

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Жарова Ю. А.

Санкт-Петербург — 2026

Оглавление

	Стр.
Список сокращений и условных обозначений	5
Введение	7
Глава 1. Фундаментальные и прикладные основы	
наноплазмоники	19
1.1 Введение в наноплазмонику	19
1.2 Методы синтеза металлических пленок/наночастиц на подложке	33
1.2.1 Осаждения металлических наночастиц на полупроводниковую подложку методом гальванического вытеснения	38
1.3 Методы внедрения металлических наночастиц в полупроводниковую подложку	42
1.3.1 Процесс модификации тонких металлических пленок при отжиге	51
1.4 Области применения наночастиц благородных металлов	56
1.4.1 Гигантское комбинационное рассеяние света	60
1.4.2 Применение наночастиц благородных металлов, внедренных в полупроводниковую подложку	63
Глава 2. Методики и материалы, используемые в работе	65
2.1 Композитные структуры, исследуемые в работе	65
2.2 Методика изготовления композитных структур	65
2.2.1 Островковые пленки Ag на c-Si поверхности	65
2.2.2 Массив полусферических AgНЧ на c-Si поверхности	68
2.2.3 AgНЧ, внедренные в приповерхностный слой c-Si	69
2.3 Исследуемые аналиты	69

2.4	Методы исследования композитных структур	70
Глава 3. Исследование морфологии и структуры		74
3.1	Композитная структура на основе островковой пленки Ag на c-Si поверхности	74
3.2	Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на c-Si поверхности	75
3.3	Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si	81
3.3.1	Выводы к Главе 3	95
Глава 4. Численное исследование оптических свойств композитных структур		97
4.1	Формализм квазинормальных мод	98
4.2	Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на c-Si поверхности	101
4.3	Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si	110
4.4	Выводы к Главе 4	123
Глава 5. Экспериментальное исследование оптических свойств композитных структур		124
5.1	Композитная структура на основе островковой пленки Ag на c-Si поверхности	124
5.2	Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на c-Si поверхности	130
5.3	Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si	137

5.4	Выводы к Главе 5	147
Глава 6. Функциональные свойства структур в качестве ГКР		
	подложек	149
6.1	Композитная структура на основе островковой пленки Ag на с-Si поверхности	149
6.2	Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на с-Si поверхности	153
6.3	Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой с-Si	162
6.4	Выводы к Главе 6	172
Заключение		173
Благодарности		175
Список литературы		176

Список сокращений и условных обозначений

- АСМ — атомно-силовая микроскопия
- БГ — бычий гемоглобин
- БЗ — бриллиантовый зеленый
- ГКР — гигантское комбинационное рассеяние
- ИК — инфракрасный
- КНМ — квазинормальные моды
- КРС — комбинационное рассеяние света
- КТ — критическая точка
- КУ — коэффициент усиления
- КФ — кристаллический фиолетовый
- ЛПР — локализованный плазмонный резонанс
- МК — метиловый красный
- НЧ — наночастицы
- ППП — поверхностный плазмон-поляритон
- РСА — рентгеноструктурный анализ
- РЭМ — растровая электронная микроскопия
- СЭ — спектральная эллипсометрия
- УФ — ультрафиолет
- ЭДС — энергодисперсионная спектроскопия
- c-Si — монокристаллический кремний
- CVD — химическое осаждение из паровой фазы
- EFA — приближение эффективного поля
- FDTD — конечная разность во временной области
- FDFD — конечная разность в частотной области
- FEM — метод конечных элементов

JCPDS — объединенный комитет по стандартным порошковым дифракционным данным

LOD — предел обнаружения

PML — идеально согласованный слой

PVD — физическое осаждение из паровой фазы

RMSE — среднеквадратичная ошибка

RSD — относительное стандартное отклонение

2D — двумерный

3D — трехмерный

Введение

Актуальность работы

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, медицине, биотехнологиях, пищевой промышленности и экологии [1; 2]. Наночастицы (НЧ), поддерживающие плазмонные возбуждения, обладают выраженными и настраиваемыми оптическими свойствами, связанными с локализованными плазмонными резонансами (ЛПР) [3]. Спектральное положение ЛПР определяется формой и размерами НЧ, материалом, межчастичными взаимодействиями, а также диэлектрической проницаемостью окружающей среды [4]. В связи с этим управление спектральными характеристиками ЛПР остается актуальной задачей как для теоретических, так и для экспериментальных исследований [5]. 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 ~ 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 (c-Si). Такие структуры открывают дополнительные возможности для ряда перспективных приложений. Например, (I) нелинейная

оптика [6], поскольку объемный кремний обладает кубической гранецентрированной кристаллической структурой типа алмаза, что означает равенство нулю поляризации второго порядка. При внедрении AgНЧ в c-Si, нарушается симметрия, за счет чего может существовать дипольный отклик второго порядка, позволяющий использовать нелинейные оптические процессы для преобразования длины волны. Кроме того, возбуждение ЛПР приводит к усилению генерации второй гармоники за счет усиления оптического поглощения. (II) Фотовольтаика [7], так как AgНЧ в c-Si способны усиливать поглощение излучения в ближнем ИК-диапазоне за счет значительного усиления ближнего поля. (III) Сенсорика на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [8], поскольку полупроводниковая поверхность стабилизирует AgНЧ и препятствует их агломерации, что важно для получения подложек с воспроизводимым и пространственно однородным сигналом ГКР. 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 c-Si, а также создание экономически эффективной и воспроизводимой технологии их изготовления представляют собой актуальную задачу. Объединение подходов наноплазмоники с полупроводниковой технологией потенциально 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-Si и разупорядоченного массива AgНЧ, 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 AgНЧ контролируемой формы, внедренных в приповерхностный слой c-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 AgНЧ.

4. Провести численное моделирование и расчеты для описания оптических свойств исследуемых композитных структур в зависимости от формы и размера AgНЧ.

5. Исследовать функциональные свойства полученных композитных структур методом ГКР с применением сверхмалого количества трифенилметановых красителей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Внедрение наночастиц Ag в приповерхностный слой c-Si при высокотемпературной обработке ($T > T_{\text{эвтектики}}(\text{Ag-Si})$) островковой пленки Ag в атмосфере водяного пара достигается за счет одновременных процессов окисления c-Si и диффузии атомов Si через сплав Ag-Si.

2. Форма внедренных наночастиц Ag определяется ориентацией подложки: c-Si(100) — четырёхгранная пирамида, c-Si(110) — «лодка», c-Si(111) — усечённый тетраэдр. Размеры и поверхностный фактор заполнения наночастиц Ag контролируются концентрацией раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$,

- временем реакции гальванического вытеснения и длительностью последующей высокотемпературной обработки.
3. Анизотропные наночастицы Ag в форме «лодки» при внедрении в c-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 и атомно-силовой микроскопий. Структурные характеристики изучались методами рентгеноструктурного анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Оптические свойства исследовались методами спектральной эллипсометрии, спектроскопии полного отражения, поляризационной спектрофотометрии, спектроскопии упругого рассеяния света в геометрии темного поля и комбинационного рассеяния света. 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 дисперсии диэлектрических проницаемостей, с применением формализма квазинормальных мод.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 14 всероссийских и международных научных конференциях: Междуна-

родная 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 «Наноп физика 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 «Наноп физика 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.

Объем и структура диссертации Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 193 страниц с 81 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 167 наименований.

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 SiO₂@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 опубл. 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;

Т3. **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;

Т4. **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;

Т5. **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;

Т6. **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 «Нанопластика и наноэлектроника», г. Нижний Новгород, 15–18 марта, 2023. — С. 582–583;

Т7. **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 SiO₂/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 «Нанопизика и наноэлектроника», 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.

Глава 1. Фундаментальные и прикладные основы наноплазмоники

1.1 Введение в наноплазмонику

Плазмоника (или наноплазмоника) — это быстро развивающееся научно-технологическое направление, которое объединяет фундаментальные исследования и приложения, охватывающие такие области, как физика, химия, биология, медицина, инженерия, пищевые науки и науки об окружающей среде.

Исследования Майкла Фарадея ознаменовали рождение области плазмоники. Еще в 1857 году он провел пионерские исследования оптических свойств листового золота, которое было отбито настолько тонко, что становилось полупрозрачным, пропуская зеленую и отражая желтую часть падающего солнечного света [9]. Он также синтезировал коллоидные наночастицы (НЧ) золота (тетрахлораурат натрия (III)) и исследовал их насыщенные цвета. Позже, в 1904 году, Максвелл Гарнетт дал подробное объяснение происхождения ярких цветов данных коллоидных растворов, описав оптические свойства прозрачных сред с высокой плотностью металлических НЧ, в терминах объемных оптических констант — действительной и мнимой частей показателя преломления [10]. В своей математической модели он применил теорию для металлов, разработанную Друде, и описание электромагнитных свойств малых сфер, разработанное лордом Рэлеем.

Первое наблюдение распространяющихся поверхностных плазмонов на металлических пленках относится к 1902 году, когда Роберт Вуд заметил аномалии в оптических измерениях отражения на металлических решетках [11]. В 1941 году происхождение аномалий Вуда было объяснено Уго Фано, который предположил важную роль возбуждения поверхностных волн [12]. В 1956 году Дэвид Пайнс теоретически описал характерные потери энергии, испыты-

ваемые быстрыми электронами, проходящими через металлы, и приписал эти потери коллективным колебаниям свободных электронов внутри металла [13], назвав их «плазмонами» по аналогии с более ранними работами по плазменным колебаниям в газовых разрядах. Это оригинальное исследование положило начало постоянно растущему потоку публикаций в области плазмоники. В 1957 году Руфус Ричи в работе [13] обнаружил, что быстро движущиеся электроны теряют свою энергию при прохождении через тонкую металлическую пленку. Он предсказал, что это может быть связано с самоподдерживающимися колебаниями, которые существовали на металлических поверхностях. В 1959 году Пауэлл и Свон в своей работе [14] подтвердили это экспериментально на алюминии. В 1960 году Стерн и Феррелл назвали данные колебания «поверхностными плазмонами» [15]. В 1968 году Отто, Кречман и Ретер представили методы оптического возбуждения поверхностных плазмонов на металлических пленках, что сделало эксперименты по плазмонным явлениям легкодоступными для многих исследователей [16–18]. Термин «поверхностный плазмон-поляритон» ввел Каннинген и соавторы в 1974 году [19]. На данном этапе основные свойства поверхностных плазмонов были достаточно хорошо изучены. Однако связь с оптическими свойствами отдельных металлических НЧ еще не была установлена.

Только в 1970 году, через 65 лет после публикации Максвелла Гарнетта, Крейбиг и Захариас проанализировали электронный и оптический отклик золотых (Au) и серебряных (Ag) НЧ, а также впервые привели описание оптических свойств металлических НЧ в контексте локализованных возбуждений поверхностных плазмонов [5]. С этого момента количество публикаций, посвященных оптическому отклику НЧ благородных металлов в зависимости от размера, формы, расположения, окружающей среды и температуры, резко возросло. Необходимо отметить, что данные исследования и сейчас представляют значительный интерес, спустя 55 лет, благодаря прогрессу в технологиях синтеза наноструктур и совершенствованию методов их визуализации и анализа.

Открытие гигантского комбинационного рассеяния света в 1974 году, когда Мартин Флейшман и соавторы наблюдали усиленное комбинационное рассеяние от молекул пиридина, адсорбированного на шероховатом Ag [20], стало импульсом исследования наноплазмоники и ее практического применения. Но значительный прорыв в области наноплазмоники и ее приложений произошел только в XXI веке.

Итак, наноплазмоника — это раздел нанофотоники, которая изучает явления, возникающие при взаимодействии света с металлическими или сильно легированными полупроводниковыми наноструктурами. В первом приближении электроны металлической НЧ движутся свободно и периодически смещаются относительно ионов решетки, движимые внешним электрическим полем. Смещение создает заряды на противоположных поверхностях, и, поскольку эти заряды притягиваются друг к другу, то также существует возвращающая сила. Результатом является электронный осциллятор, чей квант называется поверхностным плазмоном, частота которого определяется возвращающей силой и эффективной массой электрона [1]. В работе [21] было показано, что поверхностные плазмоны существуют только тогда, когда диэлектрическая функция металла (ϵ) имеет отрицательную действительную часть ($\text{Re}(\epsilon) < 0$). Поверхностный плазмонный резонанс хорошо выражен, когда потери достаточно малы ($\text{Im}(\epsilon) \ll \text{Re}(\epsilon)$). Это известное свойство хорошего плазмонного металла, справедливое, например, для Ag в большей части видимого диапазона, по сравнению с Au, у которого из-за межзонного перехода данные условия выполняются при $\lambda > 600$ нм. Важным параметром поверхностного плазмонного резонанса является его добротность (Q) [22]:

$$Q = \frac{\omega}{2\gamma} = \frac{\omega}{2\text{Im}(\epsilon(\omega))} \frac{\partial \text{Re}(\epsilon(\omega))}{\partial \omega}, \quad (1.1)$$

где γ — спектральная ширина резонанса (затухание), ω — его частота.

Стоит отметить, что чаще используют следующее определение добротности:

$$Q = -\frac{\text{Re}(\varepsilon(\omega))}{\text{Im}(\varepsilon(\omega))}. \quad (1.2)$$

Добротность определяет, сколько оптических периодов свободных колебаний поверхностного плазмона происходит до полного затухания поля. Она также показывает, во сколько раз локальное оптическое поле \mathbf{E} на поверхности металлической НЧ превышает внешнее падающее поле \mathbf{E}_0 , а именно: $\mathbf{E}/\mathbf{E}_0 \sim Q$. Характерное значение Q для хорошего плазмонного металла, как Ag или Au, в красной/ближней инфракрасной (ИК) спектральной области относительно велико, $Q \sim 100$, поэтому интенсивность локального поля превышает интенсивность внешнего поля на четыре порядка $I/I_0 \sim Q^2 \sim 10^4$. Резонансное усиление локальных полей лежит в основе многих фундаментальных явлений и множества приложений плазмоники, которые будут рассмотрены ниже.

Добротности, рассчитанные в соответствии с уравнениями (1.1) и (1.2) для Ag и Au с использованием данных $\varepsilon(\omega)$ из работы [23], продемонстрированы на рисунке 1.1(а,б). Они достаточно хорошо применимы в красной и более длинноволновой спектральных областях, но не в желто-синей области, где важны межзонные переходы d -диапазона. Это связано с тем, что $\varepsilon(\omega)$ металлов описывается моделью Друде. Видно, что Ag является гораздо лучшим плазмонным металлом, чем Au, так как его Q в несколько раз превышает Q Au.

В зависимости от длины распространения моды возбуждения поверхностного плазмона можно разделить на (1) поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) и на (2) локализованный плазмонный резонанс (ЛПР) [24]:

1. Электромагнитные волны, которые распространяются на границе раздела между металлом и диэлектриком, называются ППП (Рисунок 1.1(в)). При возбуждении ППП моды электроны распределяются в пространстве в

виде волнообразной картины из-за связи электромагнитного поля с плазмой проводника. Такие волны являются поперечно-магнитными или ТМ-волнами (р-поляризованными), то есть магнитное поле перпендикулярно их волновому вектору $\mathbf{k}_{\text{ППП}}$ и лежит в плоскости интерфейса [24]. Волновой вектор $\mathbf{k}_{\text{ППП}}$ всегда выше, чем у электромагнитной волны той же частоты, распространяющейся в диэлектрике. Поскольку волновой вектор в плоскости должен сохраняться — условие, эквивалентное сохранению внутривекторной компоненты линейного импульса, то невозможно возбудить ППП на границе раздела электромагнитной волной, распространяющейся в диэлектрике, и ППП не может излучаться в диэлектрик. Поэтому ППП являются «темными волнами» [1]. Несоответствие должно быть преодолено путем объединения электромагнитных и ППП мод на интерфейсе, когда $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0$. ППП моду можно возбудить, например, с использованием призм (призменный ввод), разработанных Отто [16] и Кречманом [18], либо дифракционных решеток [11] (решеточный ввод) для удовлетворения условий сохранения импульса и фазового согласования.

Так как ППП волны распространяются вдоль интерфейса металл-диэлектрик (Рисунок 1.1(в)), а энергия поля экспоненциально затухает по оси z , как показано на рисунке 1.1(г), то ППП волна является своего рода эванесцентной волной. Граничное условие при ТМ-моде падающего поля требует для диэлектрической функции металла и диэлектрика (например, воздуха) выполнение следующего соотношения: $\frac{k_1}{k_2} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ при $\text{Re}(\varepsilon_1) < 0$ и $\varepsilon_2 > 0$, где k — проекция мнимого волнового вектора в направлении z двух сред, обратная величина определяет длину затухания поля в этом же направлении ($1/k = \delta$) и представляет собой поперечный масштаб локализации волны [24]. Аналогично, для поперечной электрической (ТЕ) моды граничное условие требует: $A_1(k_1 + k_2) = 0$, что выполняется только при $A_1 = 0$. Следовательно, для ТЕ-поляризации не существует ППП. Таким образом, дисперсионное соотношение для ППП моды, выведенное из уравнений Максвелла, выглядит следующим образом [24]:

$$k_{\text{ППП}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (1.3)$$

где $k_0 = \omega/c$ — волновой вектор волны, распространяющейся в вакууме, c — скорость света.

На рисунке 1.1(д) представлены дисперсионные соотношения ППП (красная сплошная линия) и объемного плазмона (зеленая сплошная линия) ($\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2$, где $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$ — плазменная частота газа свободных электронов, а n, ε_0, e, m — плотность свободных носителей, диэлектрическая проницаемость свободного пространства, заряд и масса электрона соответственно.) Так, при $\omega < \omega_p$ электромагнитные волны в металле не распространяются, а при $\omega > \omega_p$ распространяются поперечные электромагнитные волны. При малых волновых числах (или низких частотах) коэффициент распространения ППП близок к k_0 , и ППП приобретают природу скользящего светового поля (волны Зоммерфельда-Ценнека), так как поля проникают вглубь диэлектрика на расстояние большее длины волны. При больших же волновых числах ППП приближаются к частоте характерного поверхностного плазмона $\omega_{\text{ППП}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$ [24]. Также стоит отметить, что на дисперсионных соотношениях, построенных по модели Друде для идеального проводника, то есть без затухания $\text{Im}(\varepsilon_1 = 0)$, имеется «щель» (область затухания), в которой $k_{\text{ППП}}$ принимает чисто мнимые значения, и, следовательно, распространение волн невозможно. При учете затухания, в случае реальных металлов, когда коллективные возбуждения поглощаются электронами и межзонными электронными переходами, ε_1 является комплексной величиной, в интервале частот между $\omega_{\text{ППП}}$ и ω_p появляются квазисвязанные моды, то есть ППП экспоненциально затухают на длине распространения равной $(2\text{Im}(k_{\text{ППП}}))^{-1}$ [24].

2. В отличие от ППП, ЛПР представляет собой локализованное (нераспространяющееся или стоячее) возбуждение электронов проводимости электромагнитным полем, которое существует в субволновых металлических

наноструктурах (Рисунок 1.1(е)). ЛПР возбуждается под действием света вследствие кривизны поверхности НЧ, что является преимуществом по сравнению с ППП. Простота возбуждения ЛПР связана с изменением эффективной силы, действующей на электроны, что приводит к усилению поля внутри/вне объема НЧ.

Вывод частоты ЛПР основан на приближении Рэлея (квазистатическом или дипольном) при условии, что размер металлической НЧ значительно меньше длины волны света [26]. Такое условие накладывает постоянство фазы гармонически осциллирующего электромагнитного поля в объеме НЧ, тогда нахождение пространственного распределения амплитуд поля упрощается до задачи для НЧ в однородном поле, а временные фазы гармоник одинаковы для любых точек внутри НЧ. Уравнения Максвелла сводятся к уравнению непрерывности для электростатического потенциала [21; 27].

Аналитическое решение в рамках квазистатического приближения для однородной и изотропной наносферы с радиусом (R) и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ в среде с ε_m , помещенной в однородное электрическое поле (Рисунок 1.1(з)), заключается в решение уравнения Лапласа для электростатического потенциала ($\nabla^2\varphi = 0$), с помощью которого находится напряженность электрического поля ($\mathbf{E} = -\nabla\varphi$), затем поиск общего решения с полиномами Лежандра порядка l ($P_l(\cos\theta)$), где θ — угол между радиус-вектором произвольной точки P и осью z , с помощью которых записываются потенциалы внутри и вне наносферы, которые определяются из граничных условий: на бесконечности и на поверхности сферы [28]. Так как внешнее поле поляризует сферу, наводя дипольный момент (\mathbf{p}), то можно ввести комплексную поляризуемость α . Таким образом, важным результатом квазистатического приближения является формула:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (1.4)$$

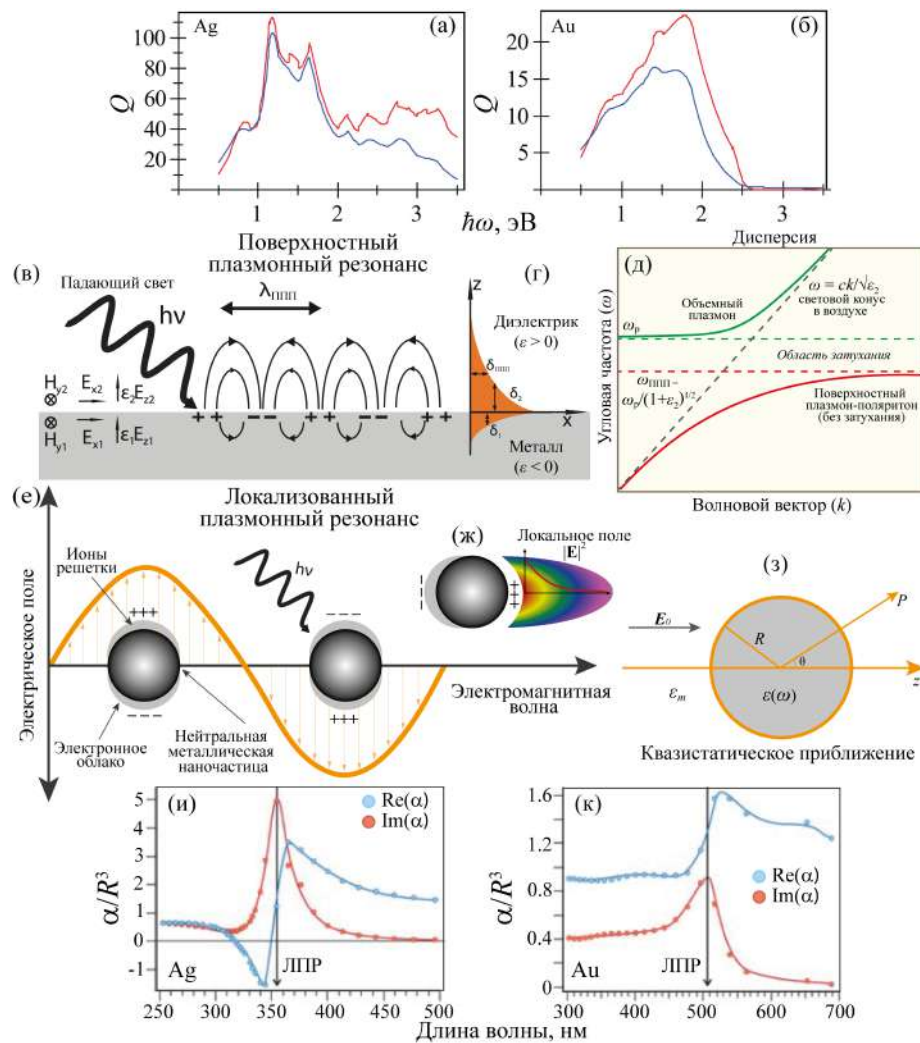


Рисунок 1.1 — Добротность (Q) для (а) Ag и (б) Au, рассчитанная по уравнениям (1.1) (красная линия) и (1.2) (синяя линия), адаптировано из работы [1]. Схематичные иллюстрации: (в) возбуждение ППП на границе диэлектрик-металл; (г) локальная компонента электрического поля, которая усиливается вблизи поверхности и экспоненциально затухает с расстоянием в направлении, нормальном к интерфейсу. (д) Дисперсионные соотношения объемного плазмона и ППП, построенное по модели Друде без затухания. (е) Возбуждение ЛПР электрическим полем, (ж) распределение напряженности поля вокруг НЧ с возбужденным плазмоном; (з) наносфера, помещенная в однородное электростатическое поле. (и, к) Квазистатическая поляризуемость (α) сферических AgНЧ и AuНЧ, рассчитанная по уравнению (1.4), адаптировано из работы [25]

Для примера, на рисунке 1.1(и,к) представлена спектральная зависимость $\text{Re}(\alpha)$ и $\text{Im}(\alpha)$, посчитанная по формуле 1.4, для сферических AgНЧ и AuНЧ, нормированная на R^3 [25]. Диэлектрическая проницаемость материалов взята из работы [29]. Видно, что $\text{Im}(\alpha)$ для Ag принимает максимальное значение на

длине волны ЛПР, что соответствует повышенным C_{abs} или C_{sca} в зависимости от размера НЧ. Золото демонстрирует похожее, но менее эффективное поведение из-за больших потерь. Так, $\text{Im}(\alpha)$ для Au остается относительно большой на длинах волн ниже ЛПР из-за сильных межзонных переходов. $\text{Re}(\alpha)$ претерпевает большие изменения вблизи ЛПР, у Ag (металл с низкими потерями) она принимает отрицательные значения на длинах волн ниже ЛПР, пересекает нуль вблизи ЛПР и становится положительной в длинноволновой области.

