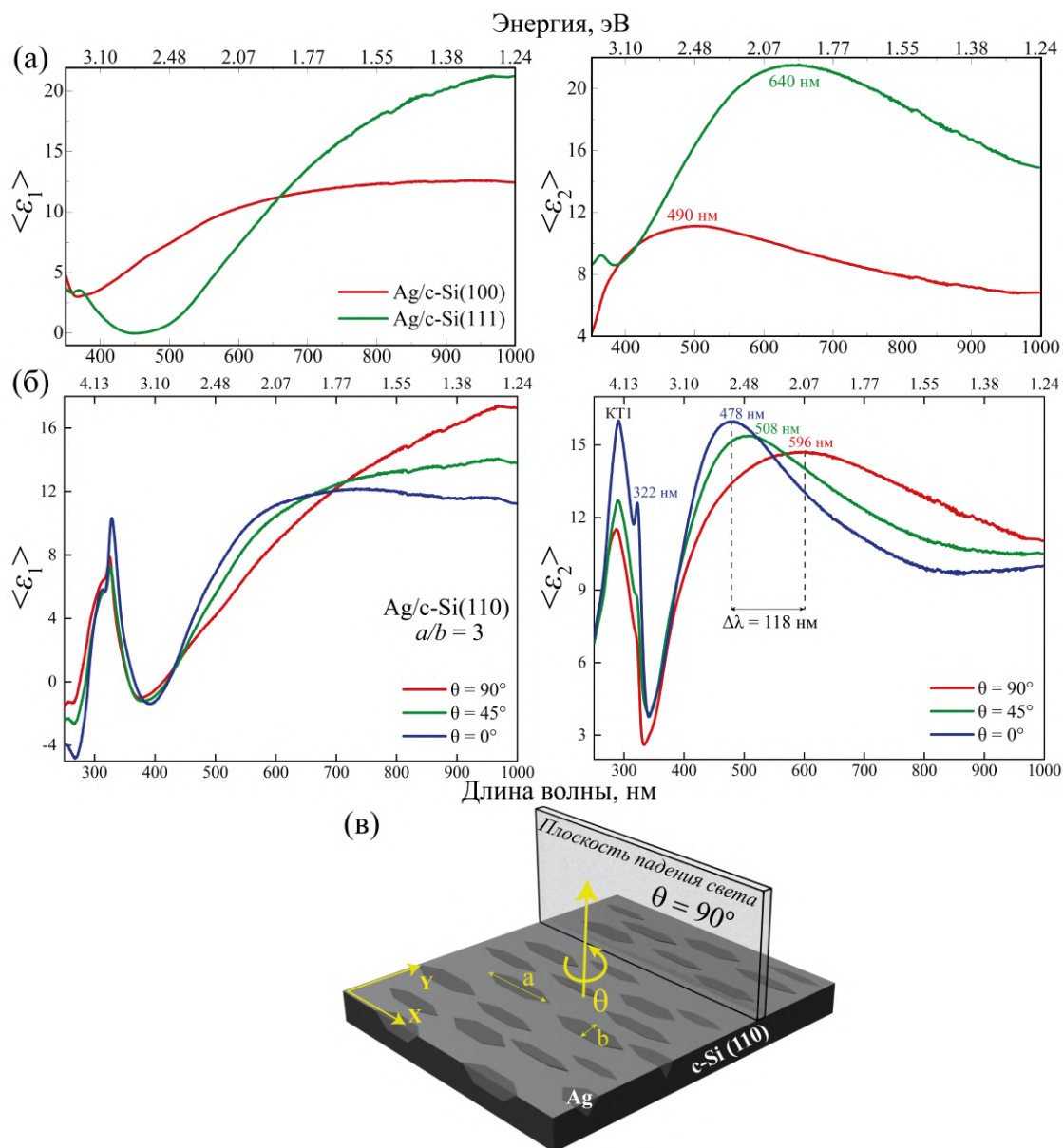


Рисунок 12 — Спектральные зависимости  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и  $\langle \epsilon_2 \rangle$  AgНЧ (1:1), внедренных в c-Si: (а) (100) и (111), (б) (110) ( $a/b = 3$ ). (в) Схематичная иллюстрация взаимного расположения образца и плоскости падения света при  $\theta = 90^\circ$ . Угол падения света  $\varphi = 70^\circ$