Так как поляризуемость испытывает резонансное усиление при минимальности знаменателя формулы 1.4, которое приводит к усилению поля как внутри, так и вне НЧ, то удобно различать две области вокруг НЧ: ближнее и дальнее поля. В ближней зоне, где $kr \ll 1$, поле выглядит следующим образом [28]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{r^3} e^{-i\omega t}. \quad (1.5)$$

На рисунке 1.2(а) представлены распределения ближнего поля металлической НЧ, нормированные на падающее поле [26], откуда видно, что НЧ действует как эффективная оптическая антенна, преобразуя распространяющуюся электромагнитную энергию (дальнее поле) в сильно локализованные ближние поля. В дальней зоне или зоне излучения, $kr \gg 1$, поле можно выразить как [28]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}}{r} e^{kr - \omega t}. \quad (1.6)$$

Излучение в дальней зоне, рассеянное дипольной модой ЛПР (Рисунок 1.2(б)), демонстрирует типичную диаграмму направленности излучения дипольной радиоантенны [26].

В книге [30] представлен вывод уравнений поляризуемости для НЧ в форме эллипсоида, а также для ядра/оболочки. Из формулы 1.4 вытекает условие Фрелиха (при малой величине $\text{Im}(\epsilon)$):

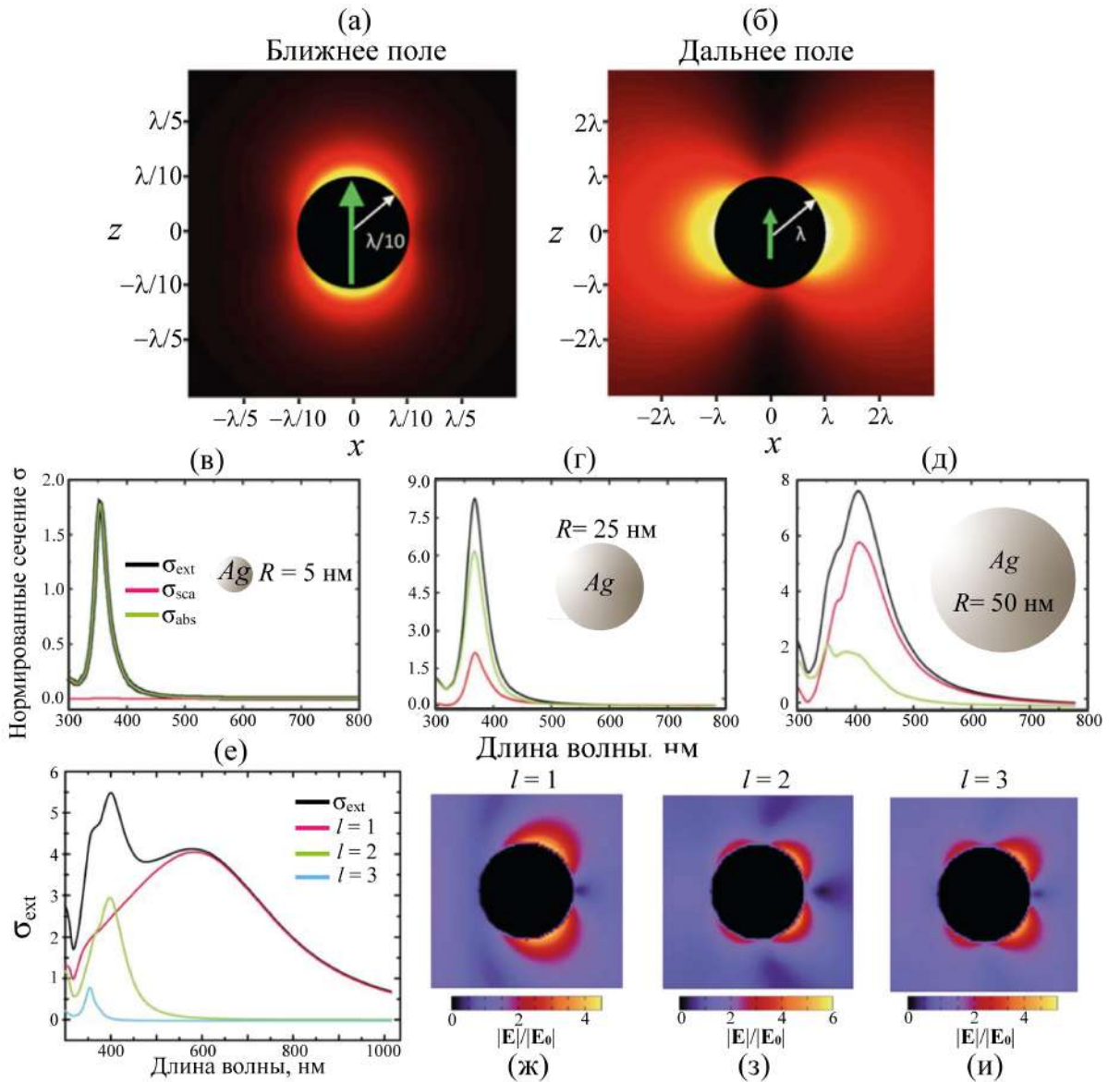


Рисунок 1.2 — (а) Модуль амплитуды ближнего поля вокруг плазмонного диполя ($r \ll \lambda$) и (б) модуль диаграммы направленности дальнего поля, испускаемого плазмонным диполем ($r \gg \lambda$), адаптировано из работы [26]. (в-д) Спектры нормированных сечений экстинкции, рассеяния и поглощения сферических AgНЧ в воздухе с $R = 5; 25; 50$ нм, адаптировано из работы [25]. (е) Относительные вклады мультиполей с порядком (l) в σ_{ext} AgНЧ размером 200 нм в воздухе. (ж-и) Распределение интенсивности электрического поля вокруг НЧ, соответствующее $l = 1; 2; 3$, адаптировано из работы [25]

$$Re(\varepsilon(\omega)) = -2\varepsilon_m. \quad (1.7)$$

Для металлической наносферы с диэлектрической функцией Друде, находящейся в воздухе, условие Фрелиха выполняется при частоте $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$.

Из условий Фрелиха следует, что металлические НЧ чувствительны к смене окружающей среды, так как с увеличением диэлектрической проницаемости окружения, ЛПР смещается в красную спектральную область. Следствием резонансной поляризуемости является усиление рассеяния и поглощения света. Используя электромагнитные поля осциллирующего электрического диполя и вектор Пойнтинга [30], рассчитываются сечения рассеяния (C_{sca}) и поглощения (C_{abs}):

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (1.8)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}(\alpha) = 4\pi k R^3 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|. \quad (1.9)$$

Откуда полное сечение экстинкции ($C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$) для сферической НЧ с объемом V и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ выглядит следующим образом:

$$C_{ext} = 9k\varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (1.10)$$

На рисунке 1.2(в-д) представлены сечения экстинкции (черные линии), рассеяния (розовые линии) и поглощения (зеленые линии), нормированные на поперечное сечение, Ag наносфер в зависимости от размера [25]. Так, для малых размеров ($R = 5$ нм), ЛПР состоит из одиночной дипольной моды, основной вклад в которую вносит поглощение. С увеличением размера НЧ относительный вклад в экстинкцию от рассеяния увеличивается, как и ожидалось из зависимостей R^6 и R^3 ((1.8) и (1.9)). Квазистатическое приближение не учитывает никакой зависимости спектрального положения ЛПР от размера НЧ. Однако с увеличением размера НЧ увеличивается и динамическая деполяризация, которая приводит к красному смещению и уширению ЛПР. Дипольная мода ЛПР сдвигается с 354 до 466 нм с увеличением размера наносфер от 10 до 100 нм

(Рисунок 1.2(в-д)). Для более сложных форм НЧ, например, куб, пирамида и т.д., аналитический расчет C_{ext} очень усложняется. Поэтому для решения данной проблемы были разработаны численные методы, включая дискретное дипольное приближение (англ. Discrete Dipole Approximation (DDA)) [31], метод конечной разности во временной области (англ. Finite Difference Time Domain (FDTD)) [32] и метод конечных элементов (англ. Finite Element Method (FEM)) [33].

Правильное описание сферических НЧ, размер которых превышает 5 % длины волны, требует строгого подхода вследствие фазового сдвига в объеме. В 1908 году Густав Ми представил работу [34], в которой были интерпретированы цвета коллоидного Au с помощью теории, описывающей рассеяние и поглощение электромагнитного излучения сферой. Теория Ми представляет собой разложение внутреннего поля сферы и рассеянного поля в ряды из нормальных мод, основанный на уравнениях Максвелла для сферических НЧ, с использованием диэлектрической проницаемости НЧ и их окружения. Общие выражения для сечений рассеяния и экстинкции имеют вид:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (1.11)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(a_l + b_l), \quad (1.12)$$

где a_l, b_l выражаются следующим образом:

$$a_l = \frac{\epsilon_m m^2 j_l(x) [x j_l(x)]' - \epsilon j_l(x) [m x j_l(mx)]'}{\epsilon_m m^2 j_l(mx) [x h_l^{(1)}(x)]' - \epsilon h_l^{(1)}(x) [m x j_l(mx)]'}, \quad (1.13)$$

$$b_l = \frac{\epsilon j_l(x) [x j_l(x)]' - \epsilon_m j_l(x) [m x j_l(mx)]'}{\epsilon j_l(mx) [x h_l^{(1)}(x)]' - \epsilon_m h_l^{(1)}(x) [m x j_l(mx)]'}, \quad (1.14)$$

где j_l и h_l — функции Бесселя и Ханкеля соответственно; $x = kR$; $m = n/n_m$, n — комплексный показатель преломления НЧ, а n_m — показатель преломления

окружающей среды. Число l соответствует диполю ($l = 1$), квадруполью ($l = 2$), октуполью ($l = 3$) и так далее.

Откуда пик ЛПР для соответствующего l может быть аппроксимирован следующим образом:

$$\omega_l = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{l}{l+1}\epsilon_m}}. \quad (1.15)$$

На рисунке 1.2(е) представлен относительный вклад каждого мультипольного порядка в полное сечение экстинкции Ag наносферы диаметром 200 нм [25]. Пики в коротковолновой области соответствуют квадрупольному и октупольному возбуждениям, в то время как более широкий резонанс в длинноволновой области обусловлен дипольным возбуждением, что подтверждается распределением электрического поля вокруг НЧ, полученным при освещении сбоку (слева) плоской волной на резонансной частоте каждой моды и нормированным на падающее поле (Рисунок 1.2(ж-и)). Поле, соответствующее дипольной моде ($l = 1$), имеет два лепестка, в то время как квадруполь ($l = 2$) имеет четыре лепестка. Из-за большого спектрального перекрытия с дипольной модой и квадруполь, и диполь возбуждаются одновременно. Картина несимметрична, имеет большие усиления на правой стороне, где диполь вносит свой основной вклад. Картина усиления на длине волны октупольного резонанса ($l = 3$) почти идентична картине квадруполя, в данном случае вклад в σ_{ext} октупольной моды очень мал.

Когда две или более НЧ находятся в непосредственной близости, локализованные плазмоны НЧ взаимодействуют друг с другом через их оптические ближние поля, создавая связанные моды ЛПР [35]. Резонансные частоты таких связанных НЧ сильно зависят от межчастичного расстояния, сдвигаясь в красную область, по отношению к локализованным плазмонам отдельно стоящих НЧ [35]. Кроме того, их связанные электрические поля сильнее и более локализованы в зазорах между НЧ [36]. На рисунке 1.3(а,б) представлены картины

усиления электрического поля ($|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$), генерируемые вокруг одной 25 нм AgНЧ и вокруг 25 нм димера AgНЧ на расстоянии 5 нм [25]. Наблюдается эффект «горячей точки» [37] (англ. «hot spot») — сильной локализации электромагнитного поля (усиления) в зазоре, полученном в результате связи ближнего поля между НЧ.

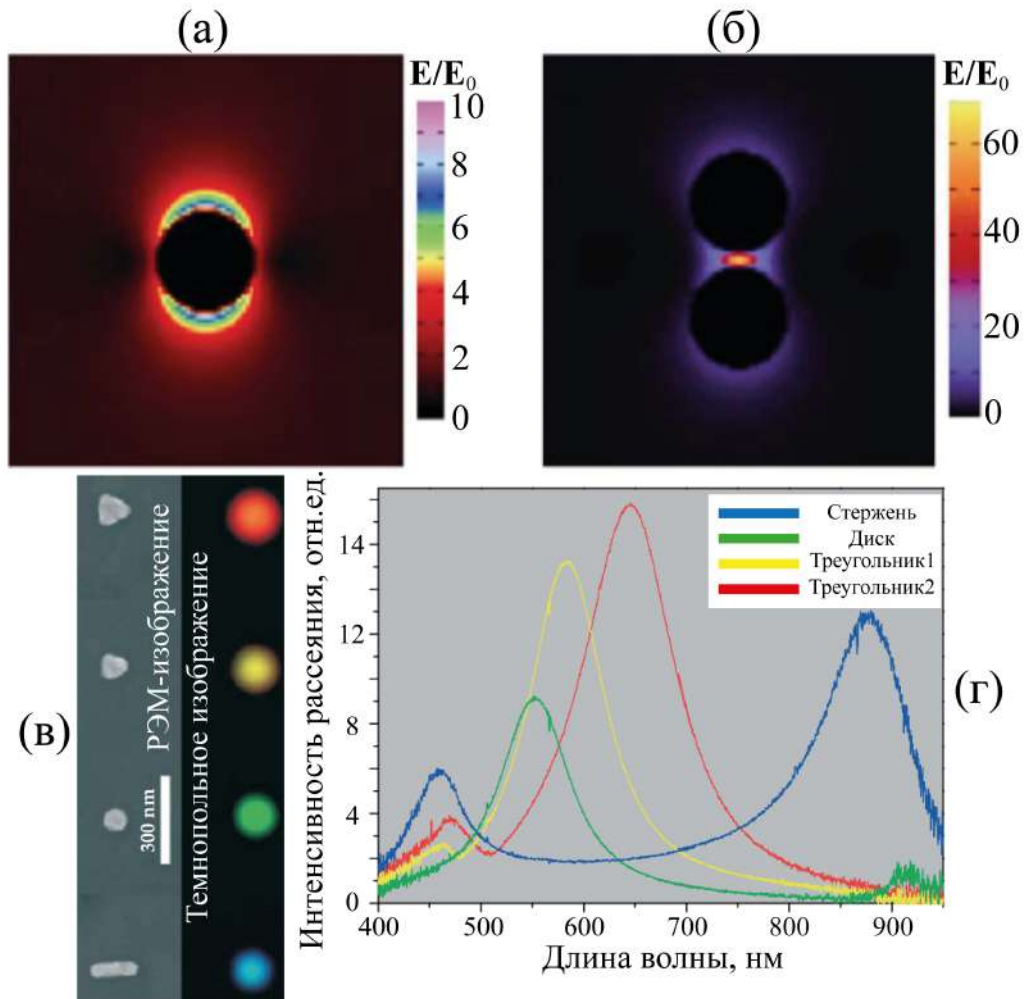


Рисунок 1.3 — (а) Распределение усиления ближнего поля, создаваемое сферической AgНЧ размером 25 нм и (б) димером сферических AgНЧ на расстоянии 5 нм соответственно, падающее поле поляризовано вертикально, адаптировано из работы [25]. (в) РЭМ-изображения AgНЧ в форме стержня, диска и двух треугольников с соответствующим темнопольным изображением; (г) спектры рассеяния НЧ разной формы, адаптировано из работы [38]

Помимо размера, материала НЧ и межчастичного расстояния, на спектральное положение ЛПР сильно влияет форма НЧ. На рисунке 1.3(в) продемонстрирована зависимость длины волны ЛПР от формы НЧ: стержень,

диск и треугольник. AgНЧ имеют ширину ~ 30 нм и расположены на кремниевой подложке, покрытой 20 нм оксида индия и олова (англ. ITO) [38]. Отчетливо окрашенное излучение света от каждой формы на темнопольном изображении иллюстрирует, что частоту ЛПР металла можно настраивать, изменяя размер и форму НЧ. В спектрах рассеяния видно (Рисунок 1.3(г)), что НЧ с удлиненной формой (стержень) приобретают смещенные в красную и синюю спектральные области ЛПР моды из-за разных расстояний между зарядами на противоположных поверхностях.

Таким образом, высокая локализация электромагнитного поля, значительное усиление поглощения и рассеяния света, а также высокая чувствительность к внешней среде, характерные для структур с локализованными плазмонными резонансами, открывают широкие перспективы для реализации высокоэффективных сенсорных систем, инновационных методов диагностики и терапии в медицине, повышения эффективности преобразователей солнечной энергии и миниатюризации активных оптических компонентов.

1.2 Методы синтеза металлических пленок/наночастиц на подложке

Для получения металлических пленок/НЧ используются различные методы, которые подразделяются на два основных типа: подход «сверху вниз» и «снизу вверх». Основные методы перечислены на рисунке 1.4. Принципиальное различие между этими двумя подходами заключается в исходном материале для получения НЧ. В качестве исходного материала в подходе «сверху вниз» используется объемный материал, а размер частиц уменьшается до НЧ с помощью различных механических, физических и химических процессов, тогда как в подходе «снизу вверх» исходным материалом являются атомы или молекулы.

Распространенный метод, основанный на подходе «сверху вниз»:

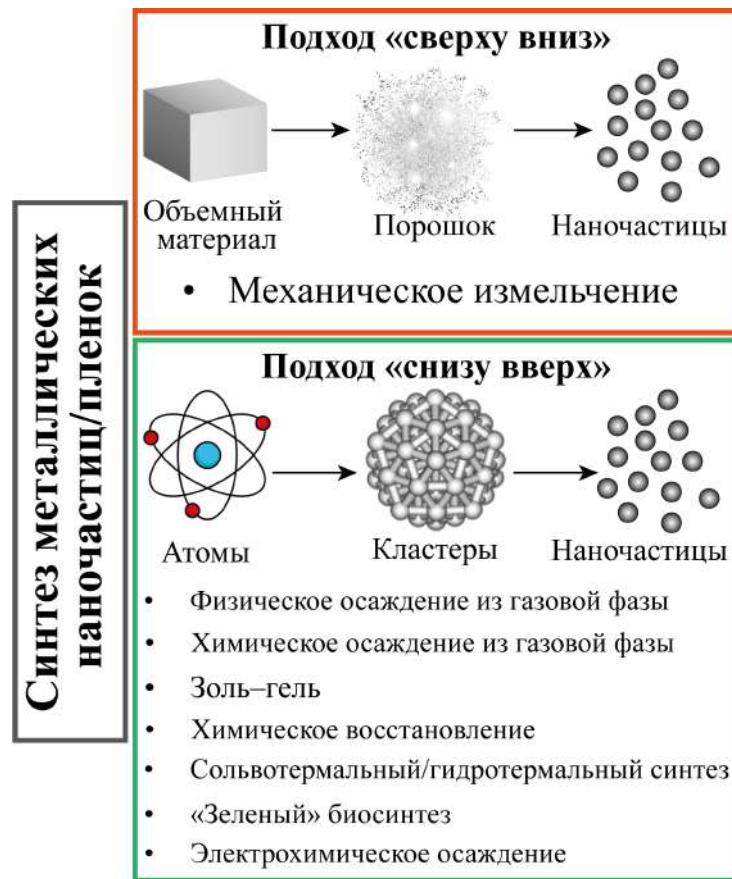


Рисунок 1.4 — Схема подходов «сверху вниз» и «снизу вверх» с соответствующими методами получения металлических пленок/НЧ

Механическое измельчение (англ. Mechanical Milling) [39]. Куски металла или порошки подвергаются сильному механическому воздействию, например, путем вращения шаров в мельнице. Энергия ударов шаров измельчает материал, постепенно уменьшая размер частиц. Преимущества: простота и масштабность производства. Недостатки: загрязнение материала, требуется дополнительная обработка для удаления дефектов и агломератов, широкий диапазон размеров НЧ, трудно достичь размеров НЧ менее 100 нм.

Таким образом, метод «сверху вниз» прост в исполнении, но он не подходит для получения НЧ нетривиальной формы и очень малых размеров. Основная проблема, связанная с данным подходом, заключается в том, что изменяются физико-химические свойства НЧ.

Распространенные методы, основанные на подходе «снизу вверх»:

1. Методы физического осаждения из газовой фазы (англ. Physical Vapor Deposition (PVD)) [40]. Это общее название для группы методов, при которых тонкие пленки наносятся путем испарения и последующей конденсации материала на подложке в вакууме. Преимущества: высокая чистота и плотность пленок, хорошая адгезия к подложке, возможность нанесения различных материалов, отсутствие химических отходов. Недостатки: очень высокая стоимость оборудования, требуется высокий вакуум, ограниченная скорость нанесения. Ниже перечислены методы PVD, с помощью которых получают металлические пленки/НЧ:

(а) Испарение (англ. Evaporation). Материал нагревается до испарения (обычно резистивным или электронно-лучевым нагревом (англ. Electron Beam Evaporation)), затем пар конденсируется на подложке.

(б) Распыление (англ. Sputtering). Ионно-лучевое распыление (англ. Ion Sputtering): ионы инертного газа (например, аргона) бомбардируют материала мишень, выбивая атомы, которые затем осаждаются на подложке. Магнетронное напыление (англ. Magnetron Sputtering): плазма создается для вытеснения атомов из материал мишени, которые затем осаждаются на подложку.

(в) Лазерная абляция (англ. Laser Ablation). Используется мощный лазер для испарения исходного материала. Затем испаренный материал осаждается на подложку.

2. Метод химического осаждения из паровой фазы (англ. Chemical Vapor Deposition (CVD)) [41]. В отличие от PVD метода, CVD метод включает реакцию химических паров, содержащих более летучие прекурсоры, с материалом мишени. Тонкая пленка материала мишени осаждается на подложке. Преимущества: высокая чистота, прочность, хороший контроль толщины и состава пленки. Недостатки: вредность из-за токсичных, едких и взрывоопасных газов-прекурсоров, нанесение многокомпонентного материала затруднено. Ниже

перечислены методы CVD, с помощью которых получают металлические пленки/НЧ:

(а) Атомно-слоевое осаждение (англ. Atomic Layer Deposition). Тонкие пленки осаждаются по одному атомному слою за раз, обеспечивая превосходный контроль над толщиной и однородностью пленки.

(б) Плазменно-усиленный CVD (англ. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Используется плазма для увеличения скорости химических реакций, что позволяет осаждать при более низкой температуре.

3. Золь-гель синтез (англ. Sol-Gel Synthesis) [42]. Гидролиз и конденсация алкоксидов металлов или хлоридов металлов в жидкой среде образуют золь (коллоидную суспензию), которая затем превращается в гель. Гель можно высушить и прокалить для получения НЧ. Преимущества: хороший контроль размера и состава НЧ, высокая чистота, относительно низкая стоимость.

4. Химическое восстановление (англ. Chemical Reduction) [43]. Соль металла восстанавливается в водной среде с использованием различных химических восстановителей в присутствии поверхностно-активного вещества, что приводит к образованию атомов металла. Затем эти атомы зарождаются и вырастают в НЧ. Это один из самых популярных методов синтеза металлических наночастиц. Преимущества: относительно простой и хороший контроль размера и формы НЧ с помощью стабилизаторов. Недостатки: несколько ограничений, связанных с восстановителями, такие как токсичность, плохая восстанавливающая способность, высокая стоимость и примеси.

5. Гидротермальный/Сольвотермальный синтез (англ. Hydrothermal/Solvothermal Synthesis) [44; 45]. Реакции проводятся в закрытом сосуде при повышенной температуре и давлении с использованием воды (гидротермальный) или органического растворителя (сольвотермальный) в качестве реакционной среды. Кинетику кристаллизации можно увеличить на один-два порядка, используя реакции с применением микроволнового излучения (микроволно-

вая сольвотермия). Преимущества: получение высококристаллических НЧ с контролируемым размером и формой. Недостатки: трудно контролируемая воспроизводимость, необходимость использования специального оборудования — автоклавов.

6. «Зеленый» биосинтез (англ. Green Synthesis) [46]. Микроорганизмы способны поглощать ионы металлов из окружающей среды и восстанавливать их до металлических НЧ. Этот метод экологически безопасен и может быть использован для синтеза наночастиц золота, серебра, платины и других металлов. Растительные экстракты содержат различные биомолекулы (например, полифенолы, флавоноиды), которые могут служить восстановителями и стабилизаторами при синтезе НЧ. Преимущества: метод не требует высокой температуры, давления и токсичных химикатов, то есть экологически чистый. Недостатки: риск безопасности, связанный с работой с микроорганизмами.

7. Электрохимическое осаждение (англ. Electrochemical Deposition) [47]. Относится к иммерсионным методам осаждения, в которых используются растворы, содержащие соли металлов и кислоты. НЧ осаждаются на проводящую подложку посредством применения электрического тока в растворе. Преимущества: простой, быстрый и недорогой метод, который производит НЧ контролируемого размера и морфологии, хорошая адгезия с подложкой. Недостатки: использование токсичных кислот, невозможность получения сплошных пленок.

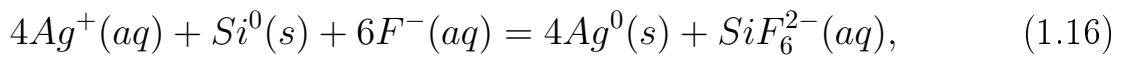
Далее будет подробно рассмотрен иммерсионный метод осаждения металлических НЧ на полупроводниковую подложку без приложения внешних источников напряжения, который использовался в данной работе.

1.2.1 Осаждения металлических наночастиц на полупроводниковую подложку методом гальванического вытеснения

Осаждение металлических НЧ/пленок на полупроводниковые подложки является одним из основных и базовых процессов в электронной промышленности. Благодаря технологической важности, эффективности затрат времени и средств, а также исследованию осаждения на атомном уровне, иммерсионный химический метод гальванического вытеснения (англ. Galvanic Displacement Reaction (GDR)) расширил технологию осаждения металлических НЧ/пленок во многих отношениях [8; 48; 49]. Данный процесс основан на разнице окислительно-восстановительных потенциалов между полупроводником и металлом.

В процессе гальванического вытеснения восстановление ионов металла на полупроводниковой подложке осуществляется самой подложкой при ее погружении в раствор. В данном случае материал подложки, который имеет более низкий электрохимический потенциал, вытесняется металлическим ионом в растворе [50]. Материал подложки растворяется в электролите, в то же время металлические ионы восстанавливаются на поверхности подложки. Такой механизм полностью отличается от автокаталитического осаждения, поскольку при гальваническом вытеснении не требуются восстановители для восстановления ионов металла до металлической фазы, так как материал подложки ведет себя как восстановитель. Механизм также полностью отличается от электрохимического осаждения, так как не нужно прикладывать внешние источники напряжения. Таким образом, метод гальванического вытеснения — универсальный процесс, хорошо подходящий для получения пленок с высокой чистотой и адгезией к подложке [48]. Поскольку данная работа посвящена исследованию композитных структур на основе кремния и серебра, то ниже будут рассмотрен процесс гальванического вытеснения кремния серебром.

Электронные свойства кремния играют важную роль для использования в качестве материала электрода в электрохимической ячейке. Кремний, погруженный в электролит, ведет себя как диод Шоттки — контакт металл-полупроводник с образованием области пространственного заряда [48]. Кремний имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^0 = -0.857$ В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Реакция гальванического вытеснения из растворов, содержащих плавиковую кислоту (HF), представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в которой одновременно происходят как анодные, так и катодные процессы на кремниевой поверхности, в то время как заряд может обмениваться через подложку, как показано на рисунке 1.5(а). Ионы фторида (F^-) в растворе помогают поддерживать реакцию, растворяя кремниевую подложку в виде гексафторида кремния (SiF_6^{2-}), избегая образования оксида кремния (SiO_2), тем самым обнажая обновленную поверхность кремния. При использовании Ag в качестве металла, гальваническое вытеснение кремния серебром можно осуществить в водных растворах нитрата серебра ($AgNO_3$) и HF. Таким образом, общая химическая ионная реакция окислительно-восстановительной пары выглядит следующим образом:

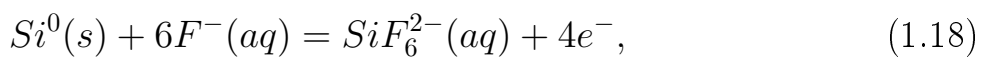


где aq , s обозначают водную и твердую фазы соответственно. Ионную реакцию 1.16 можно представить как короткозамкнутую гальваническую ячейку, состоящую из двух электродов:

катодная реакция:



анодная реакция:



где e^- обозначает электрон, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0.8 \text{ В}$ (отн. СВЭ), $E^0(\text{Si}^{4+}/\text{Si}^0) = -0.857 \text{ В}$ (отн. СВЭ).

Необходимо отметить, что во время осаждения Ag методом гальванического вытеснения происходит подтравливание поверхности кремниевой подложки. Это связано с тем, что ионы Ag^+ вблизи поверхности кремния захватывают электроны из кремния и осаждаются на поверхности кремниевой подложки в виде металлических атомов Ag; в то же время кремний вокруг атомов Ag окисляется до SiO_2 и растворяется HF в виде SiF_6^{2-} , что приводит к образованию кремниевых нанопор под AgНЧ [51].

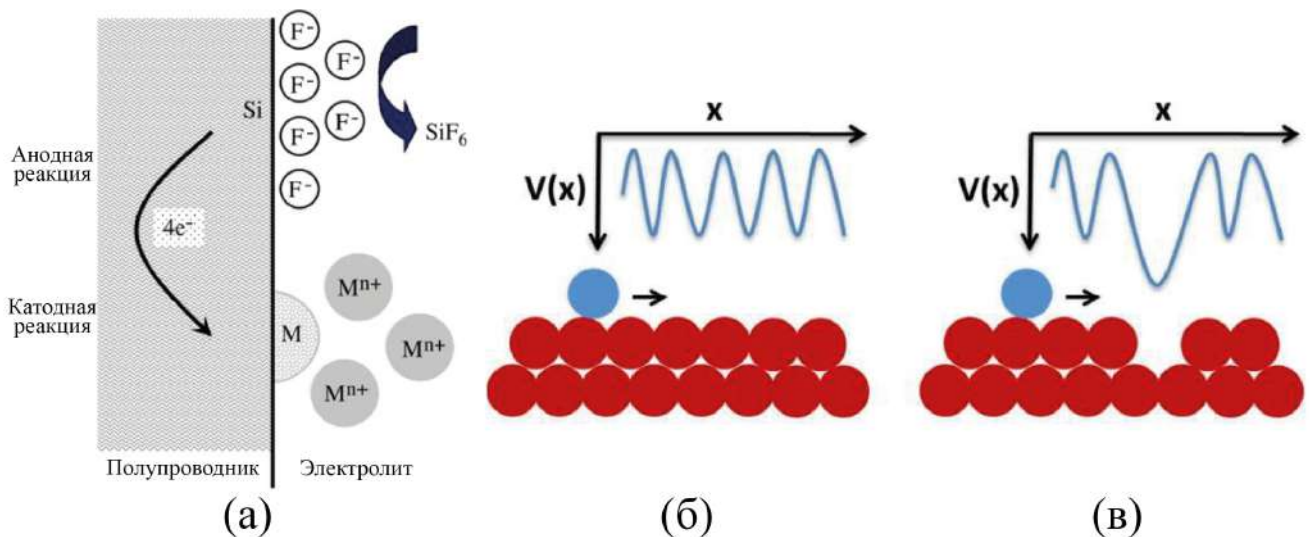


Рисунок 1.5 — (а) Механизм реакции гальванического вытеснения металла (M) на кремнии, адаптировано из работы [48]. Периодический потенциал, испытываемый атомом при движении по (б) идеальной кристаллической поверхности, (в) поверхности с дефектами [49]

При осаждении химическими методами из растворов металлические пленки, как правило, растут по трехмерному островковому механизму роста — механизму Вольмера–Вебера, когда атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой [52]. В работе [49] было показано несоответствие между ростом AgНЧ на кристаллической (с-Ge) и аморфной (а-Ge) подложках в процессе гальванического вытеснения из раствора. Авторы связали данное несоответствие с электрохимическим созреванием Оствальда в процессе реакции

гальванического вытеснения. Так, в работе [53] Плит показал, что химический потенциал НЧ отрицательно увеличивается по мере уменьшения их размера и описывается следующим уравнением:

$$\mu = -\frac{2M\gamma}{z\rho Fr}, \quad (1.19)$$

где M , γ , ρ , z , F , r представляют молярный объем, поверхностную свободную энергию, удельную массу, низшее валентное состояние, постоянную Фарадея и радиус (предполагается сферическая форма НЧ) соответственно. Теоретически рассчитанный химический потенциал атома Ag равен -2.1 В, а экспериментальное значение соответствует -1.8 В [54].

Отрицательный сдвиг химического потенциала для НЧ меньшего размера означает, что они будут легче окисляться, чем НЧ большого размера, что и приведет к электрохимическому созреванию Оствальда [53]. Образуются более крупные частицы за счет растворения более мелких. При таком росте AgНЧ, атомы Ag изначально осаждаются на поверхности с-Ge посредством реакции гальванического вытеснения, формируются более мелкие AgНЧ. В электрическом равновесии более крупная частица обладает частично отрицательным зарядом по сравнению с меньшей частицей, поскольку плотность ионов Ag^+ вблизи более крупных частиц уменьшается в растворе. Эта разница в размерах приводит к электрохимическому созреванию Оствальда во время реакции гальванического вытеснения, где ион Ag^+ осаждается на большей наночастице, а меньшая наночастица отдает e^- большей, что, в свою очередь, приводит к высвобождению иона Ag^+ из меньшей частицы в раствор. Таким образом, ион Ag^+ может двигаться к более крупной НЧ. Когда атом движется по кристаллической поверхности, он испытывает периодический потенциал (Рисунок 1.5(б)), наличие дефектов может создавать определенные минимумы в периодическом потенциале (Рисунок 1.5(в)), что нарушает движение атома и пытается стабилизировать его. Таким образом, для менее дефектной поверхности атомам Ag

легче диффундировать к более крупной НЧ. Для более дефектной поверхности вероятность захвата атома Ag больше, и эти захваченные атомы Ag локально накапливают больше ионов Ag^+ для создания НЧ, что приводит к более непрерывному образованию НЧ однородного размера. Откуда можно сделать вывод, что во время осаждения Ag на кремний методом гальванического вытеснения формируется более непрерывный массив AgНЧ, поскольку образуются кремниевые поры — дефекты.

В работе [49] также была продемонстрирована зависимость процесса созревания Оствальда от проводимости кристаллической подложки. Так, наблюдается более регулярный рост AgНЧ на c-Ge p-типа по сравнению с n-типом. Более низкая подвижность дырок в подложке p-типа по сравнению с подвижностью электронов в подложке n-типа замедляет созревание Оствальда, что приводит к более равномерному распределению НЧ на c-Ge p-типа. В работе [6] было показано, что AgНЧ, сформированные на кремниевых подложках n-типа, имеют больший размер, чем на подложках p-типа. Авторы связывают данный факт с большим поверхностным химическим потенциалом n-типа, который приводит к большему распределению осажденного Ag по поверхности кремниевой подложки для минимизации общей поверхностной энергии. В данной работе исследуется кремний p-типа, легированный бором.

1.3 Методы внедрения металлических наночастиц в полупроводниковую подложку

Известно, что существуют недостатки, связанные с расположением металлических НЧ на поверхности подложки, а именно: плохая адгезия к подложке, внешние механические воздействия, а также деградация структуры при взаимодействии с окружающей средой. Для избежания перечисленных недостатков предлагаются разные подходы по внедрению металлических НЧ

в объем/приповерхностный слой полупроводниковой подложки: (1) имплантация [55]; (2) травление, например, фотоэлектрохимическое [56], электрохимическое [57; 58] или металл-стимулированное химическое травления [59], с последующим осаждением металла в ямки травления; (3) нанесение металлической пленки и дальнейшие дополнительные этапы термообработки [6; 8; 60–64].

Так, в работе [65] был продемонстрирован метод внедрения AgНЧ в кремний, который заключается в облучении 100 кэВ ионами гелия (He^+) с низкой плотностью потока 5×10^{15} ионов/ см^2 для создания нанопустот в кремниевой подложке, с последующим отжигом при 950 °С в атмосфере аргона (Ar) в течение 60 мин, используемым для увеличения пустот. Пленка Ag толщиной 10 нм осаждалась методом PVD после растворения термически выращенного SiO_2 в водном растворе HF, затем производился отжиг при 750 °С в течение 60 мин для диффузии атомов Ag с кремниевой поверхности до дефектов открытого объема (Рисунок 1.6(а)). На рисунке 1.6(б) представлено изображение поперечного сечения образца, полученное методом просвечивающей-электронной микроскопии (ПЭМ). Таким образом, AgНЧ диаметром до 35 нм обнаружены в полосе толщиной до 100 нм.

В работах [66; 67] использовался схожий метод по внедрению AgНЧ (Рисунок 1.6(а)). Отличие состоит в том, что кремниевая подложка с термически выращенным слоем SiO_2 облучалась ионами водорода (H^+) с 45 кэВ и 85 кэВ, плотностью потока 2.5×10^{16} ионов/ см^2 и 3×10^{16} ионов/ см^2 соответственно. Затем в работе [66] производился отжиг в атмосфере Ar при 700 – 900 °С в течение 60 мин, осаждение Ag толщиной 4 нм методом PVD и отжиг в атмосфере Ar при 800 – 900 °С в течение 60 – 90 мин; тонкий слой $\text{SiO}_2 \sim 2$ нм с остаточным Ag растворялись в водном растворе HF. AgНЧ обнаруживались на глубине 400 нм от кремниевой поверхности, в полосе толщиной ~ 40 нм (Рисунок 1.6(в)). В работе [67] после облучения ионами H^+ производилось растворение толстого слоя $\text{SiO}_2 \sim 730$ нм с последующим осаждением Ag толщиной ~ 5 нм методом

PVD и отжигом в атмосфере Ag при 800 °С в течение 90 мин. Остаточное Ag на кремниевой поверхности растворялось. Таким образом, AgНЧ были внедрены в объем кремния на глубину $\sim 80 - 140$ нм.

В работе [55] кремниевая подложка была последовательно имплантирована ионами Ag с 75 кэВ, затем ионами Ag с 60 кэВ и плотностью потока 2×10^{16} ионов/см² при комнатной температуре. Было отмечено, что более крупные AgНЧ располагаются более глубоко (25 – 65 нм в глубину), чем НЧ с меньшим размером, находящиеся в области < 25 нм (Рисунок 1.6(г)). Разброс размеров AgНЧ составляет от 1 до 4 нм.

В работе [58] был продемонстрирован метод внедрения AuНЧ в нанопористый кремний (np-Si). Слой нанопор толщиной ~ 550 нм и с 65 % пористостью был создан методом электрохимического травления (Рисунок 1.6(д)). В качестве электролита использовался раствор метилового спирта и 40 % HF в соотношении 1:1 при плотности тока 100 мА/см² в течение 8 с. Для осаждения Au в поры был использован метод иммерсионного осаждения из 5 ммоль/л этанольного раствора HAuCl₄ с дополнительной ультразвуковой обработкой в течение 10 мин. Таким образом, средний диаметр кластеров Au, которые внедрились в np-Si, составил ~ 20 нм с объемной долей 2 %.

В работе [60] авторы исследовали внедренный силицид металла (Cu₃Si) контролируемой формы, полученный методом химического переноса паров. Для этого они использовали кремниевые подложки с кристаллографическими ориентациями (100), (110) и (111). Пластины были очищены перед диспергированием AuНЧ на поверхности. Затем пластины помещались в самосборную установку, состоящую из кварцевой трубы, нагреваемой горизонтальной трубчатой печью. Смешанный порошок оксида меди (CuO) и графита общей массой 0.1 г при весовом соотношении 1:1 использовался в качестве источника паров Cu. В качестве газа-носителя вводился Ar с постоянной скоростью потока 50 см³/мин, а давление внутри кварцевой трубы поддерживалось на уровне

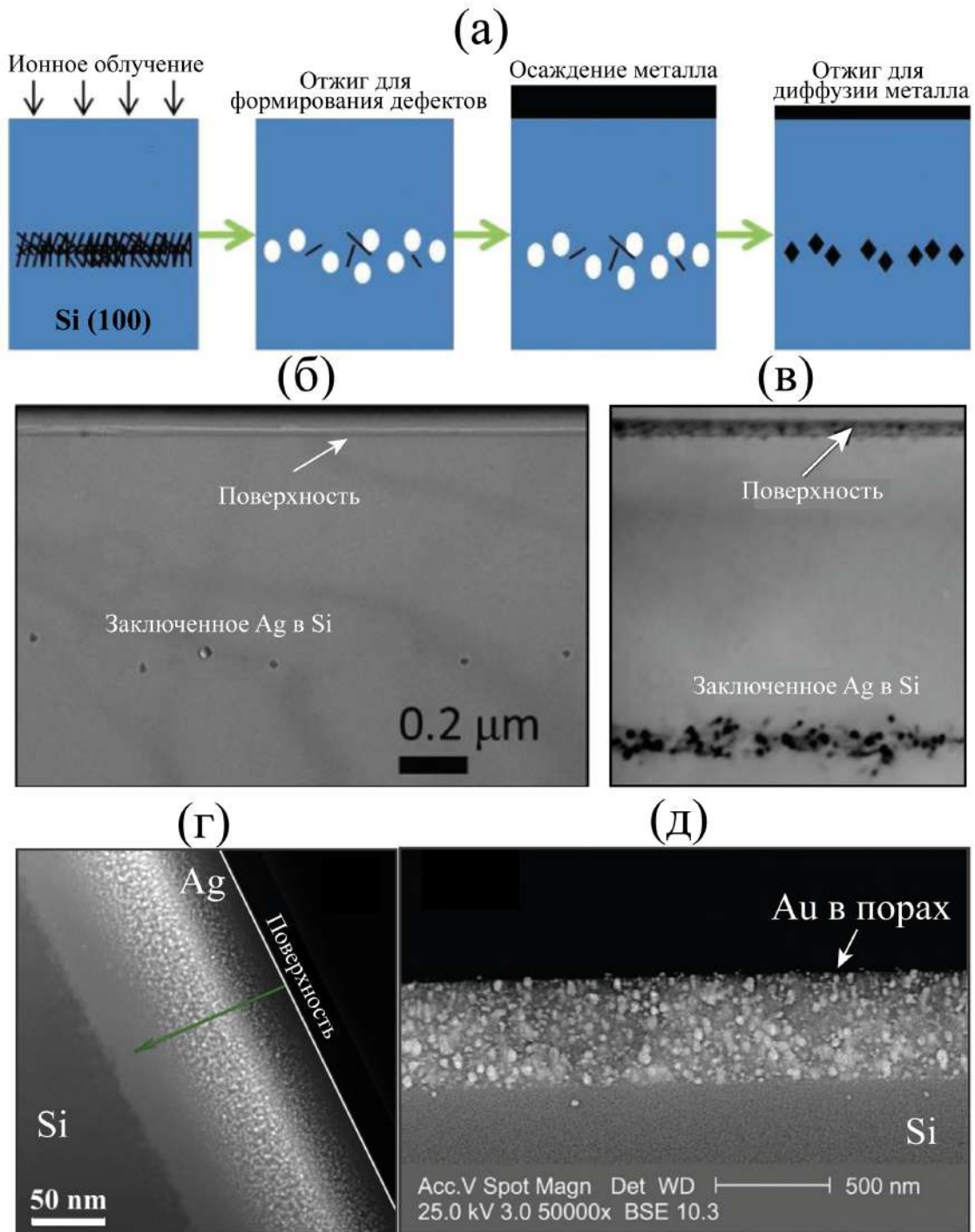


Рисунок 1.6 — (а) Схема метода внедрения AgNЧ в Si; (б) светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения AgNЧ в кремнии, адаптировано из работы [65]. (в) ПЭМ-изображение поперечного сечения AgNЧ в кремнии, адаптировано из работы [66]. (г) Высокоугловое кольцевое темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения кремния после имплантации ионами Ag⁺, адаптировано из работы [55]. (д) РЭМ-изображение поперечного сечения n-Si с внедренными кластерами Au [58]

20 мбар. Температура была откалибрована на 960 °С. Труба печи нагревалась в течение 1 мин, а затем быстро охлаждалась до комнатной температуры. Из рисунка 1.7(а) видно, что кристаллографической ориентацией кремниевых подложек можно контролировать форму $\text{Cu}_3\text{SiNЧ}$. Наноразмерные треугольники, квадраты и проволоки наблюдались на подложках Si (111), (100) и (110) соответственно. Равносторонние треугольники и квадраты имели поперечные размеры от 140 до 350 нм и от 240 до 380 нм соответственно. Ширина проволок составляла от 190 до 390 нм, а длина от 0.6 до 6.2 мкм. Границы треугольников и квадратов, а также направление роста проволок были определены вдоль направлений Si $\langle 110 \rangle$. Углы НЧ в виде треугольников, квадратов и проволок всегда закруглены, а поверхности в плоскости кремниевой подложки выпуклые. Авторы заявляют, что данный рост НЧ является эндотаксиальным, т.е без анизотропного несоответствия кристаллических решеток. Также авторы отмечают, что без AuНЧ не получалось создавать $\text{Cu}_3\text{SiNЧ}$, так как AuНЧ являются катализатором для эффективного поглощения паров Cu, во вставках на рисунке 1.7(а) можно увидеть AuНЧ внутри силицидной НЧ. Помимо поглощения паров Cu, AuНЧ могут играть еще одну важную роль в проникновении через оксидный барьер, что делает возможной реакцию Cu/Si. Естественный оксид SiO_2 толщиной всего несколько нанометров может блокировать диффузию атомов Si и Cu, препятствуя образованию силицидов. Поэтому для роста силицидов необходимо удалить слой SiO_2 , затем проводить эксперименты в среде сверхвысокого вакуума, чтобы минимизировать окисление. В данной же работе [60] AuНЧ способствовали образованию Cu_3Si даже в присутствии барьера SiO_2 . Эвтектическая температура Au-Si равная 363 °С позволяет Au и Si образовывать сплавы [68]. При высоких температурах роста (> 450 °С) AuНЧ, вероятно, реагируют с кремнием, и эта реакция может заставить кислород диффундировать глубже в подложку или выйти в вакуум, что эффективно разрушает оксидный слой. Формирование $\text{Cu}_3\text{SiNЧ}$ прекращалось при толщине

слоя $\text{SiO}_2 > 50$ нм, что говорит о том, что диффузия через слой SiO_2 является ограничивающим фактором в росте силицида. Скорость диффузии сильно зависит от температуры, что объясняет тот факт, что хороший контроль формы был достигнут только при температурах роста выше 800°C . Контроль формы уменьшался при более низких температурах и полностью исчезал при 700°C . Также авторы работы [60] отметили, что на размеры $\text{Cu}_3\text{SiNЧ}$ влияют еще два параметра, а именно: размер AuNЧ и время нагрева. В целом, размеры NЧ увеличиваются с увеличением диаметра AuNЧ или времени роста, что дает дополнительные возможности для контроля синтеза. При использовании более крупных AuNЧ длина проволок достигает десятков мкм, в то время как ширина остается ~ 500 нм.