$C_0$  и  $I_0$  на c-Si подложке равны 1 ммоль/л и 10 отн.ед. соответственно. Таким образом, в итоговой сравнительной таблице 1 представлены данные КУ и LOD исследуемых композитных структур, откуда можно сделать вывод, что наилучшие показатели ГКР подложек демонстрируют структуры с сильно выраженной анизотропией формы (форма «лодки»,  $a/b = 3$ ). Для AgНЧ в форме «лодки» была продемонстрирована воспроизводимость результатов ГКР в зависимости от количества смывания и нанесения аналита (БЗ с концентрацией 10 нмоль/л). Сигнал от аналита после 5 смываний и нанесений упал в 12 раз, но оставался обнаруживаемым. Также было исследовано распознавание смешанного водного раствора на основе БЗ и кристаллического фиолетового (КФ) в концентрации 10 нмоль/л. Труд-

ность распознавания такого смешанного раствора возникает из-за значительного перекрытия полос КРС, демонстрируемых БЗ и КФ, особенно в спектральных областях, связанных с С–С валентным колебанием в кольце, поскольку оба соединения являются структурно похожими катионными трифенилметановыми красителями. Эти результаты показывают, что КФ можно обнаружить более эффективно, чем БЗ, в смешанных растворах, главным образом из-за более сильной хемосорбции на Ag поверхностях, что связано с присутствием аминогруппы, которая подавляет сигнал от БЗ.

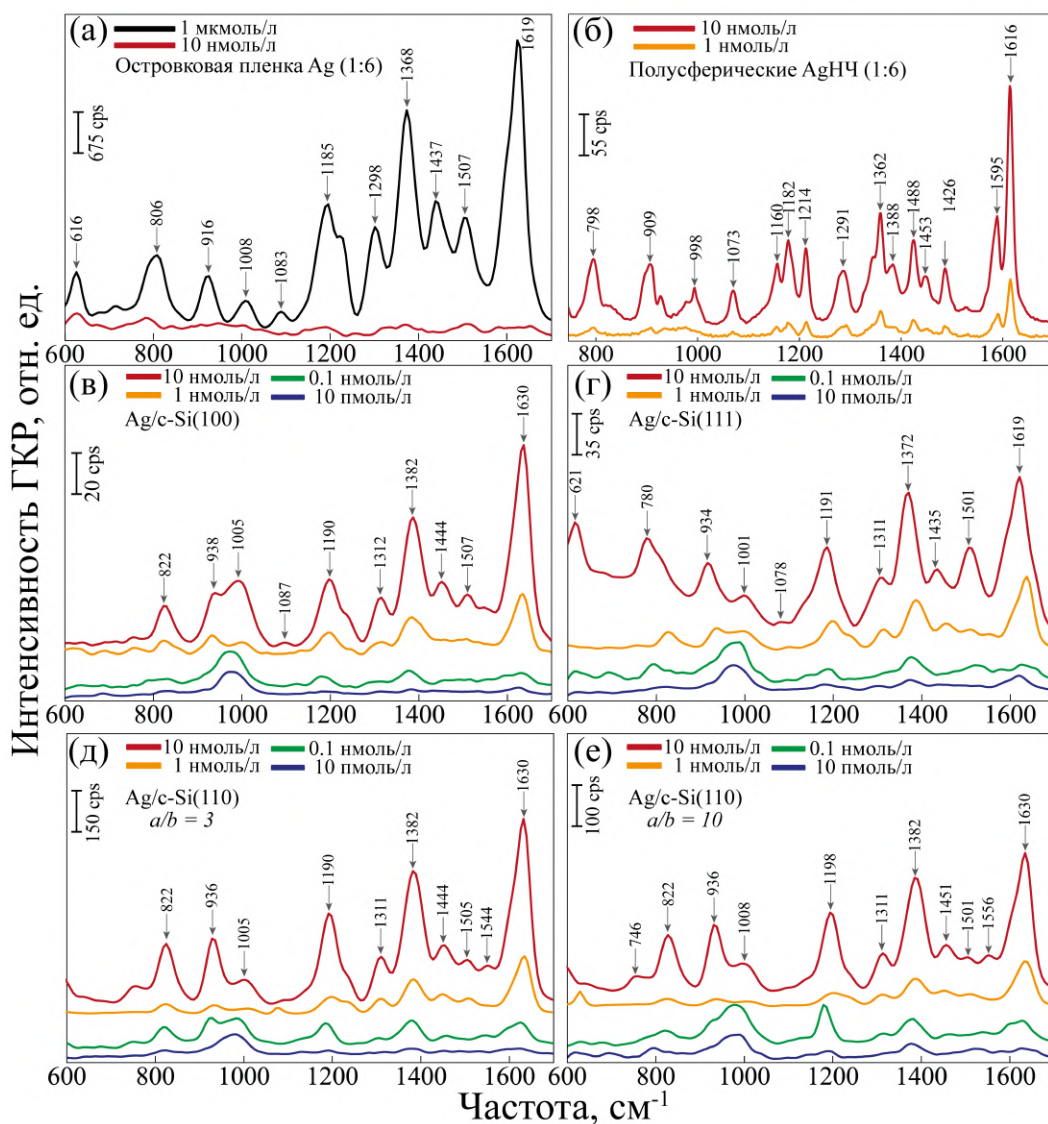


Рисунок 13 — Средние значения спектров ГКР аналита БЗ на (а) островковой пленке Ag (1:6), (б) полусферических AgНЧ (1:6), AgНЧ, внедренных в c-Si с кристаллографической ориентацией: (в) (100), (г) (111), (д) (110)  $a/b = 3$  и (е) (110)  $a/b = 10$ . Стрелками указаны характерные пики колебаний аналитов

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

1. Разработана методика получения уникальных функциональных композитных структур на основе c-Si матрицы с внедренными AgНЧ контролируемой формы, основанная на высокотемпературном отжиге островковых пленок Ag в атмосфере

Таблица 1 — Сравнения  $KU$  и LOD бриллиантового зеленого на исследуемых композитных структурах Ag/c-Si

Образец	$KU$	LOD, моль/л
Островковая	$4.3 \times 10^5$	$10^{-8}$
Полусферы	$6.2 \times 10^6$	$10^{-10}$
Пирамиды	$1 \times 10^7$	$10^{-11}$
Усеченные тетраэдры	$1.7 \times 10^7$	$10^{-11}$
«Лодки» ( $a/b = 3$ )	$9 \times 10^7$	$10^{-11}$

водяного пара. Предложен механизм внедрения AgНЧ, который происходит счет одновременных процессов окисления c-Si и диффузии атомов Si через сплав Ag-Si. Форма внедренных AgНЧ определяется ориентацией подложки: c-Si(100) — пирамида с 4-кратной симметрией; c-Si(110) — «лодка» с 2-кратной симметрией; c-Si(111) — усеченный тетраэдр с 3-кратной симметрией. Размеры и поверхностные факторы заполнения AgНЧ зависят от морфологии исходной островковой пленки Ag, полученной методом гальванического вытеснения из водного раствора  $AgNO_3:Hf$ . Исследованы морфология и структура островковых пленок Ag, а также промежуточного композита на основе массива полусферических AgНЧ на c-Si подложке.

2. Численно исследованы положения мод ЛПР в зависимости от формы, размеров AgНЧ, окружения, угла падения и поляризации света методами конечных элементов и конечных разностей во временной области. С помощью формализма квазинормальных мод проведен анализ отдельного вклада каждой собственной моды ЛПР в спектры сечений экстинкции AgНЧ в форме полусферы, пирамиды, «лодки» и усеченного тетраэдра на/в кремниевой подложке с учетом дисперсии диэлектрических проницаемостей от видимого до ближнего ИК-диапазонов.

3. Экспериментально исследованы оптические характеристики трех типов композитных структур. Определены положения ЛПР в спектральном диапазоне от видимого до ближнего ИК. Анизотропные AgНЧ в форме «лодки» при внедрении в c-Si(110) ориентируются вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ . Методом спектральной эллипсометрии было продемонстрировано, что такие AgНЧ демонстрируют оптическую анизотропию. При азимутальном повороте образца на  $90^\circ$  происходит изменение ориентации электрического поля волны относительно оси наночастиц с продольной на поперечную, что приводит к сдвигу спектрального положения ЛПР  $\sim 100$  нм ( $\sim 0.5$  эВ) в области 400–600 нм (2–3 эВ), причем величина сдвига определяется средним аспектным отношением AgНЧ.