В последующих своих работах [61; 62] авторы исследовали получение микро/наномасштабных ямок с простым контролем формы, ориентации и размера на поверхности кремния тем же эндотаксиальным методом, описанным в работе [60]. В работе [61] (Рисунок 1.7(в)) показано, что диффузия атомов кобальта (Co) в кремний и сублимация наностроек CoSi_2 играют детерминированную роль в образовании микро/наномасштабных ямок в кремнии. В работе [62] (Рисунок 1.7(б)) концепция заключалась в синтезе и формировании рисунка без применения методов литографии на поверхности элементарного полупроводника (Si или Ge). В целом, эндотаксиальный рост регулярных микро/наномасштабных структур и формирование четко определенных ямок на поверхностях Si и Ge экономически эффективен и удобен, хотя контроль положения не такой точный, как в традиционных методах на основе литографии.

В работе [63] авторы сообщают об анизотропном методе травления, в котором эвтектическая капля, созданная путем нагрева многослойной пленки Au/Ge, приводится в движение для формирования наномасштабных ямок на кристаллической поверхности Ge. Процесс травления включает поверхностную диффузию, испарение и образование ямок. Форма ямки контролируется сим-

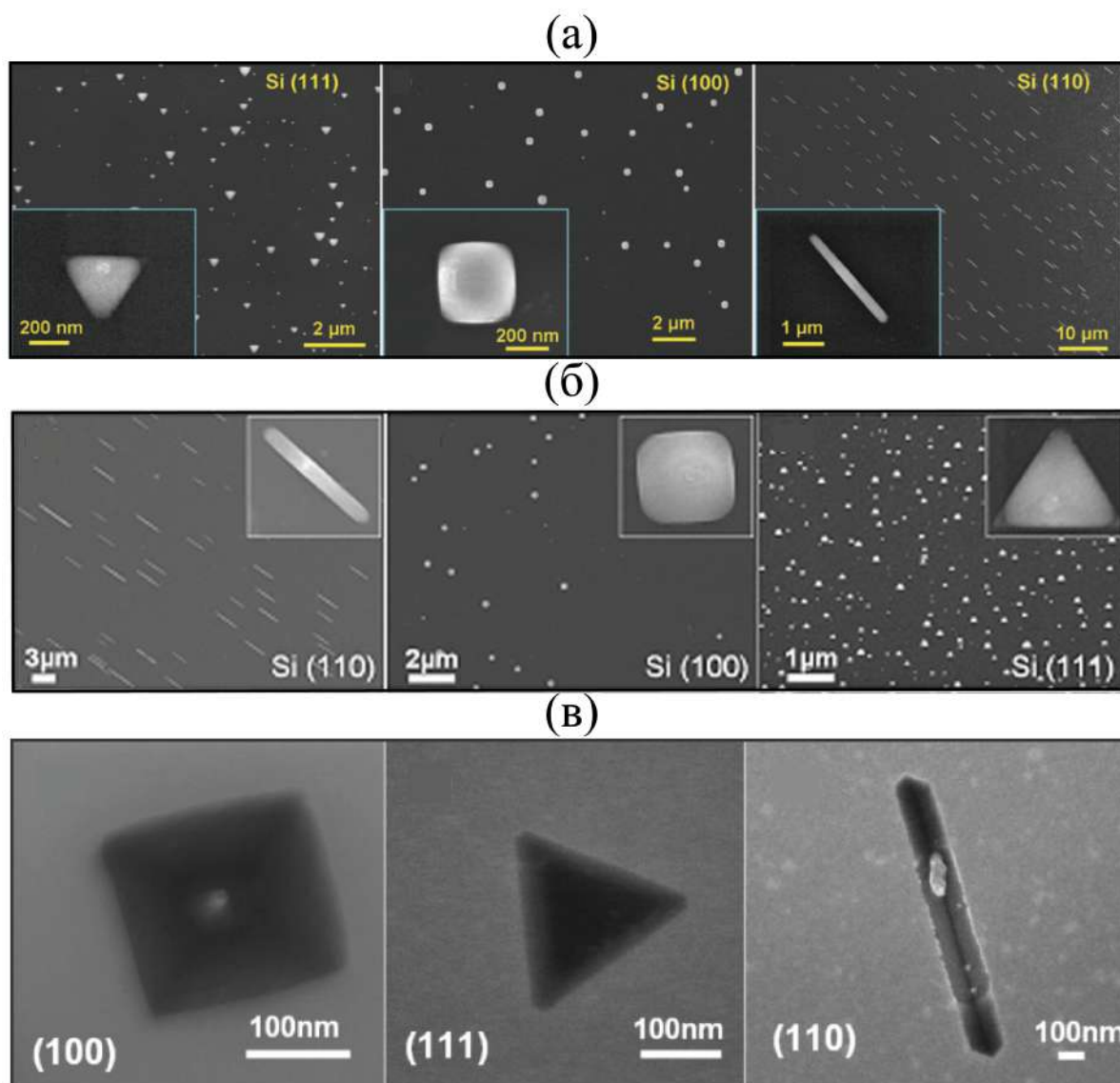


Рисунок 1.7 — (а) РЭМ-изображения внедренных Cu_3SiNC контролируемой формы, синтезированных на подложках Si (111), (100) и (110) соответственно. Вставки демонстрируют увеличенные изображения отдельных НЧ [60]. (б) РЭМ-изображения внедренных Cu_3SiNC контролируемой формы, выращенных на подложках Si (110), (100) и (111) соответственно. Вставки демонстрируют увеличенные изображения отдельных НЧ [62]. (в) РЭМ-изображения отдельных наноямок контролируемой формы на подложках Si (100), (111) и (110) соответственно с наноструктурами CoSi_2 [61]

метрией подложки. Подложки Ge (100), (111) и (110) были покрыты слоем аморфного оксида Ge толщиной 25 – 30 нм. Пленки Au и Ge различной толщины наносились при комнатной температуре методом PVD. Затем образцы отжигали при 400 °C в течение 12 ч в атмосфере 5 % H и 95 % Ar. Скорость по-

тока H/Ag поддерживалась на уровне $59.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ при поддержании давления в камере 350 мТорр. Процесс формирования ямок заключается в следующем: интерфейс между Ge и слоем Au плавится и образует бинарные сплавы при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Из-за высокой поверхностной энергии эвтектический сплав смачивается и образует шарообразную структуру на поверхности Ge. Капля эвтектики увеличивается в размерах из-за процесса взаимодиффузии дополнительного Au и Ge. Оксид удаляется посредством термического отжига при $400 \text{ }^\circ\text{C}$, таким образом, подложка Ge также вносит вклад в эвтектический сплав. Во время всех этих реакций поток H и Ag ускоряет процесс травления.

Далее будут рассмотрены работы, в которых исследуется создание эндотаксиальных AgНЧ в Si подложке. Эндотаксиальный рост подразумевают образование новой фазы внутри объемной матрицы с когерентными интерфейсами, окружающими фазу [69]. Традиционно для выращивания эндотаксиальных структур используются сложные методы PVD, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия в сверхвысоком вакууме или ионная имплантация, за которыми следует высокотемпературный отжиг.

В своих работах [64; 70] авторы исследовали внедренные (эндотаксиальные) AgНЧ в Si подложки с кристаллографическими ориентациями (100), (110) и (111) (Рисунок 1.8(а,б)). Для этого они на кремниевые подложки со слоем естественного окисла $\sim 2 \text{ нм}$ напыляли слой $\text{GeO}_x \sim 17 \text{ нм}$ методом PVD. Затем напыляли слой Ag $\sim 2 \text{ нм}$ методом CVD [70] и PVD [64], с последующим отжигом при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере O_2 в течение 30 мин. Таким образом, были получены эндотаксиальные квадратные, прямоугольные и треугольные AgНЧ, выращенные на подложках Si (100), (110) и (111) в соответствии с их 4-кратной, 2-кратной и 3-кратной симметрией. Авторы утверждают, что без напыления слоя GeO_x не образуются AgНЧ, управляемые симметрией подложки.

В работе [8] авторы исследовали эндотаксиальные AgНЧ в Si (100). Ag осаждалось на поверхность Si подложки иммерсионным методом гальваниче-

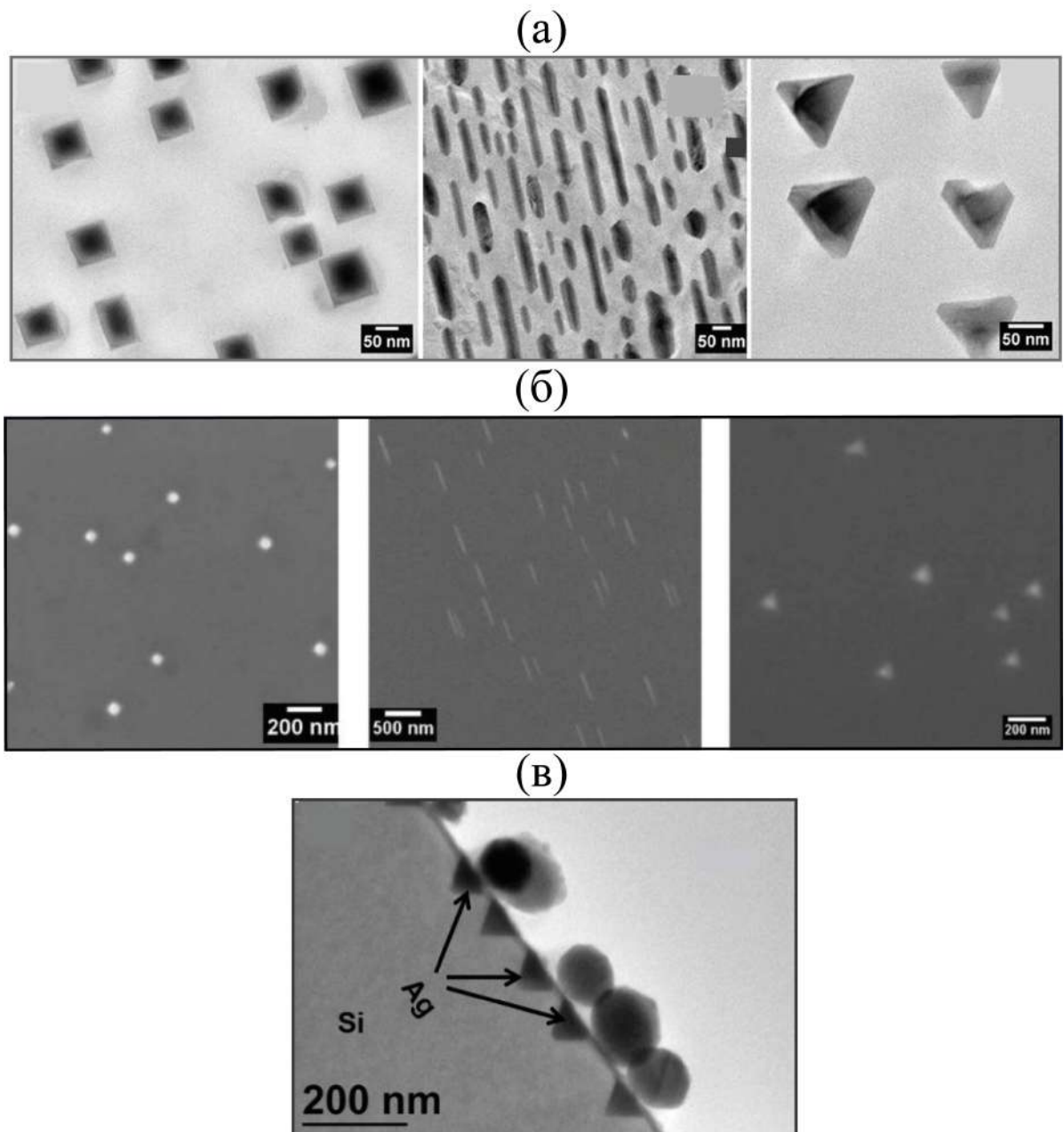


Рисунок 1.8 — (а) ПЭМ-изображения внедренных AgНЧ контролируемой формы, синтезированных на подложках Si (100), (110) и (111) соответственно со слоями GeO_x 17 нм и SiO_x 2 нм [64]. (б) РЭМ-изображения внедренных AgНЧ контролируемой формы, синтезированных на подложках Si (100), (110) и (111) соответственно со слоем GeO_x 17 нм [70]. (в) Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения внедренных AgНЧ в подложку Si (100) со сферическими AgНЧ на поверхности [8]

ского вытеснения из раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ в течение 1 мин. Затем подложки подвергались быстрому термическому отжигу при температуре 550°C в течение 1 мин в атмосфере O_2 (Рисунок 1.8(в)). Средняя высота эндотаксиальных

AgНЧ ~ 60 нм. Стоит отметить, что авторы не предоставили планарных РЭМ- или ПЭМ-изображений эндотаксиальных AgНЧ, поэтому сложно говорить о форме AgНЧ. Авторы утверждают, что AgНЧ имеют треугольную форму по снимкам поперечного сечения образца, но не говорят о пирамидальной форме AgНЧ. Также авторы привели исследования, связанные с отжигом в атмосфере N_2 , откуда был сделан вывод, что AgНЧ внедряются только при быстром термическом отжиге в атмосфере O_2 .

Стоит отметить работу [71], выполненную нашими коллегами из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, в которой AuНЧ клиновидной формы, внедренные в арсенид галлия (GaAs) (100) с естественным окислом, были получены путем отжига тонкой напыленной Au пленки. Пленка толщиной ~ 20 нм была получена методом PVD, затем отжигалась при 350 °C в течение 30 мин. Таким образом, внедренные AuНЧ имеют размеры длинных сторон $40 - 150$ нм, при этом длина коротких сторон ≤ 40 нм, а глубина внедрения $30 - 35$ нм.

Анализируя описанные выше работы, можно сделать вывод, что этап отжига чаще всего встречается в создании внедренных в полупроводниковую подложку металлических НЧ. Таким образом, важно и актуально подробно исследовать процесс модификации тонких металлических пленок при термообработке.

1.3.1 Процесс модификации тонких металлических пленок при отжиге

Термический отжиг — это процесс, используемый для снятия внутренних напряжений, улучшения структуры и контроля шероховатости поверхности в материалах, заключающийся в нагреве до определенной температуры, выдержке при этой температуре и последующем, обычно медленном, охлаждении до комнатной температуры. Качественно термообработка изменяет морфологию

поверхности материалов в зависимости от температуры и времени. Для объяснения эволюции поверхности во время роста тонких металлических пленок были предложены различные аналитические модели, основанные на внутренних напряжениях и релаксационных процессах [72]. Тем не менее, явления, происходящие во время термического отжига, мало изучены.

Во время осаждения поликристаллических металлических тонких пленок, выращенных в соответствии с механизмом Вольмера-Вебера, эволюция напряжения роста, которая имеет свое начало во взаимодействии между зернами, демонстрирует несколько переходов (сжатие \rightarrow растяжение \rightarrow сжатие) по мере увеличения толщины пленки или увеличения размера зерна при отжиге после осаждения [72; 73]. Эти переходы были соотнесены с присущими стадиями роста механизма Вольмера-Вебера: (i) зародышеобразование и рост зерна, (ii) коалесценция зерен и перколяция, (iii) закрытие (посткоалесценция) и рост пленки. Широко известно, что на стадиях (i) и (ii) поверхностное натяжение и силы сцепления между близкими зернами генерируют сжимающие и растягивающие напряжения соответственно со значительными изменениями в морфологии пленки [74]. Однако отталкивающие взаимодействия, которые генерируют напряжение роста сжатия, наблюдаемое при закрытии пленки (напряжение посткоалесценции) в диапазоне толщин, представляющем интерес для нанотехнологий, менее понятны. До сих пор было предложено несколько моделей напряжения посткоалесценции, чтобы выяснить происхождение отталкивания между зернами на стадии (iii). Ранняя модель постулировала, что оба напряжения сжатия, генерируемые на стадиях (i) и (iii), имеют одно и то же происхождение: давление Лапласа, вызванное поверхностным натяжением, которое уравнивается в (ii) силами сцепления между зернами [75]. Позже, в работе [76] было предположено, что сжимающее напряжение на этапе (iii) возникает из-за поверхностных нисходящих токов, приводящих к избытку адатомов в границе зерен. Третья модель указывает на поле упругой деформации, кото-

рое испытывает поверхность, на которой была осаждена плотность адатомов, как на причину сжимающего напряжения после коалесценции [77]. В работе [78] исследуется морфологическая эволюция поликристаллических пленок Au во время термического отжига. Была предложена модель для рассмотрения морфологических эволюций с точки зрения роста притяжения/отталкивания между поверхностными зёрнами, заключающаяся в том, что коалесценция включает в себя переориентацию в плоскости поверхностных зёрен и образование псевдокогерентных границ зёрен между ними.

Диаграмма состояния Ag:Si при термообработке представляет собой систему простого эвтектического типа [79] (Рисунок 1.9(a)).

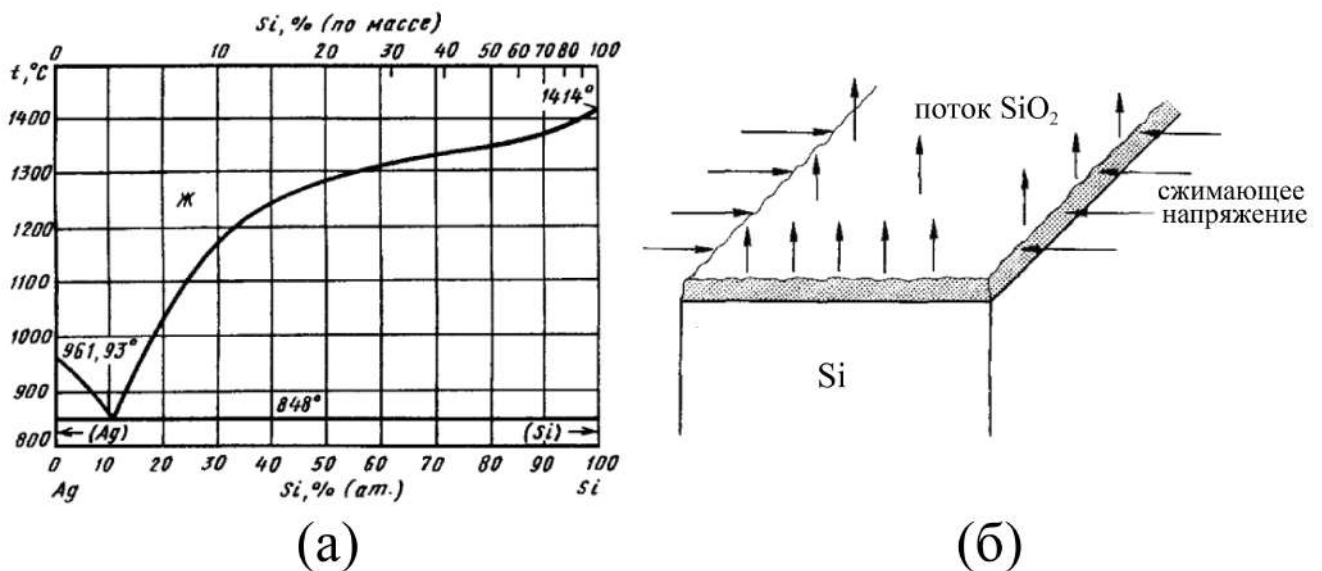


Рисунок 1.9 — (а) Диаграмма состояния Ag:Si [68]. (б) Схематическое изображение вязкого течения в SiO_2 в результате термического окисления Si, адаптировано из работы [80]

Эвтектика образуется при температуре $\sim 845^\circ\text{C}$ и содержании 89 % (ат.) Ag. Взаимные растворимости Si и Ag в твердом состоянии незначительны. При температурах менее 700°C растворимость Si в Ag составляет $\sim 0.002\%$ (по массе) [68].

При термообработке (термическом окислении) кремния, когда кислород подается в высокотемпературную печь, происходит непосредственная реакция

между атомами кремния и кислорода вблизи поверхности кремниевой пластины. Термически выращенный окисел имеет более высокое качество, чем окисел, полученный осаждением [81]. SiO_2 имеет точный стехиометрический состав, несмотря на то, что он аморфный, его связь с поверхностью кремния очень прочна. На поверхности кремниевой пластины, находящейся на воздухе, даже при комнатной температуре быстро образуется слой SiO_2 толщиной ~ 2 нм (естественный окисел) в результате адсорбции кислорода. Адсорбированный монослой кислорода взаимодействует с кремнием с образованием SiO_2 и выделением значительного количества тепла ($W = 840$ кДж/моль):



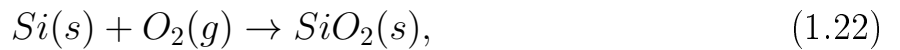
Адсорбированные атомы кислорода, обладая высокой электроотрицательностью, притягивают электроны из атомов кремния, приобретая отрицательный заряд, в то время как атомы кремния теряют электроны, приобретая положительный заряд. Происходит формирование монослоя SiO_2 . Затем продолжается дальнейшая адсорбция атомов кислорода, и электроны из кремниевой подложки начинают туннелировать сквозь сформировавшуюся диэлектрическую плёнку. В итоге образуется двойной электрический слой: отрицательно заряженные атомы кислорода на поверхности слоя SiO_2 и положительно заряженные атомы кремния на границе с поверхностью кремния. Поскольку толщина диэлектрика чрезвычайно мала, между разноимённо заряжёнными слоями формируется сильное электрическое поле с напряжённостью порядка 10^7 В/см, достаточной для высвобождения атома кремния из кристаллической решётки. Положительно заряжённые ионы кремния перемещаются через оксидный слой к его внешней стороне, реагируя там с атомами кислорода и формируя новый слой SiO_2 . Напряжённость электрического поля E обусловлена потенциалом ионизованных атомов кислорода, причём возникающая разность потенциалов U в окисле не зависит от его толщины h . Скорость роста

диоксида кремния экспоненциально возрастает с увеличением E на расстоянии x от границы раздела Si – SiO₂ [81]:

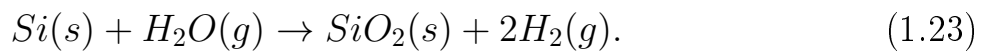
$$\frac{dh}{dt} \sim \exp\left(\frac{xeE}{kT}\right) \exp\left(\frac{xeU}{kTh}\right), \quad (1.21)$$

где e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Поэтому с увеличением толщины окисла h скорость его роста экспоненциально уменьшается. При этом растет также толщина барьера для туннелирования электронов, уменьшая вероятность протекания этого процесса. Вследствие этих причин толщина пленки SiO₂, вырастающей при комнатной температуре (естественный или первоначальный окисел), ограничивается толщиной ~ 5 нм. Толстый и высококачественный окисел может быть получен лишь при окислении кремния при высокой температуре от 900 до 1200 °С. Реакции роста SiO₂ при атмосферном давлении, происходящие на границе раздела Si – SiO₂ в атмосфере сухого кислорода:



паров воды:



Энергия активации химической реакции E_a близка к 2.2 эВ, которая соответствует энергии разрыва связи Si–Si.

При этом граница двух фаз Si – SiO₂ движется вглубь полупроводника, часть кремния поглощается окислом. Толщина пленки SiO₂, равная h , поглощает слой кремния толщиной $0.44 \cdot h$. Таким образом, можно считать, что толщина SiO₂ примерно в два раза больше толщины поглощенного им кремния.

Кристаллографическая ориентация *c*-Si пластины также влияет на скорость роста SiO₂. При небольших толщинах SiO₂ соотношение между скоростями окисления кремния (в O₂ или H₂O) имеет вид $v(110) > v(111) > v(100)$ [82]. Такое соотношение объясняется зависимостью линейной константы скорости пограничной реакции от плотности и расположения связей Si–Si на плоскостях кремния этих ориентаций в линейно-параболической модели термического окисления Дила–Гроува [83]. Соотношение между константами линейного окисления качественно отвечает соотношению между ретикулярными плотностями атомов кремния на плоскостях этих ориентаций: $N_s(110) = 9.59 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $N_s(111) = 7.83 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $N_s(100) = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [82]. Однако при больших толщинах SiO₂ соотношение между скоростями окисления имеет вид $v(111) > v(110) > v(100)$ [80]. Такое пересечение ориентаций (110) и (111) не объясняется классической моделью Дила–Гроува, так как константа скорости параболического окисления определяется коэффициентом диффузии в SiO₂ и от ориентации не зависит [83]. Так, в работе [80] пересечение ориентаций (110) и (111) авторы связали с анизотропией модуля упругости кремния и вязкоупругим течением аморфного SiO₂ (Рисунок 1.9(б)). А в работе [84] авторы объяснили это тем, что при толщинах SiO₂ свыше ~ 25 нм образуются внутренние механические напряжения, уменьшающие концентрацию окислителя, таким образом, $v(111) > v(110)$.

1.4 Области применения наночастиц благородных металлов

Только благородные металлы (например, Ag и Au) имеют ЛПР в спектральном диапазоне от УФ до ближнего ИК, тогда как большинство других металлов имеют резонансные частоты в глубоком УФ диапазоне или более высоких частотах [85]. Сила плазмона прямо пропорциональна добротности, малые

значения указывают на потери или малое C_{ext} , поэтому Ag является самым важным материалом в наноплазмонике (Рисунок 1.1(a)), так как имеет наибольшую добротность в большей части спектрального диапазона от 300 до 1200 нм. Межзонные переходы, когда электроны возбуждаются из зоны проводимости на более высокие энергетические уровни, также играют важную роль в затухании плазмонных мод. Обычно эти переходы происходят на гораздо более высоких частотах, чем ЛПР, как в случае Ag, что позволяет достичь большего усиления поля в видимой и ближней ИК области. Однако для Au межзонный переход ограничивает возбуждение ЛПР длинами волн более 500 нм [85]. Еще одним преимуществом Ag по сравнению с Au является то, что оно стоит \sim в 70 раз дешевле, а также проявляет антимикробные свойства против многих бактерий и вирусов. Главный недостаток Ag заключается в его окислении со временем на воздухе, однако, оксид серебра (Ag_2O) можно растворить в водном растворе 0.1 моль/л боргидрида натрия ($NaBH_4$).

Выше было рассмотрено, что явление ЛПР вызывает сильные эффекты поглощения и рассеяния на резонансной частоте вблизи поверхности металлической НЧ (Рисунок 1.2(в-и)) и инициирует генерацию особых физико-химических свойств, подходящих для продвижения широкого спектра передовых приложений. Помимо оптических сечений, ЛПР также создает значительное усиление поля, которое усиливает сигналы комбинационного рассеяния света (КРС) и флуоресценции [85; 87]. Все эти специфические плазмонные свойства используются в области биомедицинских, энергетических, катализных и информационных технологий [1; 86].

Несмотря на меньшую биосовместимость по сравнению с определёнными типами наноматериалов (например, пористым кремнием, липидом или поли(молочно-гликолевой кислотой)), были разработаны хорошо зарекомендовавшие себя методы функционализации НЧ, поддерживающих плазмоны, для обеспечения долговременной биосовместимости и высокой химической

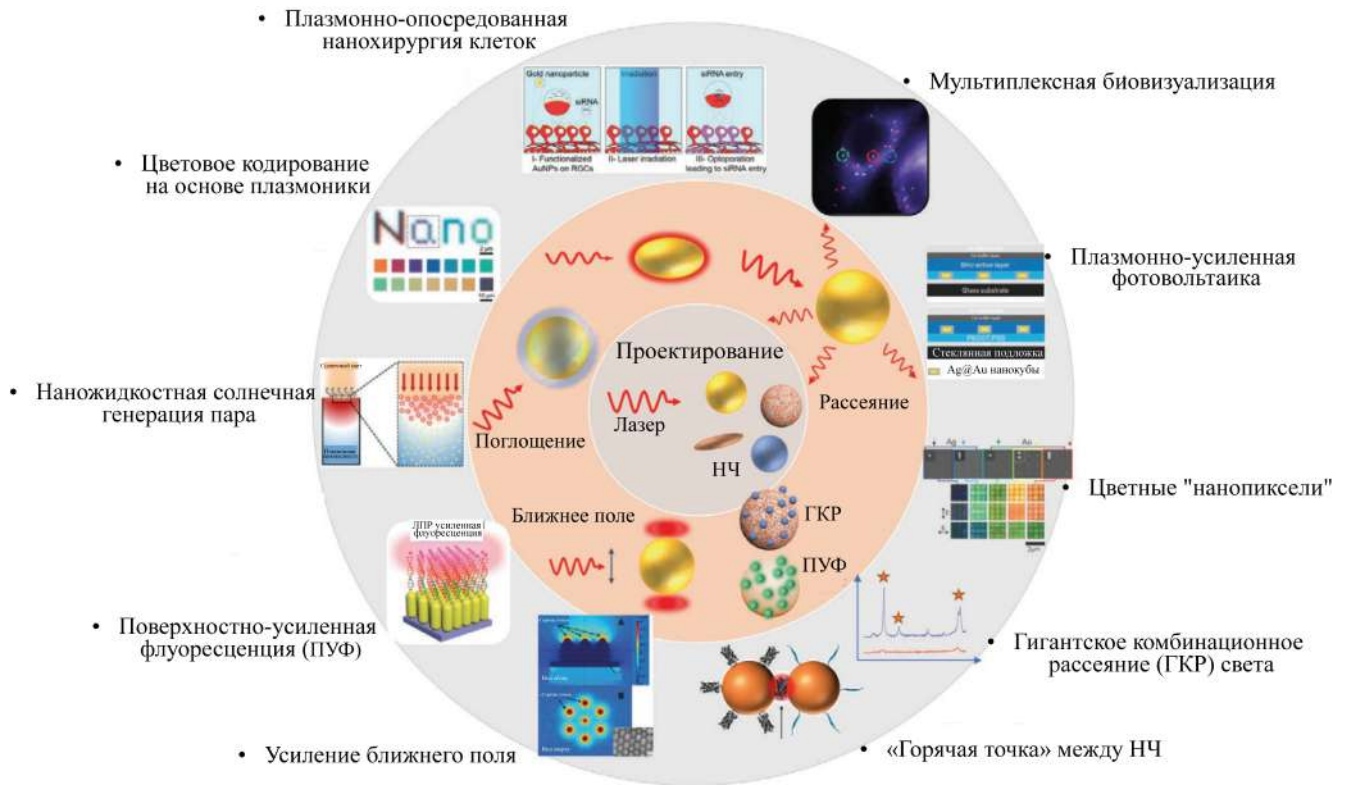


Рисунок 1.10 — Схематичное изображение приложений НЧ с плазмонными свойствами. Центральный круг демонстрирует проектирование наноструктур (геометрия и состав) и облучение светом (длина волны, ширина импульса, энергия и т. д.). Второй внутренний круг представляет основные явления, а именно: поглощение, рассеяние и усиление ближнего поля. Внешний круг демонстрирует примеры приложений, использующих определенные явления, на основе проектирования. Адаптировано из работы [86]

устойчивости. Большое поперечное сечение поглощения НЧ благородных металлов позволяет добиться локального фототермического эффекта (нагрева), что приводит к высокому тепловому контрасту между НЧ и окружающей тканью, минимизируя необратимые повреждения здоровых клеток и тканей [88]. Данный эффект используется в (1) гипертермическом лечении опухолей. С поверхностной функционализацией (например, конъюгация биомолекул или лигандов) НЧ могут селективно нацеливаться на специфические аномальные клетки и создавать эффективный тепловой градиент на клетках, чтобы влиять на клеточную активность и целостность [89]. НЧ благородных металлов также могут быть использованы в (2) оптопорации — процесс, запускающий

мягкую клеточную перфорацию для прямой доставки терапевтических средств в цитоплазму целевых клеток. Так, короткое импульсное лазерное облучение (например, пикосекундный или фемтосекундный лазеры) может генерировать быстрое повышение температуры, за которым следует образование нанопузырьков вокруг НЧ, поддерживающих плазмон [90]. Этот процесс образования пузырьков может точно вызывать временные, высоко локализованные отверстия на клеточной мембране рядом с облученными НЧ, тем самым позволяя доставлять различные экзогенные биомолекулы в клетки-мишени [91]. (3) НЧ благородных металлов из-за сильного поглощения падающего света могут быстро повышать температуру НЧ-мишеней и вокруг них, тем самым генерируя акустическую волну во время теплопередачи. Данное явление используется в фотоакустической высокоразрешающей биовизуализации глубоких тканей [92], поскольку ультразвуковая волна имеет большую длину волны, по сравнению с длиной волны оптического сигнала, она может легко проникать в глубокие ткани без затухания. Возбуждаемый акустический сигнал может быть зарегистрирован с поверхностного слоя кожи ультразвуковыми детекторами, затем преобразован в изображения с высоким разрешением [93]. Таким образом, можно сделать вывод, что текущие клинические разработки для лечения рака у человека с помощью НЧ, поддерживающих плазмон, находятся в стадии интенсивного изучения.

Большое поперечное сечение рассеяния, создаваемое НЧ с плазмонными свойствами, которое зависит от их состава и формы, сделало их выдающимися биомаркерами с настраиваемыми цветовыми и количественными свойствами для биовизуализации и диагностики [94]. Чувствительность к окружающей среде НЧ, поддерживающих плазмон, а именно сдвиги ЛПР в зависимости от диэлектрической проницаемости окружающей среды, побудила исследователей к высокочувствительному биосенсорному измерению [95]. Усиление поля обеспечивает возможности для сверхчувствительного обнаружения веществ,

вплоть до молекулы. Комбинационное рассеяние света и флуоресцентные сигналы являются наиболее передовыми спектроскопическими и микроскопическими методами, разработанными для обнаружения и визуализации усиления поля. Флуорофоры (молекулы, испускающие свет) широко используются в биомедицинских приложениях из-за их большой доступности и простоты использования. Однако недостаток, вызванный их малым поперечным сечением и их тенденцией к быстрому фотообесцвечиванию, существенно влияет на их стабильность и вызывает определенные трудности для точной количественной оценки, необходимой для долгосрочного диагностического процесса. Решение данной проблемы лежит в использовании НЧ с ЛПР. Так, помещение флуорофора в область с усиленным полем приводит к поверхностно-усиленной флуоресценции (ПУФ) [96]. Механизм гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света будет рассмотрен подробно ниже.

НЧ, поддерживающие плазмоны, рассматриваются как перспективные элементы для повышения эффективности энергетических устройств, работающих на основе различных технологий — фототермических, фотовольтаических и фотокаталитических. Широкий спектр поглощения, высокая эффективность рассеяния и генерация «горячих электронов» улучшают поглощение света, эффективность перехода энергии и преодолевают энергетический барьер полупроводников в таких устройствах с улучшенной производительностью [97].

НЧ благородных металлов также применяются для улучшения информационных технологий. Настраиваемые свойства поглощения и рассеивания НЧ обеспечивают широкий диапазон цветов и насыщенности дисплеев [98]. Высокий коэффициент усиления НЧ позволил быстро и чувствительно кодировать и обнаруживать информацию на основе метода ГКР [99].

1.4.1 Гигантское комбинационное рассеяние света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) (англ. Raman Scattering), наряду со всеми колебательными спектроскопическими методами, зарекомендовала себя как ценный аналитический метод для количественного и качественного определения молекулярного состава веществ без разрушения. Универсальность его применения, минимальная подготовка образцов, быстрота сбора и простота анализа сделали метод КРС привлекательным аналитическим инструментом. В классическом процессе КРС падающий фотон с частотой ω_0 испытывает неупругое рассеяние; он теряет часть своей энергии из-за возбуждения молекулярного колебания с частотой $\omega_{\text{кол}}$. Неупруго рассеянный фотон имеет меньшую энергию ($\omega_{\text{КРС}} = \omega_0 - \omega_{\text{кол}}$), поэтому он смещен в сторону более низких частот $\omega_{\text{КРС}}$ (Стоксов сдвиг). Сдвиги Стокса и Антистокса (Рисунок 1.11(а)) (прирост энергии от колебательного возбуждения) представляют собой спектральную информацию, которая позволяет идентифицировать молекулярные связи. Сечение рассеяния напрямую зависит от локального поля $\mathbf{E}_{\text{лок}}$, которое является ближним полем в положении молекул. Усиление G_1 падающего излучения, которое облучает молекулы, $G_1 = |\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_0)/\mathbf{E}_0|$, а усиление рассеянного излучения записывается как $G_2 = |\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_{\text{КРС}})/\mathbf{E}_0|$. Оба усиления влияют на конечный рассеянный сигнал (Рисунок 1.11(б)), таким образом, сечение КРС упруго усиливается с коэффициентом усиления (KU), который определяется как [100]:

$$KU = |\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_0)/\mathbf{E}_0|^2 |\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_{\text{КРС}})/\mathbf{E}_0|^2, \quad (1.24)$$

Частота колебания обычно намного меньше частоты падающего света ($\omega_{\text{кол}} \ll \omega_0$). Таким образом, коэффициент усиления КРС можно аппроксимировать четвертой степенью локального усиления поля:

$$KY \approx |\mathbf{E}_{\text{лок}}(\omega_0)/\mathbf{E}_0|^4 \approx G^4. \quad (1.25)$$

Коэффициент усиления, равный четвертой степени локального усиления поля, является одной из причин, по которой гигантское комбинационное рассеяние света стало таким мощным инструментом в молекулярной спектроскопии.

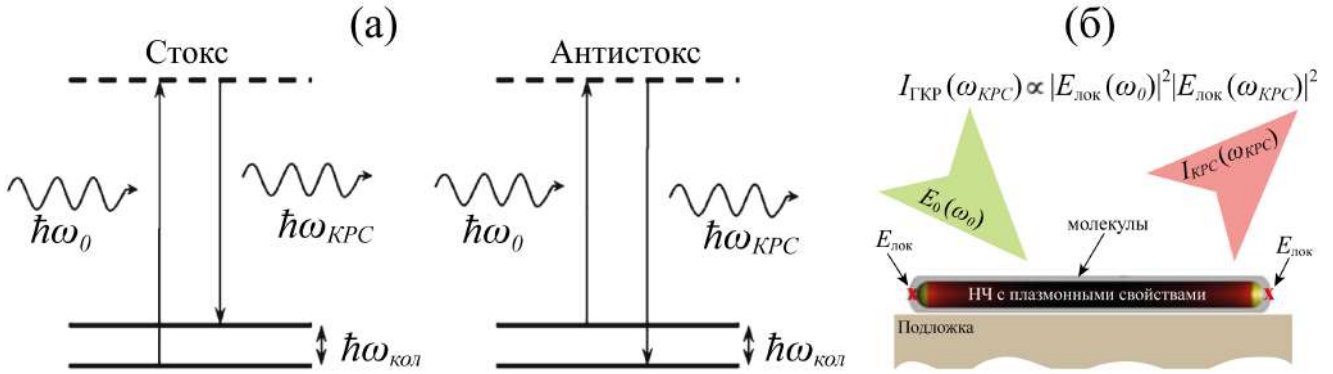


Рисунок 1.11 — (а) Схемы процессов Стокса (слева) и Антистокса (справа). (б) Схемы концепции ГКР. Молекулы осаждаются вблизи металлической НЧ, которая действует как оптическая антенна, тем самым усиливая неупругое рассеяние и сигналы поглощения от молекулярных групп. Адаптировано из работы [87]

Таким образом, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) (англ. Surface-Enhanced Raman Scattering) света — это чувствительный метод, который обеспечивает усиленный КРС сигнал от молекул, которые были адсорбированы на определенных металлических поверхностях [101]. Это говорит о том, что могут быть обнаружены «отпечатки пальцев» молекул, то есть концентрации вплоть до пико- и фемтомолярных [102]. Важность метода ГКР заключается в том, что он является поверхностно-селективным и высокочувствительным. В литературе описаны два основных механизма поверхностного усиления сигнала: электромагнитное (ЭМ) и химическое [103]. ЭМ усиление более доминирующее и происходит из-за концентрированного электрического поля в ЛППР вблизи металлических НЧ (например, усиление сигнала КРС до 10^{11}), тогда как химическое усиление происходит из-за взаимодействия между

молекулами и НЧ и составляет всего один-два порядка величины [104]. ЭМ механизм усиления очень чувствителен и реагирует на геометрию реализованных наноструктур, в которых «горячие точки» с большими усилениями ближнего поля могут использоваться для обнаружения молекул с низкой концентрацией [105]. Согласно как экспериментальным данным, так и численным расчетам, наибольшее усиление поля НЧ с плазмонными свойствами достигается за счет двух типов: (i) нанозазоры и (ii) острые углы [106].

1.4.2 Применение наночастиц благородных металлов, внедренных в полупроводниковую подложку

Сочетание наноплазмоники с полупроводниковой технологией позволяет проектировать новый класс электрооптических материалов, которые не только обладают свойствами обоих компонентов, но и обещают продемонстрировать новые свойства, которых было бы трудно достичь, используя каждый компонент по отдельности. Внедрение НЧ в приповерхностный слой полупроводника обеспечивает больше степеней свободы для проектирования приложений [58]. Интерес к таким композитным структурам продолжает расти на протяжении многих лет. Среди них особое место занимают структуры на основе монокристаллического кремния и серебра, наиболее распространенное применение которых находят в таких областях, как:

(1) Нелинейная оптика [6; 67], поскольку объемный кремний обладает кубической гранецентрированной кристаллической структурой типа алмаза, где атомы расположены симметрично относительно центра элементарной ячейки, что означает равенство нулю восприимчивости второго порядка. Внедряя AgНЧ в объем или приповерхностный слой кремния, нарушается симметрия, за счет чего может существовать дипольный отклик второго порядка [107], что позволяет использовать нелинейные оптические процессы, как преобразование длины

волны. Кроме того, возбуждение ЛПР приводит к усилению генерации второй гармоники за счет усиления оптического поглощения [66].

(2) Фотовольтаика [7; 108], поскольку внедренные AgНЧ в кремний могут усилить поглощение света в полупроводнике в ближнем ИК-диапазоне, что повышает КПД солнечных элементов, благодаря существенному усилению ближнего поля. Применение сенсбилизации посредством AgНЧ позволяет сократить толщину тонкопленочных солнечных элементов, сохраняя при этом исходную эффективность поглощения света [7].

(3) ГКР [8; 64], поскольку (1) полупроводниковая поверхность стабилизирует AgНЧ, препятствуя их агломерации, что необходимо для создания подложек с однородным сигналом ГКР. Такие подложки можно использовать повторно, если исследуемые аналиты можно удалить с помощью подходящего растворителя, не затрагивающего AgНЧ. (2) За счет образования AgНЧ контролируемой формы с «горячими точками» на углах AgНЧ, что позволяет усиливать сигнал КРС.

Глава 2. Методики и материалы, используемые в работе

2.1 Композитные структуры, исследуемые в работе

В работе были созданы и исследованы следующие типы композитных структур:

1. Островковые пленки Ag на c-Si подложке, синтезируемые иммерсионным методом гальванического вытеснения. Данные пленки являются исходной структурой (базой) для изготовления композитных структур (2) и (3), представленных ниже. Результаты опубликованы в статьях [A1–A9], патенте [A10] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [T1–T14].

2. Полусферические AgНЧ на c-Si подложке, получаемые методом термической обработки в атмосфере воздуха структуры (1). Результаты опубликованы в статьях [A4, A5] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [T4, T7, T8].

3. AgНЧ контролируемой формы, внедренные в приповерхностный слой c-Si, получаемые методом высокотемпературной обработки в атмосфере H₂O структуры (1). Результаты опубликованы в статьях [A2, A3, A6, A7–A9], патенте [A10] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [T4–T7, T9–T14].

2.2 Методика изготовления композитных структур

2.2.1 Островковые пленки Ag на c-Si поверхности

Островковые пленки Ag на поверхности c-Si были получены методом гальванического вытеснения из раствора на основе AgNO₃:HF. Схема процес-

са продемонстрирована на рисунке 2.1. В качестве подложек использовались выращенные по методу Чохральского и химико-динамически полированные с одной стороны коммерческие пластины монокристаллического кремния (с-Si) (АО «Телеком-СТВ», Зеленоград, Россия) толщиной ~ 500 мкм, легированные бором (р-тип), с удельным сопротивлением $\rho = 1 - 10 \Omega \cdot \text{см}$, что соответствует плотности носителей $N_p = 1.4 \cdot (10^{15} - 10^{16}) \text{ см}^{-3}$, и кристаллографической ориентацией (100), (110) и (111). Для удобства пластины разрезались на образцы размером $1 \times 2 \text{ см}^2$. Далее образцы с-Si подвергались жидкостной химической отмывке на базе, разработанной компанией RCA (англ. Radio Corporation of America) [109], для удаления как органических, так и ионных загрязнений: (1) кипячение в парах ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) для удаления органических загрязнений; (2) кипячение в растворе на основе H_2O , перекиси водорода (H_2O_2) и аммиака (NH_4OH) (в объемном соотношении 5:1:1) в течение 5 мин; (3) погружение в раствор $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (в объемном соотношении 1:2) в течение 10 с при комнатной температуре для удаления SiO_2 , образованного во время обработки шага (1); (4) кипячение в растворе на основе H_2O , H_2O_2 и соляной кислоты (HCl) (в объемном соотношении 5:1:1) в течение 5 мин; (5) погружение в раствор $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (в объемном соотношении 1:2) в течение 10 с при комнатной температуре для удаления SiO_2 , образованного во время обработки шага (4). После каждого этапа отмывки, пластины с-Si промывались в проточной деионизованной воде с показателем удельного сопротивления $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. На протяжении всего эксперимента использовались фторопластовая и кварцевая посуда, а также химреактивы из ООО «НеваРеактив» (Санкт-Петербург, Россия).