4. Продемонстрирована функциональная возможность количественного обнаружения водных растворов синтетических органических красителей методом ГКР всех исследуемых структур. AgНЧ контролируемой формы, внедрённые в c-Si, демонстрируют предел обнаружения концентрации трифенилметанового красителя до 10 пмоль/л, обеспечиваемый коэффициентом усиления сигнала КРС  $\sim 10^7$ . По-

лученные результаты указывают на перспективность разработанных композитных структур в качестве высокочувствительных сенсоров.

### **Публикации автора по теме диссертации:**

- A1. Spectroscopic Characterization of Silicon Wire-Like and Porous Nanolayers in the Process of Metal-Assisted Chemical Etching of Single-Crystal Silicon / Y. Zharova, A. Ermina, S. Pavlov, Y. Koshtyal, V. Tolmachev // *Physica Status Solidi A*. — 2019. — Т. 216, № 17. — С. 1900318.
- A2. Silver particles embedded in silicon: The fabrication process and their application in surface enhanced Raman scattering (SERS) / A. A. Ermina, N. S. Solodovchenko, K. V. Prigoda, V. S. Levitskii, V. O. Bolshakov, M. Y. Maximov, Y. M. Koshtyal, S. I. Pavlov, V. A. Tolmachev, Y. A. Zharova // *Applied Surface Science*. — 2023. — Т. 608. — С. 155146.
- A3. 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, С. И. Павлов, Ю. А. Жарова // *Физика и техника полупроводников*. — 2023. — Т. 57, № 4. — С. 243—250.
- A4. Plasmonic disordered array of hemispherical AgNPs on SiO<sub>2</sub>@c-Si: their optical and SERS properties / A. A. Ermina, N. S. Solodovchenko, V. S. Levitskii, N. A. Belskaya, S. I. Pavlov, V. O. Bolshakov, V. A. Tolmachev, Y. A. Zharova // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2024. — Т. 169. — С. 107861.
- A5. Plasmonic hemispherical Ag nanoparticles on silicon substrate: A comprehensive study of optical properties / A. A. Ermina, N. S. Solodovchenko, V. O. Bolshakov, K. V. Prigoda, D. P. Markov, Y. A. Zharova // *Optical Materials*. — 2024. — Т. 157. — С. 116315.
- A6. Anisotropic process of Ag nanoparticles embedding into c-Si during high-temperature annealing / Y. A. Zharova, A. A. Ermina, N. S. Solodovchenko, V. O. Bolshakov, K. V. Prigoda, N. A. Belskaya, D. P. Markov, S. A. Grudinkin // *Applied Surface Science*. — 2025. — Т. 682. — С. 161549.
- A7. Optical anisotropy of boat-shaped silver nanoparticles embedded in silicon (110) / Y. A. Zharova, A. A. Ermina, K. V. Prigoda, V. O. Bolshakov, E. S. Fedorova, D. M. Markov // *Physics of Metals and Metallography*. — 2025. — Т. 126, № 14. — С. 1768—1775.
- A8. Boat-shaped Ag nanoparticles embedded in c-Si (110): From fabrication to potential SERS application / A. Ermina, N. Solodovchenko, A. Larin, V. Bolshakov, K. Prigoda, D. Markov, Y. Zharova // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2026. — Т. 211. — С. 113384.

- A9. Shape-controlled embedded silver nanoparticles and nanopits in silicon substrates (100), (110), (111): A comparative study of potential SERS application / A. Ermina, A. Larin, N. Solodovchenko, D. Markov, D. Krasilina, N. Belskaya, K. Prigoda, V. Bolshakov, Y. Zharova // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2026. — Т. 207. — С. 110462.

### **Результаты интеллектуальной деятельности:**

- A10. Жарова Ю. А., Ермина А. А. Патент на изобретение "Способ изготовления композитной наноструктуры на основе серебра и монокристаллического кремния". — 2025. — РФ, № 2853459 опублик. 23.12.2025, Бюл. № 36.