После RCA отмывки образец с-Si погружался в водный раствор ($\text{AgNO}_3:\text{HF}$) для осаждения Ag. Водный раствор 0.02 моль/л AgNO_3 получали путем растворения 340 мг кристаллов соли нитрата серебра в 100 мл деионизованной воды. Водный раствор 5 моль/л HF получали за счет раз-

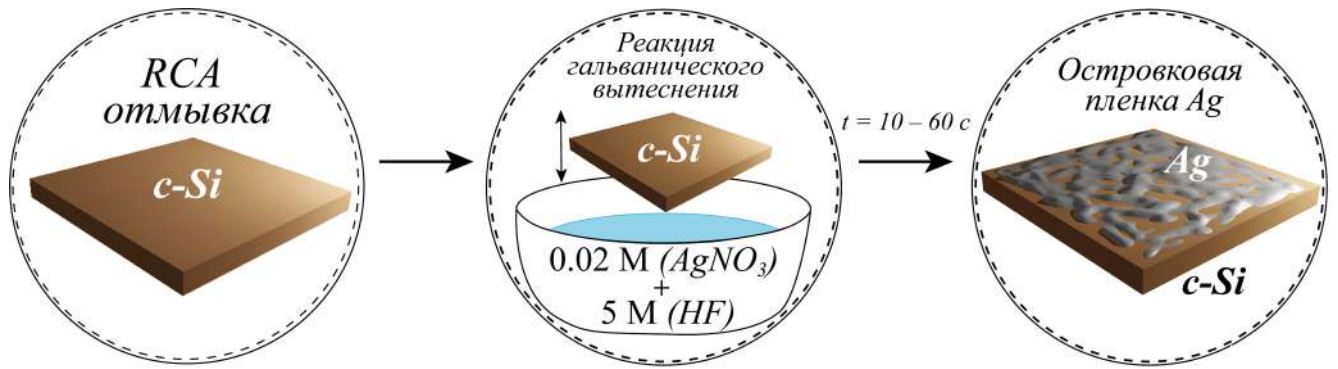


Рисунок 2.1 — Схема процесса изготовления структуры на основе островковой пленки Ag на поверхности c-Si. Результаты представлены в работе [110]

бавления 181 мл концентрированной 46 % HF деионизованной водой до 1 л раствора. Исследовались структуры Ag разной морфологии, полученные из 10 растворов, отличающиеся концентрацией Ag. Фиксируя объем 0.02 моль/л AgNO_3 равным 10 мл, увеличивая при этом объем 5 моль/л HF от 10 мл до 100 мл, получаем объемное соотношение раствора 0.02 моль/л AgNO_3 :5 моль/л HF от 1:1 до 1:10 соответственно. Таким образом, уменьшаем концентрацию Ag в растворе для осаждения (Таблица 2.1). Для каждого образца готовился новый раствор. Время осаждения для всех концентраций фиксированное и равно 30 с. Также для объемного соотношения 1:1 было проведено исследование от времени осаждения (t) от 10 до 60 с (шаг 10 с). Таких концентраций растворов и времен осаждений достаточно для формирования островковой пленки Ag без образования сложных дендритных структур [111; 112].

Таблица 2.1 — Объемные соотношения и соответствующие концентрации компонентов в растворе для осаждения AgNO_3 :HF

Объемное соотношение AgNO_3 :HF									
1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:9	1:10
Концентрация Ag в растворе (ммоль/л)									
10	6.67	5	4	3.33	2.86	2.5	2.22	2	1.82
Концентрация HF в растворе (моль/л)									
2.5	3.33	3.75	4	4.17	4.29	4.38	4.44	4.5	4.55

2.2.2 Массив полусферических AgНЧ на c-Si поверхности

Разупорядоченный массив полусферических AgНЧ был получен с помощью термической обработки островковой пленки Ag в атмосфере воздуха. Схема процесса продемонстрирована на рисунке 2.2. Отжиг производился в трехфазной муфельной электропечи с шестью цилиндрическими нагревательными элементами из карбида кремния (SiC). Температура в рабочей зоне печи контролируется с помощью термопары, которая находится в рабочей зоне печи, и электронного блока управления. Максимальная температура, достигаемая в данной печи, равна 1250 °С. После нагрева печи до нужной температуры, экспериментальные образцы размещаются на кварцевой плоской подставке, которая помещается в кварцевую трубу. Кварцевая труба затем переносится в рабочую зону печи, фиксируется время термообработки равное 30 мин. Температура отжига варьировалась от 250 до 500 °С. Стоит отметить, что такая термическая обработка в атмосфере воздуха не требует газовых баллонов и специальной системы подачи газа в печь, что упрощает изготовление массива полусферических AgНЧ.

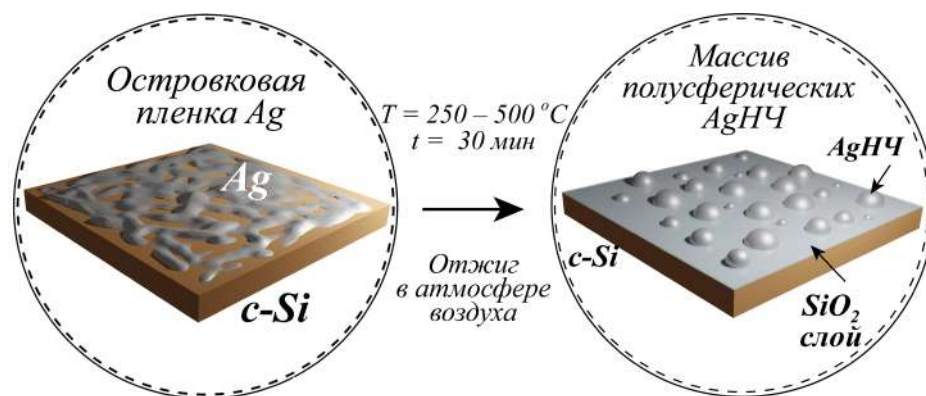


Рисунок 2.2 — Схема процесса изготовления композитной структуры на основе массива разупорядоченных полусферических AgНЧ на поверхности SiO₂/c-Si

2.2.3 AgНЧ, внедренные в приповерхностный слой c-Si

AgНЧ разной контролируемой формы, внедренные в приповерхностный слой c-Si, были получены путем высокотемпературной обработки (1000 – 1100 °С) в атмосфере водяного пара (H₂O) островковой пленки Ag на c-Si. Схема процесса продемонстрирована на рисунке 2.3. Экспериментальные образцы, после нагрева муфельной печи до необходимой температуры, располагаются на кварцевой плоской подставке, которая помещается в длинный конец кварцевой Г-образной трубы с кипящей водой на коротком конце. Когда длинный конец трубы помещается в рабочую зону печи, фиксируется время термообработки от 5 до 240 мин.

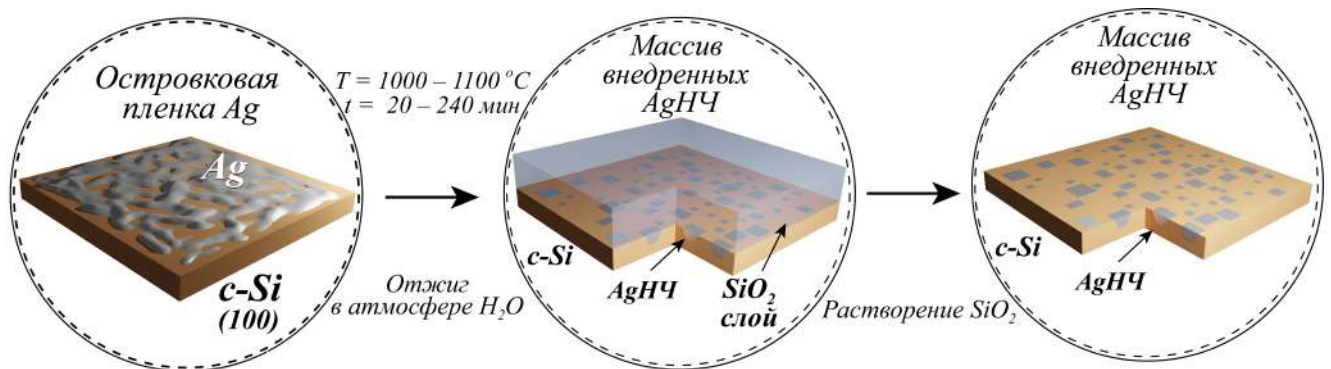


Рисунок 2.3 — Схема процесса изготовления композитной структуры на основе массива разупорядоченных AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si (для примера продемонстрирована кристаллографическая ориентация (100)), с покрывающим термически выращенным слоем SiO₂ и после его растворения.

Результаты представлены в работе [110]

2.3 Исследуемые аналиты

В роли исследуемых аналитов были выбраны трифенилметановые красители: кристаллический фиолетовый (КФ) (C₂₅N₃H₃₀Cl) и бриллиантовый зеленый (БЗ) (C₂₇H₃₄N₂O₄S), азокраситель метиловый красный (МК) (C₁₅H₁₅N₃O₂), которые были приобретены в АО «ЛенРеактив» (Санкт-Петербург, Россия), а

также пищевой гемоглобин из бычьей крови (БГ) ($C_{13}H_{10}N_2O_2$) был приобретен в Sonac Loenen B.V. (Лёнен, Нидерланды).

В таблице 2.2 указан вес соответствующих аналитов для приготовления исходного раствора с концентрацией 1 ммоль/л, а также растворитель и концентрация, до которой было поэтапное разбавление. Капли растворов наносились на образцы с помощью пипетки Пастера в объеме 10 мкл, затем сохли на воздухе при комнатной температуре.

Таблица 2.2 — Параметры приготовления растворов

Аналит	Вес порошка, мг	Растворитель	Концентрация, моль/л
КФ	40.8	Вода	10^{-11}
БЗ	48.3	Вода	10^{-11}
МК	26.9	Этанол	10^{-8}
БГ	22.6	Вода	10^{-3}

2.4 Методы исследования композитных структур

1. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов и при ускоряющем напряжении 5–15 кВ был использован для исследования морфологии поверхности структур. Статистический анализ морфологии наноструктур проводился с использованием РЭМ-изображений и программного обеспечения ImageJ с открытым исходным кодом (автор Wayne Rasband). Средние значения и среднеквадратичные отклонения размеров, поверхностных факторов заполнения и межчастичных расстояний (расстояния между центрами (центрами масс в наборе измерений) двух ближайших AgНЧ) определялись по РЭМ-изображениям вида сверху. Толщины слоев SiO_2 определялись по РЭМ-изображениям поперечных сечений образцов.

2. Средние значения и среднеквадратичные отклонения высот AgНЧ исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе «Смена» (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме измерений в атмосферных условиях.

3. Структурный анализ проводился методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) в геометрии Брэгга-Брентано, в диапазоне 2θ от 20 до 80 градусов. Дифрактометр оснащен рентгеновской трубкой с медным анодом, сцинтилляционным точечным детектором БДС-25-10 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) и одним параболически изогнутым зеркалом Гебеля, расположенным на пути пучка таким образом, чтобы линия фокусировки источника рентгеновского излучения была прямой. Сканирование осуществлялось в непрерывном режиме со скоростью 1 градус/мин.

4. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) проводилось качественное определение элементного состава с помощью рентгеновских спектрометров INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Великобритания) и Quanta 200 (FEI, США).

5. Методами спектральной эллипсометрии (СЭ) и поляризационной спектрофотометрии исследовались оптические характеристики композитных структур на эллипсометре SE-2000 (Semilab, Венгрия) в диапазоне длин волн λ от 250 до 1700 нм при углах падения света φ от 45 до 70°.

6. Спектры полного отражения композитных структур исследовались методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра Agilent Cary 5000 (Agilent Technologies, США). Диапазон длин волн составлял 250–1000 нм.

7. Методом ИК-спектроскопии измерялись ИК-спектры пропускания композитных структур на ИК-Фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 с ИК-микроскопом AIM-8000 (Shimadzu Corp., Япония). Диапазон длин волн составлял 1.4–20 мкм.

8. Оптические характеристики композитных структур исследовались методом спектроскопии упругого рассеяния света в геометрии темного поля при комнатной температуре. Образец освещался линейно поляризованным светом от галогенного источника AvaLight-HAL-S-Mini (Avantes, Нидерланды) в сочетании с линейным поляризатором LPVISE100-A (Thorlabs, США). Освещение осуществлялось под углом падения $\varphi = 68^\circ$ относительно нормали подложки, который фокусировался скорректированным на бесконечность $10 \times$ объективом M Plan Apo (NA = 0.28) (Mitutoyo, Япония). Канал детектирования был оснащен скорректированным на бесконечность $100 \times$ объективом M Plan Apo (NA = 0.7). Оптический отклик системы спектрально анализировался с использованием полихроматора LabRam HR800 (Horiba, Франция) с дифракционной решеткой 150 штрихов/мм и водоохлаждаемой ПЗС-матрицей iDus DU420A-OE (Oxford Instruments, Великобритания) в оптическом диапазоне 400–1200 нм. Спектры рассеяния обрабатывались с использованием следующей формулы для интенсивности: (сигнал – темновой ток)/(лампа – темновой ток).

9. Оптические характеристики композитных структур исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Labram HR800 (HORIBA, Франция), оснащенном твердотельным Nd:YAG (алюмо-иттриевый гранат, «YAG», $Y_3Al_5O_{12}$), легированный ионами неодима Nd) непрерывным лазером с длиной волны возбуждения 532 нм. Мощность лазера на поверхности образцов варьировалась от 10 до 60 мкВт, время сбора данных на спектр составляло 1–2 с. Во время измерений использовались решетки с 600 штрихами/мм и 150 штрихами/мм, а $100 \times$ объектив Olympus (NA = 0.9) использовался для фокусировки лазерного луча на поверхности образца.

10. Численное моделирование оптических свойств структур проводилось с помощью коммерческих программных обеспечений Ansys Lumerical и COMSOL Multiphysics, в которых применяются метод конечных разностей во временной

области (англ. Finite Difference Time Domain (FDFD)) и метод конечных элементов (англ. Finite Element Method (FEM)) соответственно.

Таким образом, достоверность результатов данной работы обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа.

Глава 3. Исследование морфологии и структуры

3.1 Композитная структура на основе островковой пленки Ag на c-Si поверхности

На рисунке 3.1(а) представлены РЭМ-изображения (вид сверху) островковых пленок Ag на c-Si подложке в зависимости от объемного соотношения раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$. Видно, что с уменьшением концентрации Ag в растворе (от 1:1 до 1:10) происходит трансформация кластеров Ag с нерегулярной структурой (с порогом перколяции [113]) в отдельные AgНЧ, форма которых близка к сферической.

Проведен статистический анализ поверхностного фактора заполнения (f) и толщины (h) островковых пленок Ag в зависимости от концентрации серебра (Рисунок 3.1(б)) и времени осаждения (Рисунок 3.1(в)). При фиксированном $t = 30$ с, выявлено, что с уменьшением концентрации Ag в растворе для осаждения от 0.01 до 0.001 моль/л f уменьшается от ~ 75 до ~ 35 %, а h уменьшается от ~ 45 до ~ 10 нм. При фиксированной концентрации Ag равной 0.01 моль/л, обнаружено, что с увеличением t от 10 до 60 с f увеличивается от ~ 60 до ~ 85 %, а h увеличивается от ~ 30 до ~ 55 нм.

Методом РСА были исследованы образцы 1:1 и 1:5, которые пролежали в чашке Петри 1 мес (Рисунок 3.2). На рентгенограммах наблюдаются рефлексы при значениях 2θ равных 32.9, 38.1, 44.3, 64.5 и 77.4°, которые соответствуют значениям плоскостей (hkl): (122), (111), (200), (220) и (311) серебра (JCPDS, файл № 04-0783). РСА подтвердил, что осажденное Ag методом гальванического вытеснения из раствора, представляет собой Ag с гранецентрированной кубической кристаллической структурой, без помутнений. Рефлекс при 69.3° соответствует плоскости (400) кремния (JCPDS, файл № 27-1402), а при 61.7° соответствует излучению K_β плоскости (400) кремния, который интенсивнее

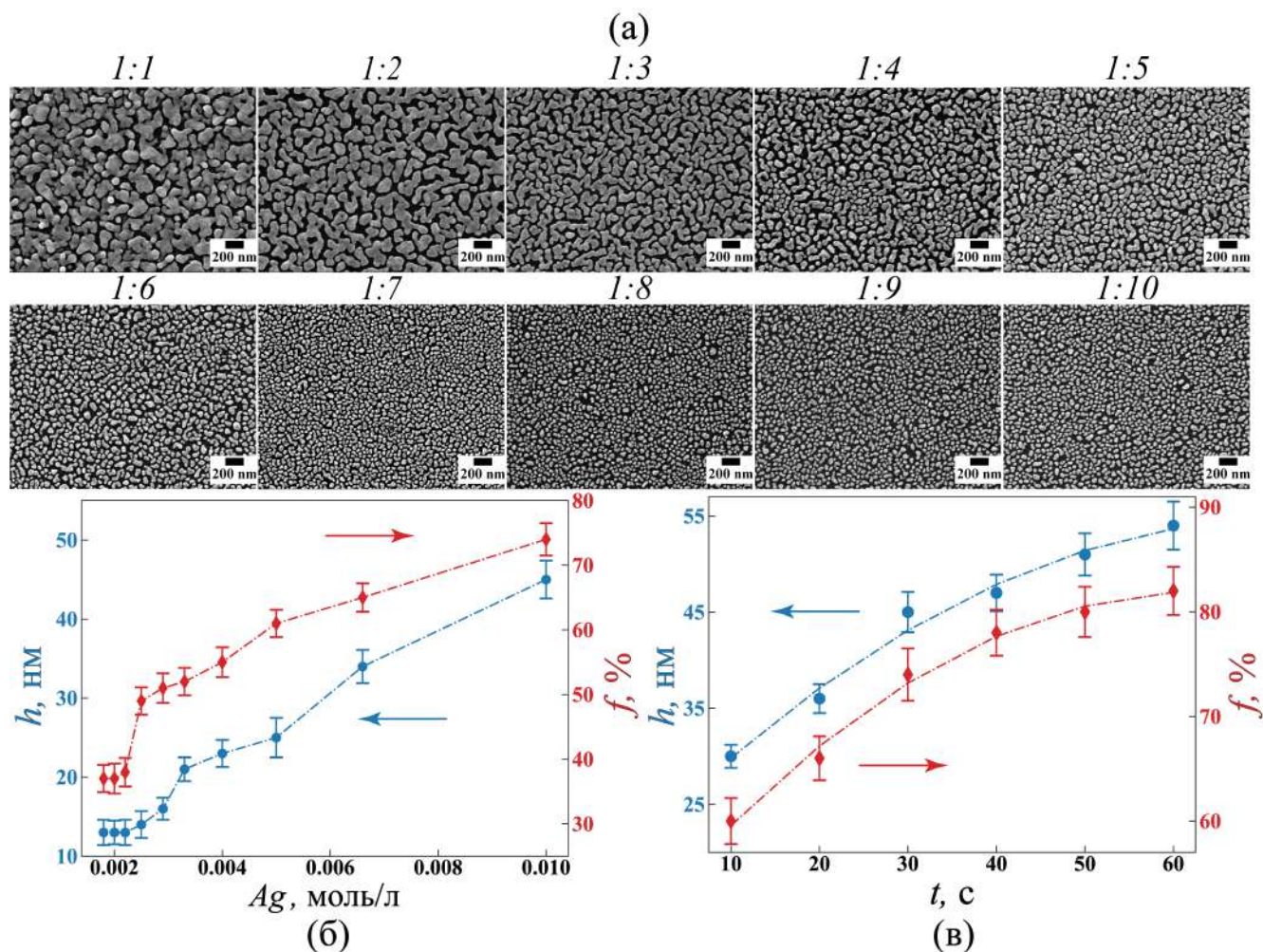


Рисунок 3.1 — (а) РЭМ-изображения (вид сверху) островковых пленок Ag на c-Si в зависимости от объемного соотношения компонент водного раствора ($\text{AgNO}_3:\text{HF}$) для химического осаждения Ag. Морфологические характеристики островковых пленок Ag: толщина h (синий цвет) и фактор заполнения f (красный цвет) в зависимости от (б) концентрации Ag в растворе при $t = 30$ с; (в) времени (t) осаждения при фиксированной концентрации Ag равной 0.01 моль/л. Результаты представлены в работах [114; 115]

для образца 1:5, так как поверхностный фактор заполнения Ag меньше, чем для образца 1:1.

3.2 Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на c-Si поверхности

Следующим этапом было исследование трансформации морфологии островковой пленки Ag от параметров термообработки. На рисунке 3.3(а–е)

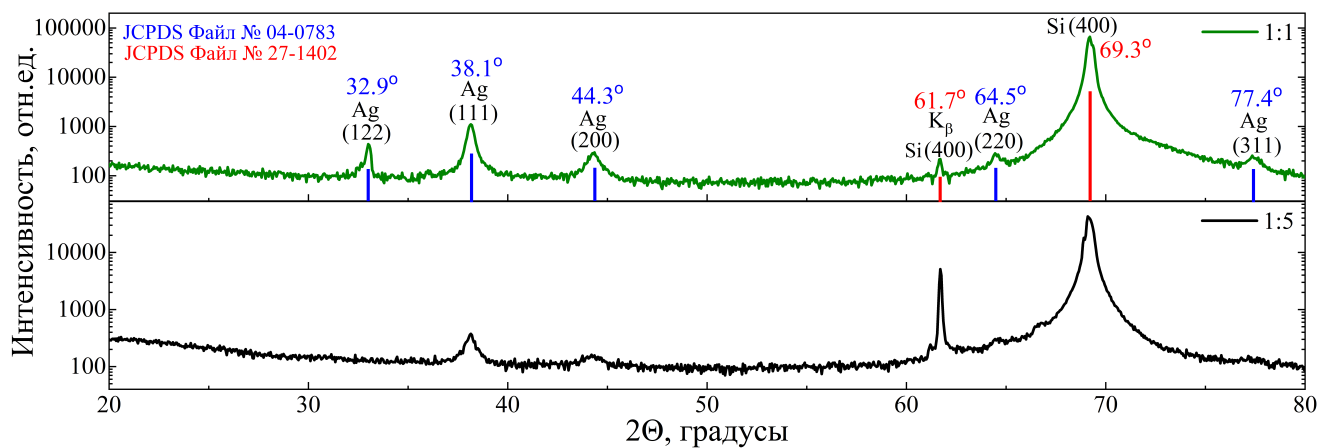


Рисунок 3.2 — Рентгеновские дифрактограммы островковых пленок Ag (1:1 и 1:5). Интенсивность указана в логарифмическом масштабе. Результаты представлены в работе [116]

представлен результат отжига от 250 до 500 °С в течение 30 мин островковой пленки Ag, полученной после осаждения из раствора с объемным соотношением 1:6 (для примера), в виде РЭМ-изображений (вид сверху).

С увеличением температуры (T) отжига островковая пленка Ag с $h \sim 15$ нм и $f \sim 50$ % трансформируется в отдельно стоящие полусферические AgНЧ, средние значения радиусов (r) которых увеличиваются от 30 до 60 нм и f уменьшается от 38 до 27 % (Рисунок 3.3(ж)). Как и ожидалось, высокая подвижность при увеличении температуры отжига привела к миграции и объединению AgНЧ в ходе процесса созревания Оствальда, что значительно уменьшило общее количество НЧ за счет увеличения их размера.

Далее была детально исследована морфология наночастиц в зависимости от концентрации раствора при фиксированной температуре отжига. На рисунке 3.4(а–з) представлены РЭМ-изображения (вид сверху и в изометрии) массива AgНЧ, полученных после термической обработки при 350 °С в течение 30 мин островковых пленок Ag (1:1, 1:4, 1:6, 1:8). При отжиге серебряной островковой пленки 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

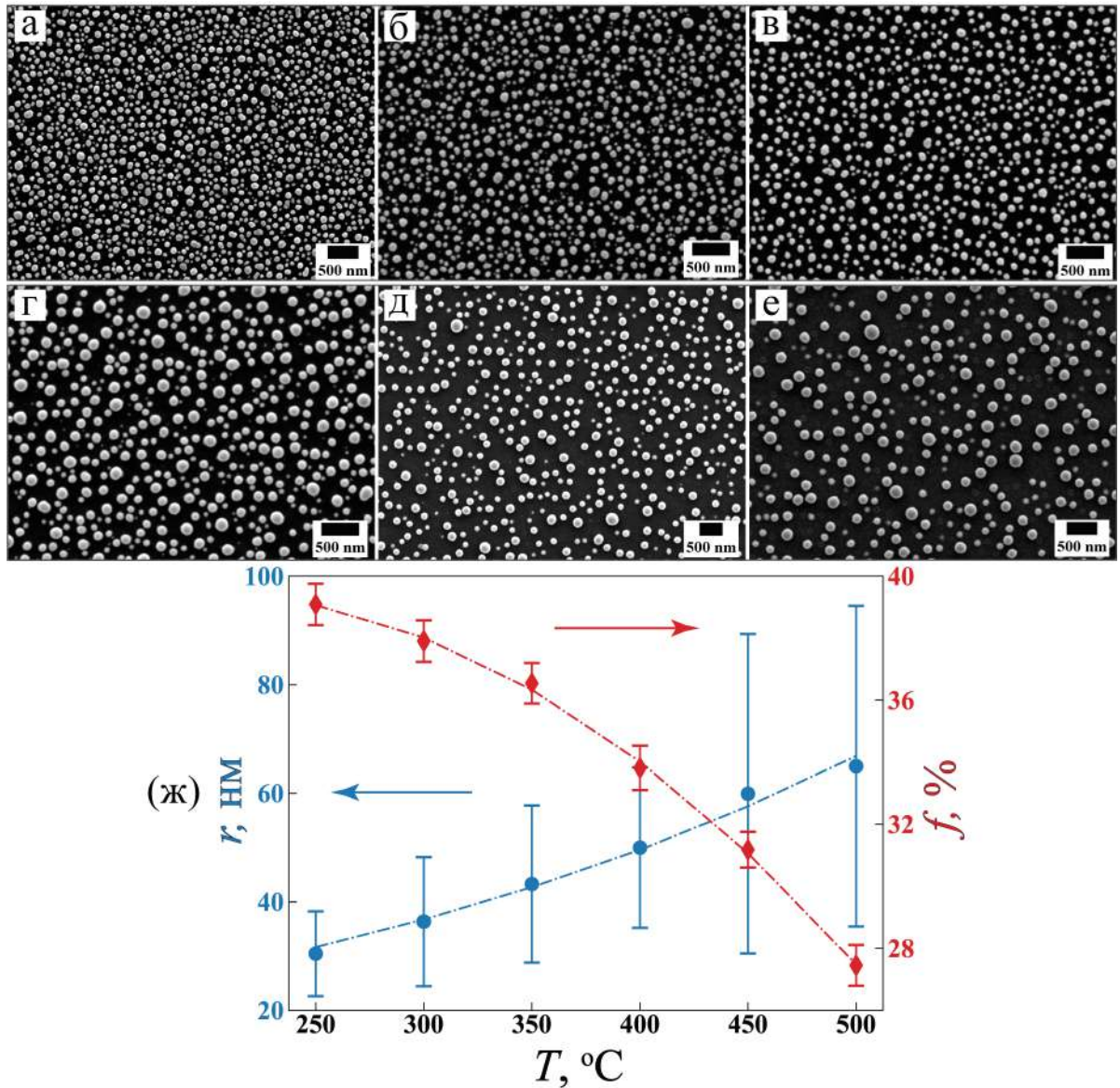


Рисунок 3.3 — РЭМ-изображения (вид сверху) массива полусферических AgНЧ (1:6) после термообработки при (а) 250 °С, (б) 300 °С, (в) 350 °С, (г) 400 °С, (д) 450 °С, (е) 500 °С. (ж) Морфологические характеристики AgНЧ в зависимости от температуры отжига T : радиус r (синий цвет) и поверхностный фактор заполнения f (красный цвет)

существует общая естественная тенденция к достижению минимума свободной энергии Гиббса [114].

В результате обработки РЭМ-изображений были определены r , f , межчастичные расстояния (a), которые определялись по расстоянию между центрами двух ближайших AgНЧ; высоты (h) AgНЧ были определены методом АСМ, которые представлены на рисунке 3.4(и,к). Выявлено, что с уменьшением ко-

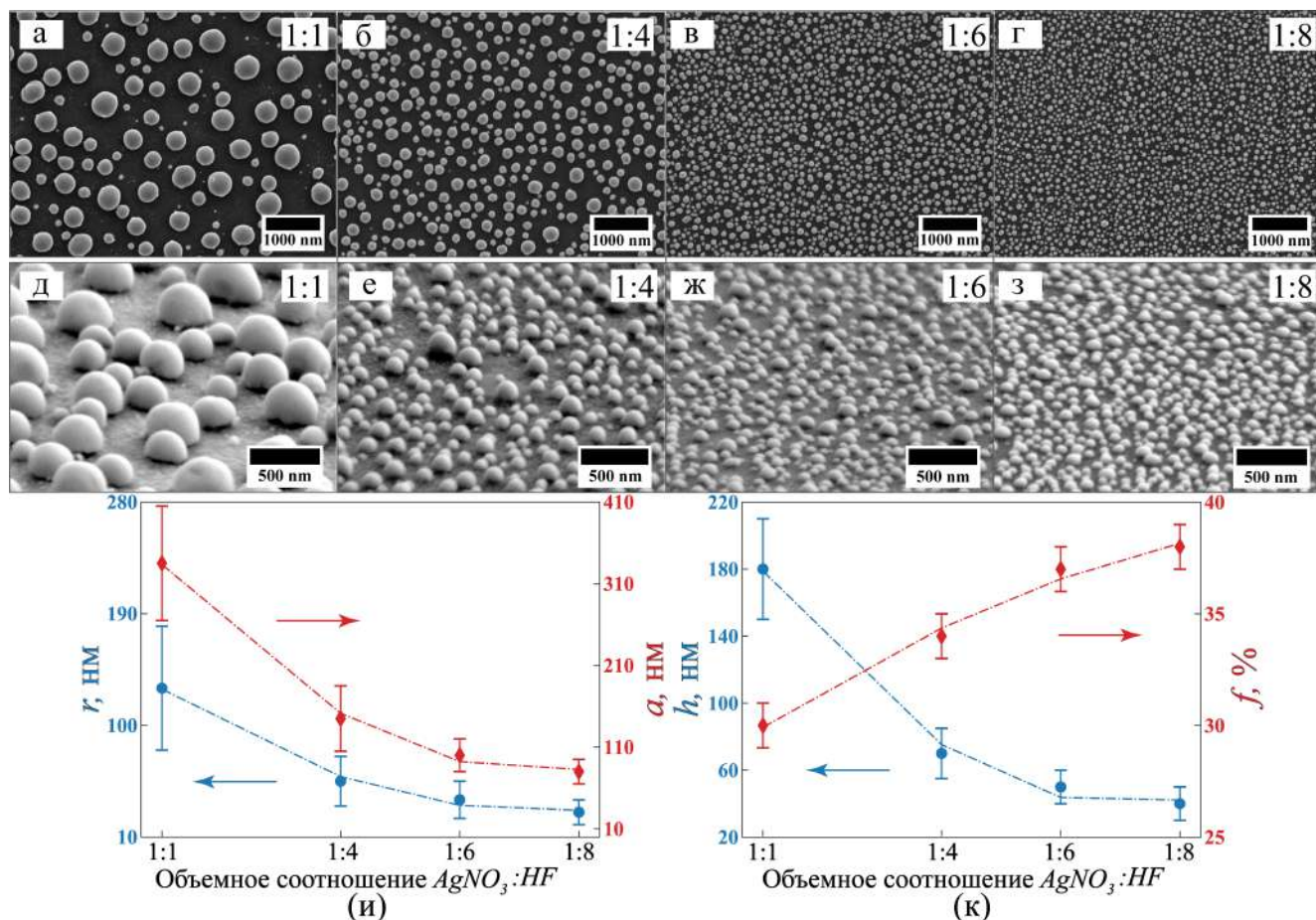


Рисунок 3.4 — РЭМ-изображения массива полусферических AgНЧ после термообработки при 350 °С. Вид сверху: (а) 1:1, (б) 1:4, (в) 1:6, (г) 1:8. Вид в изометрии: (д) 1:1, (е) 1:4, (ж) 1:6, (з) 1:8. Морфологические характеристики полусферических AgНЧ в зависимости от объемного соотношения раствора $AgNO_3:HF$: (и) радиус r (синий цвет) и межчастичное расстояние a (красный цвет); (к) высота h (синий цвет) и поверхностный фактор заполнения f (красный цвет). Результаты представлены в работе [114]

личества серебра в исходном растворе для осаждения средние значения r уменьшаются от 130 до 30 нм, a уменьшается от 330 до 80 нм, h уменьшается от 180 до 40 нм, а f увеличивается от 30 до 38 %. Таким образом, AgНЧ имеют форму вытянутой полусферы относительно центра при 350 °С термообработке, с высотой $h \sim 1.3 \times r$ [114]. Отмечено, что при концентрации исходного раствора для осаждения $AgNO_3:HF$ (1:1) AgНЧ имеют средние радиусы > 100 нм, следовательно, если необходимо получать размеры < 100 нм, то объемную долю серебра в растворе необходимо уменьшать.

Рентгеновские дифрактограммы сформированных полусферических AgНЧ продемонстрированы на рисунке 3.5. Был идентифицирован ряд рефлексов отражения Брэгга при значениях 2θ равных 32.9, 38.2, 44.3 и 64.5°, которые соответствуют значениям плоскостей (hkl): (122), (111), (200) и (220) Ag (JCPDS, файл № 04-0783), и при 61.7°, который соответствует излучению K_β плоскости (400) Si. У образца (1:1) данный пик наиболее интенсивный, что связано с меньшим поверхностным фактором заполнения (Рисунок 3.4(к)).

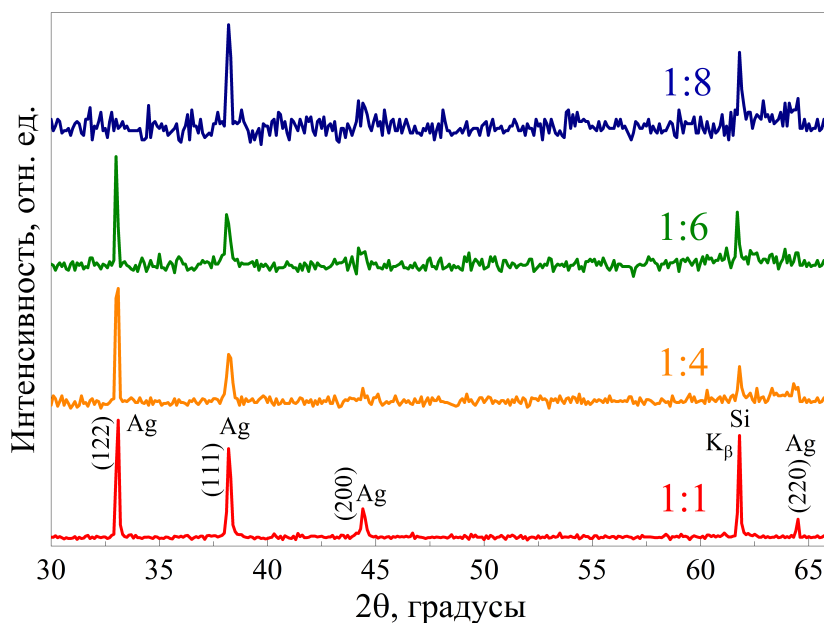


Рисунок 3.5 — Рентгеновские дифрактограммы полусферических AgНЧ (1:1, 1:4, 1:6 и 1:8). Результаты представлены в работе [117]

РСА подтвердил, что полусферические AgНЧ, полученные после термической обработки в атмосфере воздуха при 350 °С, представляют собой Ag с гранцентрированной кубической кристаллической структурой, без окисления. Массив полусферических AgНЧ (1:1) демонстрирует самые интенсивные рефлексы по сравнению с образцами 1:4, 1:6, 1:8, поскольку образец 1:1 содержит наибольшее количество серебра (объемную долю). Небольшое уширение пиков наблюдается при уменьшении размера полусферических AgНЧ, например, при значении $2\theta = 38.22$ градусам, согласно формуле Шеррера ($d = K\lambda/\beta\cos\theta$, где d — средний размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов), K

— безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина рефлекса на полувысоте по Лауэ) [118]. Отмечено, что дифрактограмма AgНЧ (1:8) имеет шумы, что связано с меньшей объемной долей Ag на поверхности [114].

На рисунке 3.6(а-к) представлены РЭМ-изображения (вид сверху и поперечного сечения) массива полусферических AgНЧ, полученных после термической обработки при 500 °С в течение 30 мин островковых пленок Ag (1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 1:6).

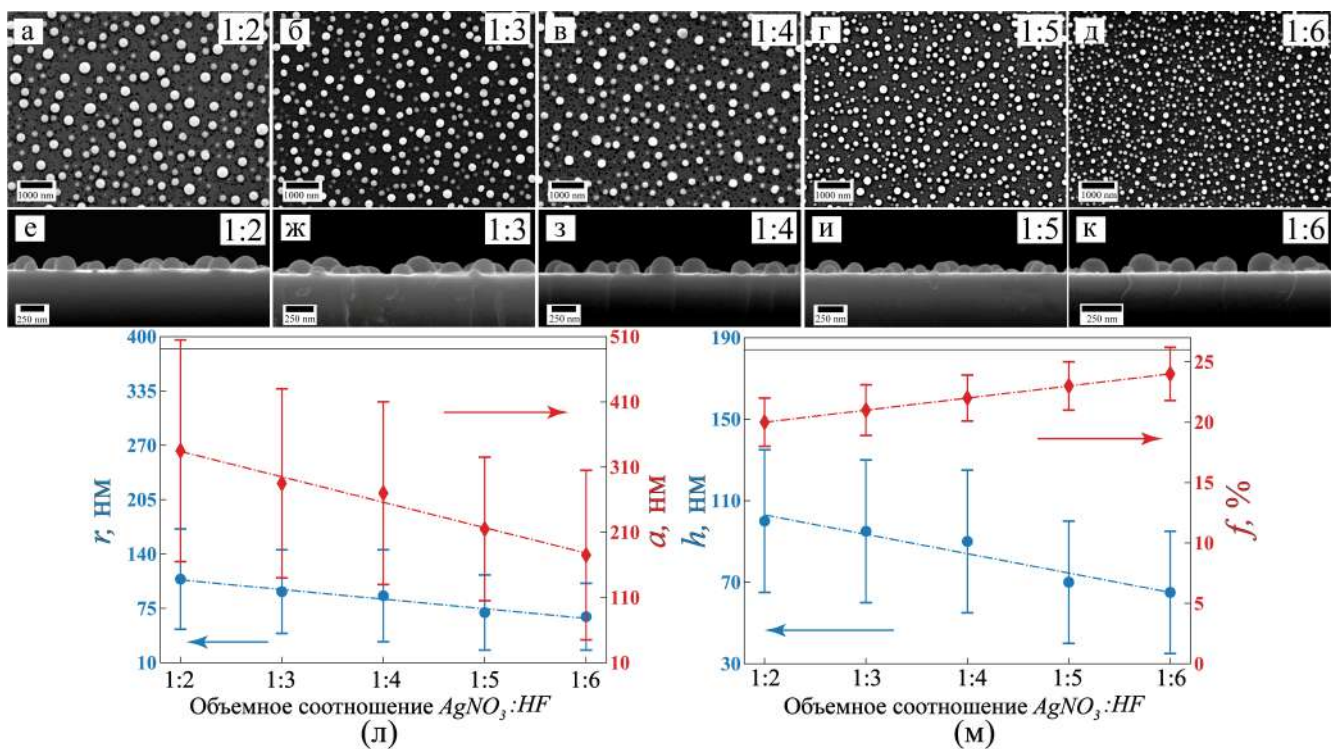


Рисунок 3.6 — РЭМ-изображения массива полусферических AgНЧ после термообработки при 500 °С. Вид сверху: (а) 1:2, (б) 1:3, (в) 1:4, (г) 1:5, (д) 1:6. Вид поперечного сечения: (е) 1:2, (ж) 1:3, (з) 1:4, (и) 1:5, (к) 1:6. Морфологические характеристики полусферических AgНЧ при 500 °С термообработке в зависимости от объемного соотношения раствора $AgNO_3:HF$: (л) радиус r (синий цвет) и межчастичное расстояние a (красный цвет); (м) высота h (синий цвет) и поверхностный фактор заполнения f (красный цвет). Результаты представлены в работе [117]

На рисунке 3.6(л,м) представлены средние значения и среднеквадратичные отклонения r , a , h , f . Обнаружено, что с уменьшением исходного количе-

ства серебра r уменьшается от 115 до 65 нм, a уменьшается от 335 до 175 нм, h уменьшается от 100 до 65 нм, а f увеличивается от 22 до 27 %. Стоит отметить, что при 500 °С термообработке AgНЧ приобретают форму полусферы с $h \sim r$.

3.3 Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si

В данной работе впервые было исследовано влияние времени термообработки на степень внедрения серебра, осажденного в объемном соотношении 1:1, в приповерхностный слой c-Si с кристаллографической ориентацией (100). На рисунке 3.7 продемонстрированы РЭМ-изображения образцов при разном времени отжига.

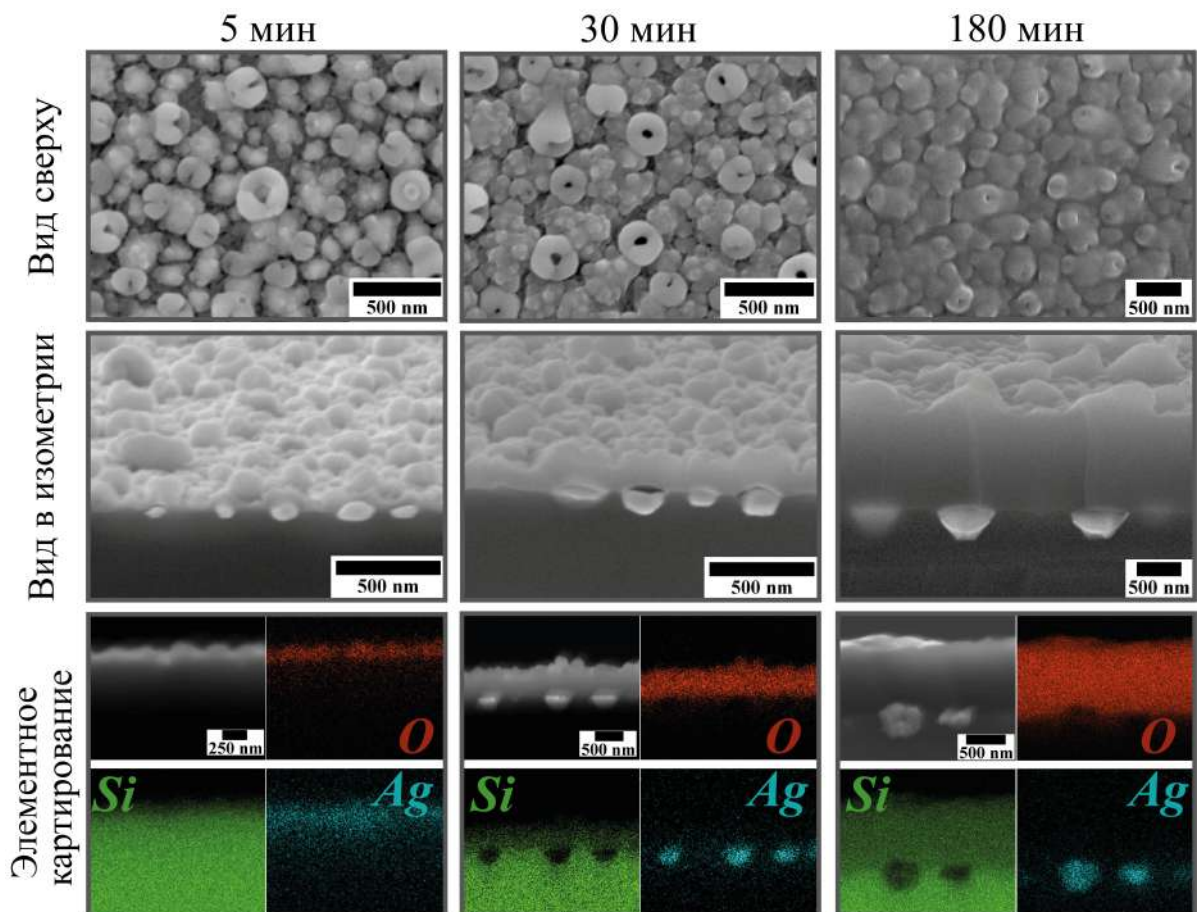


Рисунок 3.7 — РЭМ-изображения (вид сверху и в изометрии) c-Si(100) с внедренными AgНЧ, покрытыми слоем SiO₂, после отжига в течение 5, 30 и 180 мин. Элементное картирование, полученное методом ЭДС, представлено в нижнем ряду. Результаты представлены в работе [115]

На изображениях вида сверху отчетливо видна необычная морфология SiO_2 — слой неоднородный, с наличием форм, напоминающих «пончики» (англ. «donuts») [115]. С увеличением времени термообработки от 5 мин до 180 мин структура SiO_2 развивается и уплотняется, что демонстрируют РЭМ-изображения. На изображениях в изометрии показано, как AgHЧ внедряются в $c\text{-Si}$, толщина слоя SiO_2 при этом растет с увеличением времени отжига. Так, при малых временах отжига (5 мин) AgHЧ начинают внедряться в $c\text{-Si}$ с образованием тонкого слоя $\text{SiO}_2 \sim 30 - 35$ нм, который покрывает как сами частицы, так и межчастичное пространство. Отмечено, что толщина SiO_2 различна, наибольший слой формируется по периметру частицы, тем самым напоминающий форму «пончика», чуть тоньше слой формируется над самой частицей, а самый тонкий слой SiO_2 находится на поверхности $c\text{-Si}$ без AgHЧ . По мере увеличения времени отжига продолжается неравномерный рост SiO_2 и AgHЧ больше внедряются в $c\text{-Si}$. В нижнем ряду рисунка 3.7 продемонстрирован результат элементного картирования методом ЭДС, откуда видно распределение элементов в исследуемой композитной структуре. Для времени отжига 30 и 180 мин отчетливо видны AgHЧ , внедренные в $c\text{-Si}$, для малого времени отжига (5 мин) анализ осложняется из-за малости размера для ЭДС анализа, четкие контуры AgHЧ не наблюдаются. Кислород, согласно данному анализу, был обнаружен только в слое над $c\text{-Si}$ подложкой, который представляет собой слой SiO_2 , покрывающий всю структуру [115]. Таким образом, была получена композитная структура $\text{SiO}_2/\text{AgHЧ}/c\text{-Si}$.