### **Тезисы докладов:**

- T1. **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;

- T2. **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;

- T3. **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;

- T4. **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;

- T5. **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;

- T6. **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 «Нанофизика и нанoeлектроника», г. Нижний Новгород, 15–18 марта, 2023. — С. 582–583;

T7. **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;

T8. **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;

T9. **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;

T10. 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;

T11. **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;

T12. 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 «Нанозеллектроника», г. Нижний Новгород, 10–14 марта, 2025. — С. 293;

T13. **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.

T14. Жарова, Ю.А. Оптические свойства наночастиц серебра, внедренных в монокристаллический кремний / Ю.А. Жарова, **А.А. Ермина**, В.О. Большаков, К.В. Пригода, В.А. Толмачев // Сборник тезисов V Байкальского материаловедческого форума (БМФ-2025), г. Улан-Удэ, 4–10 июля, 2025. — С. 243–446.

## Благодарности

Я глубоко признательна всем тем, без кого данная работа была бы невозможна.

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Юлии Александровне Жаровой за помощь в научно-исследовательской деятельности, за предоставленную возможность выполнения данной работы, обсуждение результатов и внимание.

Я также благодарна аспиранту Д.П. Маркову и к.ф.-м.н. С.И. Павлову за помощь в характеристике образцов методами РЭМ и ЭДС; аспирантке К.В. Пригоде за содействие в обработке экспериментальных данных; аспиранту В.О. Большакову за содействие в исследовании оптических характеристик образцов методом СЭ и поляризационной спектрофотометрии; к.ф.-м.н. Н.А. Бельской за помощь в характеристике образцов методом РСА; к.ф.-м.н. Д.А. Красиной за помощь в характеристике образцов методом ЭДС; к.ф.-м.н. С.А. Грудинкину за помощь в характеристике образцов методом АСМ; к.ф.-м.н. В.С. Левицкому за помощь в проведении исследований подложек методами КРС и спектроскопии полного отражения; к.ф.-м.н. А.О. Ларину за помощь в проведении исследований методами спектроскопии рассеяния света в геометрии темного поля и КРС; к.ф.-м.н. Н.С. Солодовченко за помощь в проведении численного моделирования и расчетов оптических характеристик исследуемых структур.

Отдельно хочу поблагодарить своих родителей Анжелу Ермину и Андрея Ермина, а также Николая Солодовченко, которые всегда верили в меня и поддерживали на этом нелегком пути.

## Список цитируемой литературы

1. Roadmap on plasmonics / M. I. Stockman [и др.] // Journal of Optics. — 2018. — Т. 20, № 4. — С. 043001.
2. Optical second harmonic generation from silicon (100) crystals with process tailored surface and embedded silver nanostructures for silicon nonlinear nanophotonics / G. Bhowmik [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2020. — Т. 128, № 16.
3. *Spinelli P., Polman A.* Prospects of near-field plasmonic absorption enhancement in semiconductor materials using embedded Ag nanoparticles // Optics Express. — 2012. — Т. 20, S5. — A641—A654.
4. *Roy A., Chini T. K., Satpati B.* A simple method of growing endotaxial silver nanostructures on silicon for applications in surface enhanced Raman scattering (SERS) // Applied Surface Science. — 2020. — Т. 501. — С. 144225.
5. Efficient and intuitive method for the analysis of light scattering by a resonant nanostructure / Q. Bai [и др.] // Optics Express. — 2013. — Т. 21, № 22. — С. 27371—27382.

6. Light interaction with photonic and plasmonic resonances / P. Lalanne [и др.] // *Laser & Photonics Reviews*. — 2018. — Т. 12, № 5. — С. 1700113.
7. *Garcia-Vergara M., Demésy G., Zolla F.* Extracting an accurate model for permittivity from experimental data: hunting complex poles from the real line // *Optics Letters*. — 2017. — Т. 42, № 6. — С. 1145—1148.
8. Surface-enhanced Raman spectroscopy / P. L. Stiles [и др.] // *Annual Review of Analytical Chemistry*. — 2008. — Т. 1. — С. 601—626.
9. *Losurdo M., Hingerl K.* Ellipsometry at the Nanoscale. Т. 268. — Springer, 2013.
10. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study / E. C. Le Ru [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — Т. 111, № 37. — С. 13794—13803.