Для оценки влияния времени (t) отжига на размеры AgHЧ и на их распределение по подложке слой SiO_2 был растворен в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Глубины ямок, образованных AgHЧ , исследовались методом АСМ, то есть происходило сканирование поверхности $c\text{-Si}$ с ямками после растворения серебра в азотной кислоте. В таблице 3.1 представлены морфологические параметры внедренных наполовину ($t \leq 10$ мин) и полностью внедренных ($t > 10$ мин)

AgНЧ в подложку c-Si(100). Стоит отметить, что растворение SiO₂ с полувнедренных AgНЧ приводит к полному вымыванию AgНЧ с приповерхностного слоя c-Si, что связано со слабой фиксацией наночастиц. Таким образом, 5 и 10 мин отжиг анализировался по ямкам внедрения. По данным таблицы 3.1 видно, что с увеличением времени отжига размеры AgНЧ (a) увеличиваются от ~ 90 до 410 нм, глубины ямок (h), образованных внедренными AgНЧ в c-Si, увеличиваются от ~ 100 до 380 нм, расстояния между частицами (l) увеличиваются от ~ 130 до 570 нм, а поверхностный фактор заполнения (f) уменьшается от 39 до 26 %. В таблице 3.1 также приведены данные по толщинам слоев SiO₂ (d_{SiO_2}), которые увеличиваются от 35 до 1080 нм. Процесс модификации островковой пленки Ag в отдельно стоящие частицы происходит очень быстро и, судя по данным таблицы 3.1, после 20 мин отжига процесс миграции и слияния AgНЧ сильно ограничивается образовавшимся слоем SiO₂ и углублением AgНЧ в c-Si, поэтому размеры частиц уже не сильно различаются.

Таблица 3.1 — Морфологические параметры внедренных AgНЧ в c-Si(100) в зависимости от времени отжига

t , мин	a , нм	h , нм	l , нм	f , %	d_{SiO_2} , нм
5	150 ± 60	120 ± 20	180 ± 50	39 ± 1	35
10	190 ± 80	170 ± 20	240 ± 60	33 ± 1	170
20	260 ± 100	220 ± 30	330 ± 90	36 ± 1	290
30	270 ± 140	240 ± 60	340 ± 90	37 ± 1	450
180	300 ± 120	280 ± 100	450 ± 120	26 ± 1	1080

На основании данных, полученных выше, был предложен механизм внедрения AgНЧ в c-Si (Рисунок 3.8).

Поскольку температура обработки выше температуры эвтектики Ag:Si (830–850 °C) [68; 79], то это приводит к образованию тонкого слоя сплава (Ag:Si) (Рисунок 3.8: I). Растворимость кремния в серебре очень низкая, но ее достаточно для того, чтобы растворенный кремний переместился к внешней границе капли серебра и образовал SiO₂ при контакте с кислородом над каплей. Таким

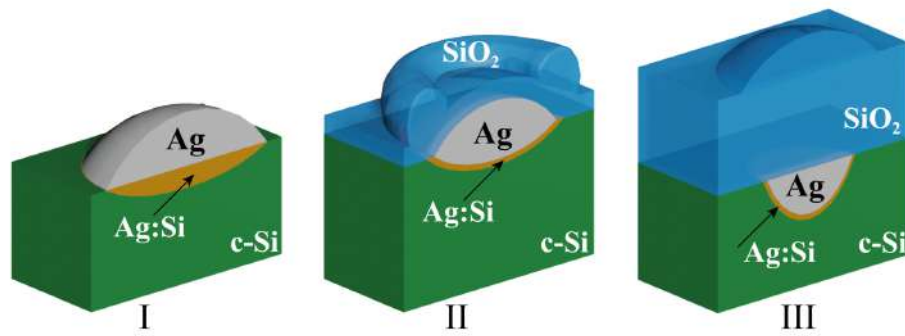


Рисунок 3.8 — Схема стадий процесса внедрения AgHЧ c-Si при высокотемпературном отжиге. Результаты представлены в работе [115]

образом, AgHЧ покрывается равномерным слоем SiO₂ на начальном этапе отжига. Но этот процесс ограничен диффузией и количеством кремния в серебре, поэтому слой получается тоньше по сравнению с SiO₂, который образуется вокруг капли серебра (Рисунок 3.8: II). Атомам кремния проще реагировать с кислородом непосредственно вдоль границы расплавленной капли Ag и образовывать SiO₂. При этом AgHЧ перемещается глубже в c-Si за счет диффузии атомов кремния через нее и реакции окисления вдоль границы. Углубление AgHЧ приводит к увеличению интерфейса и увеличению площади поверхности c-Si для взаимодействия с кислородом вдоль этой границы, поэтому SiO₂ активнее растет в виде кольца («пончика») вокруг AgHЧ, чем над частицей (Рисунок 3.8: II), что заметно при малых временах отжига (Рисунок 3.7: 5 мин). С увеличением времени отжига на скорость окисления сильное влияние оказывают диффузионные ограничения на подачу кислорода к границе кремния. С течением времени d_{SiO_2} увеличивается, сохраняя свою неравномерность (Рисунок 3.7: 30 и 180 мин), в результате чего AgHЧ инкапсулируются в SiO₂ с высокоразвитой поверхностью (Рисунок 3.8: III) [115].

Таким образом, 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 SiO₂ на поверхности капли Ag; (2) внедрение AgHЧ в приповерхностный слой пластины c-Si

за счет диффузии атомов Si и расхода их на образование SiO₂; (3) окисление c-Si по внешней границе капли Ag и c-Si. ЭДС-анализ композитной структуры SiO₂/Ag/c-Si при 5, 30 и 180 мин высокотемпературного отжига (Рисунок 3.7) подтверждает процесс внедрения Ag за счет окисления кремния [115]. Предложенный процесс внедрения серебра в кремний за счет ускоренного окисления c-Si с расплавленным Ag характеризуется следующими условиями: (i) образованием жидкой капли расплава Ag:Si, поэтому температура должна быть выше эвтектической температуры системы Si:Ag [68; 79]; (ii) увеличением площади подложки c-Si, которая взаимодействует с кислородом; (iii) лимитирующим процессом диффузии кислорода для образования SiO₂, поскольку с увеличением времени ($t > 100$ мин) (Рисунок 5.12(a)) скорость окисления становится такой же, как для исходных пластин c-Si; (iv) скоростью окисления, зависящей от изначальной кристаллографической ориентации пластины c-Si и количества Ag на ее поверхности (Рисунок 5.12(б)); (v) формой и размером ямки, образующейся при внедрении AgНЧ в c-Si и зависящей от кристаллографической ориентации c-Si; (vi) размером самой расплавленной капли Ag, т.е. от исходной концентрации Ag в растворе для осаждения.

Далее было проведено исследование в зависимости от кристаллографической ориентации c-Si и времени отжига от 30 мин до 4 ч с резким остыванием до комнатной температуры (Рисунок 3.9). Исходной структурой была островковая пленка Ag (1:1). Для c-Si(111) наблюдаются бесформенные микронные частицы. Это может быть связано с исходным большим количеством серебра или/и резким остыванием после отжига. Видно, что в кремнии образуются микронные ямки, которые не смогли сомкнуться в треугольную форму из-за тесноты. Для таких частиц статистический анализ размера не производился. Для c-Si(100) и (110) AgНЧ имеют квадратную и прямоугольную формы соответственно, на AgНЧ наблюдаются пирамидальные ямки, что, вероятно, связано

с резким охлаждением. Дальнейшие исследования проводились с остыванием в печи (представлены ниже).

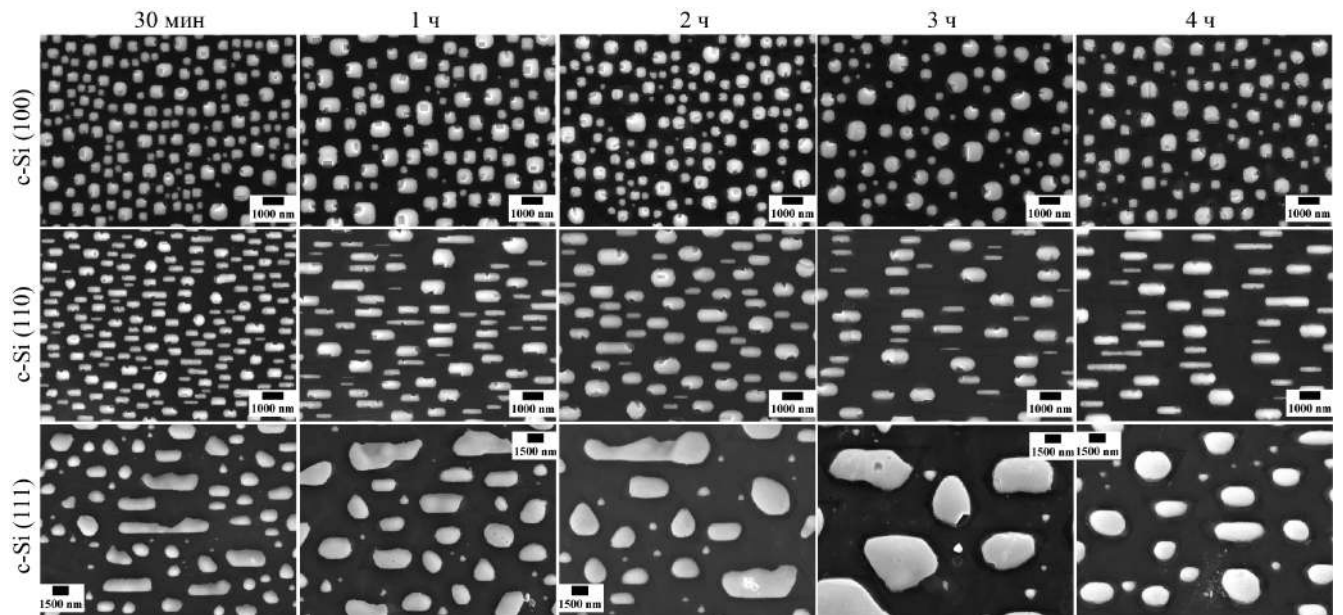


Рисунок 3.9 — РЭМ-изображения (вид сверху) внедренных AgНЧ (1:1) в c-Si с кристаллографической ориентацией (100), (110) и (111) после отжига от 30 мин до 4 ч с резким охлаждением до комнатной температуры

На рисунках 3.10(а) и 3.11(а,б) представлены статистические данные по морфологии (размер и поверхностный фактор заполнения) AgНЧ, внедренных в c-Si(100) и (110), в зависимости от времени отжига. Для ориентации (100) фактор заполнения варьируется от 30 ± 1 до 18 ± 1 % с увеличением времени термообработки от 30 до 240 мин. Аспектное отношение (a/b) длинной стороны (a) к короткой стороне (b) AgНЧ, внедренных в c-Si (110), варьируется от 2 до 3 (Рисунок 3.11(б)). Факторы заполнения падают с увеличением времени термообработки, так, для ориентации c-Si(100) при 30 мин отжиге AgНЧ имеют наибольший фактор заполнения и наименьший средний размер, а с увеличением времени формируются AgНЧ с большими средними размерами, и, соответственно, с большими ямками внедрения, на которые расходуется больше исходного серебра, поэтому фактор заполнения падает. Для (110) ситуация аналогичная. Стоит отметить, что для AgНЧ, внедренных в c-Si(110) (Рисунок 3.11(а,б)), имеется выброс в статистике при 2 ч отжиге, где аспектные отношения (a/b)

наименьшие, при этом размеры короткой стороны (b) и фактор заполнения имеют значения близкие к часовой обработке. Возможно, это связано с тем, что такое время термообработки является неким рубежом, когда сформированные частицы перестают изменяться в размере, так как они достигли максимальной глубины и их дно ограничено кристаллографическими стоп-плоскостями $\{111\}$. При увеличении времени термообработки ($t = 3$ ч) AgНЧ уже не могут больше уходить вглубь кремниевой пластины, и продолжают развиваться в продольном направлении, увеличивая свою длину (a).

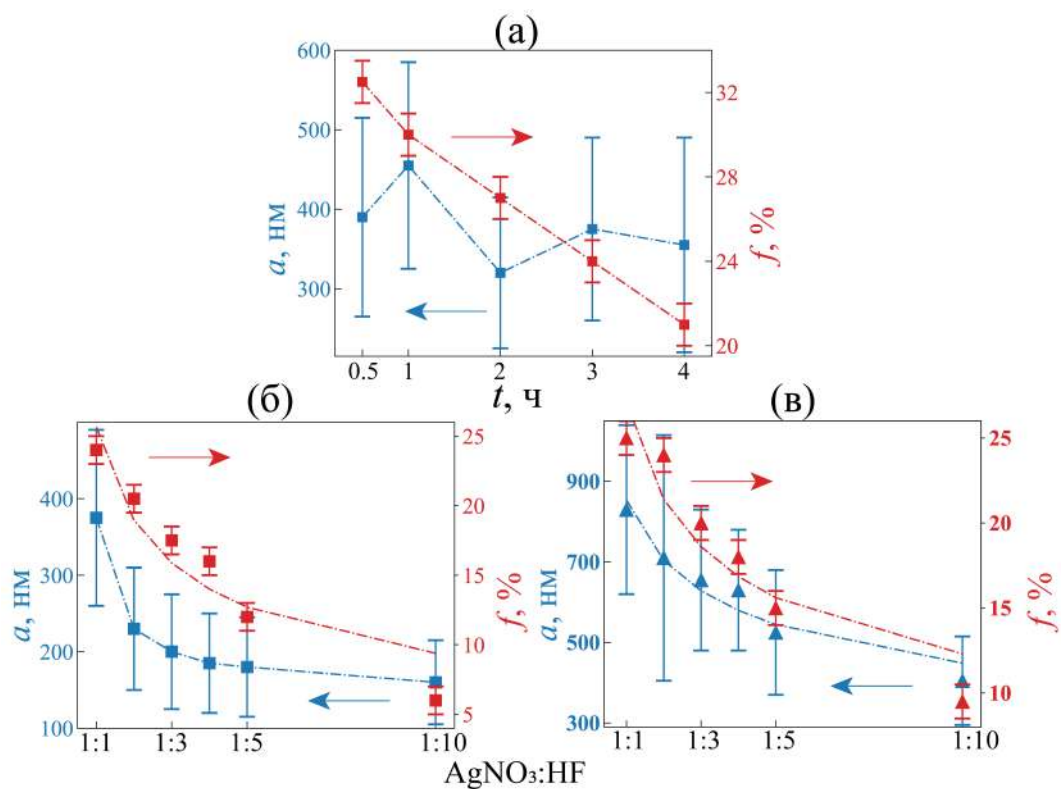


Рисунок 3.10 — Морфологические характеристики AgНЧ, внедренных в c-Si (а) (100), в зависимости от времени отжига; (б) (100) и (в) (111) в зависимости от объемного соотношения раствора AgNO₃:HF, где a — размер НЧ (синий цвет) и f (красный цвет) — поверхностный фактор заполнения

На рисунке 3.12 представлено детальное рассмотрение формы AgНЧ после 3 ч отжига островковой пленки Ag (1:1) с остыванием в печи. Так, для c-Si(100) (Рисунок 3.12(а,ж)) образуются AgНЧ в форме пирамиды с основанием в плоскости подложки (100), грани которой располагаются вдоль направлений $[011]$,

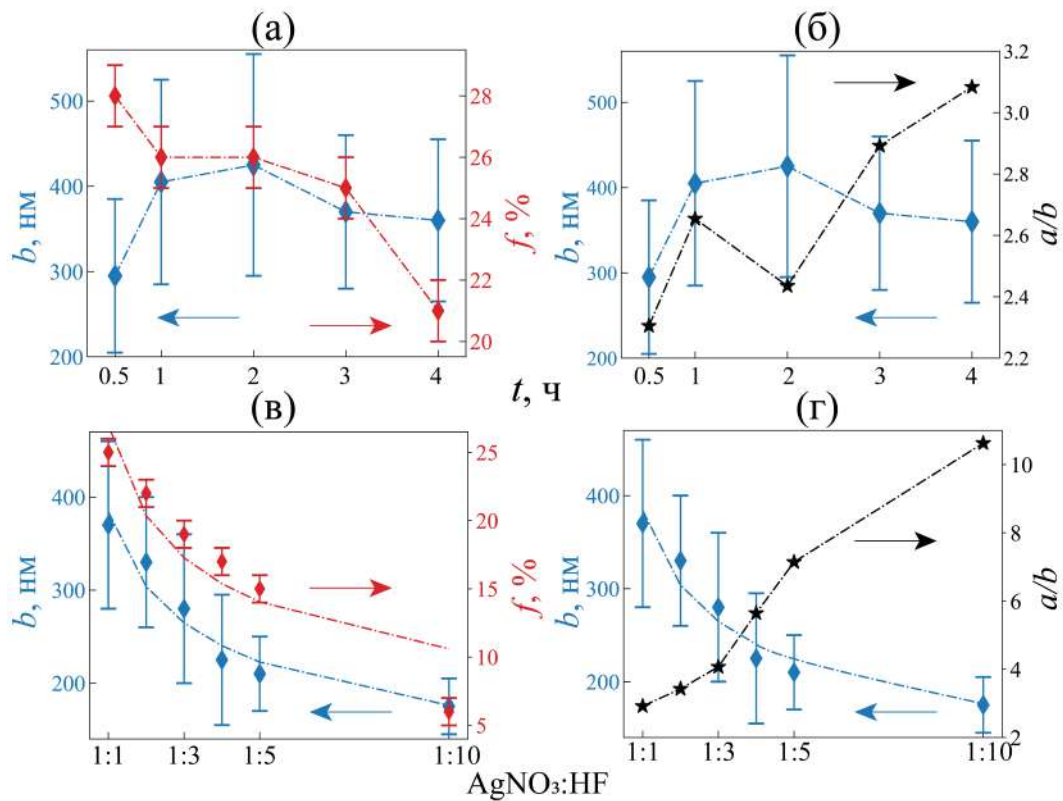


Рисунок 3.11 — Морфологические характеристики AgНЧ, внедренных в $c\text{-Si}(110)$: (а) и (б) в зависимости от времени отжига; (в) и (г) в зависимости от объемного соотношения раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$, где b — размер короткой стороны НЧ (синий цвет), f (красный цвет) — поверхностный фактор заполнения, a/b — отношение размера длинной стороны НЧ к короткой (черный цвет). Результаты представлены в работе [119]

$[01\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$; для $c\text{-Si}(110)$ (Рисунок 3.12(в,и)) — в форме «лодки» с шестиугольником в плоскости подложки, края длинных сторон вытянуты вдоль направлений $[1\bar{1}0]$ и $[\bar{1}10]$; для $c\text{-Si}(111)$ (Рисунок 3.12(д,л)) — усеченные тетраэдры с треугольным основанием в плоскости подложки, края сторон вдоль направлений $[1\bar{1}0]$, $[0\bar{1}1]$ и $[\bar{1}01]$ [115]. Также видно, что вершины AgНЧ в $c\text{-Si}(110)$ и (111) не имеют ровную границу с плоскостью $c\text{-Si}$ подложки, они формируются в виде «шапочки» (Рисунок 3.12(и,л)), поскольку имеют сильно меньшую глубину внедрения в кремний, по сравнению с $c\text{-Si}(100)$. Углы AgНЧ для всех ориентаций $c\text{-Si}$ немного скруглены (Рисунок 3.12(а,в,д)).

Рентгеновские дифрактограммы внедренных AgНЧ в подложку $c\text{-Si}$ с разными кристаллографическими ориентациями продемонстрированы на ри-

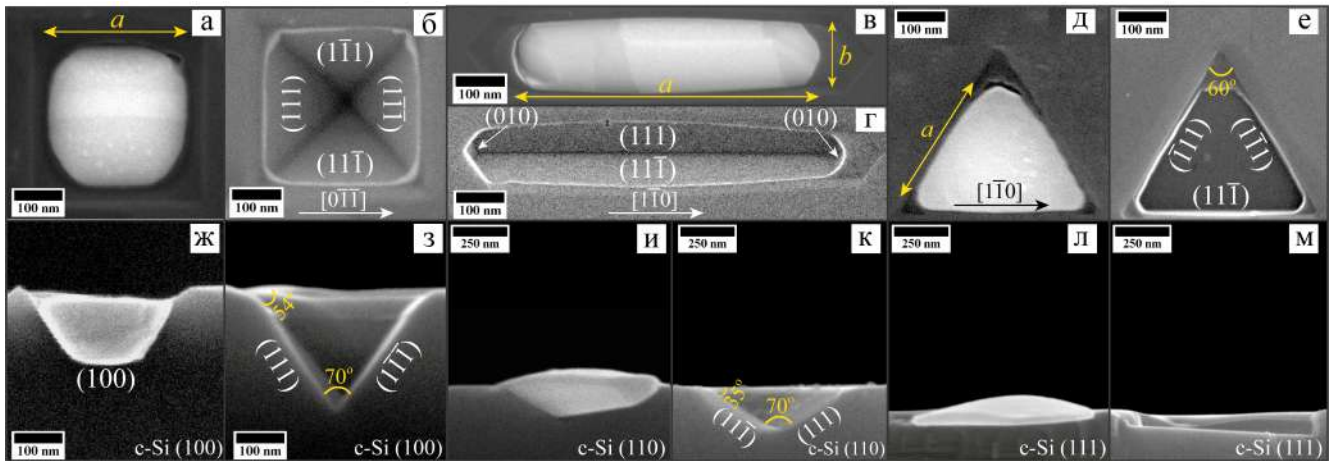


Рисунок 3.12 — РЭМ-изображения (вид сверху) AgНЧ и ямок в форме (а, б) пирамиды; (в, г) «лодки»; (д, е) усеченного тетраэдра. РЭМ-изображения (поперечное сечение) AgНЧ и ямок в форме (ж, з) пирамиды; (и, к) «лодки»; (л, м) усеченного тетраэдра. Результаты представлены в работе [116]

сунке 3.13. Было идентифицировано несколько рефлексов при значениях 2θ равных 38.1 , 44.3 и 64.5° на экспериментальных дифрактограммах, которые соответствуют значениям (hkl) плоскостей Ag: (111) , (200) и (220) . PCA подтвердил, что внедренные AgНЧ, полученные после отжига, представляют собой Ag с гранецентрированной кубической кристаллической структурой (JCPDS, файл № 04-0783). Также были выявлены рефлексы при значениях 2θ , равных 28.7 и 47.4° , которые соответствуют плоскостям (hkl) c-Si: (111) и (220) (JCPDS, файл № 27-1402). Видно, что Ag преимущественно имеет кристаллографическую ориентацию в соответствии с кристаллографической ориентацией пластины c-Si [115]. Таким образом, PCA показал, что AgНЧ находятся в металлической фазе без помутнений.

Также был проведен ЭДС микроанализ AgНЧ контролируемой формы, внедренных в c-Si (Рисунок 3.14). Энергодисперсионные спектры демонстрируют наиболее интенсивные пики Si K_α (1.75 кэВ) и Ag L_α (3 кэВ). Кроме того, для кремния наблюдается двойной пик Si K_α (3.5 кэВ), связанный с мертвым временем детектора. Слабоинтенсивный пик, соответствующий углероду C K_α (0.27 кэВ), обусловлен креплением образцов к углеродной ленте во время из-

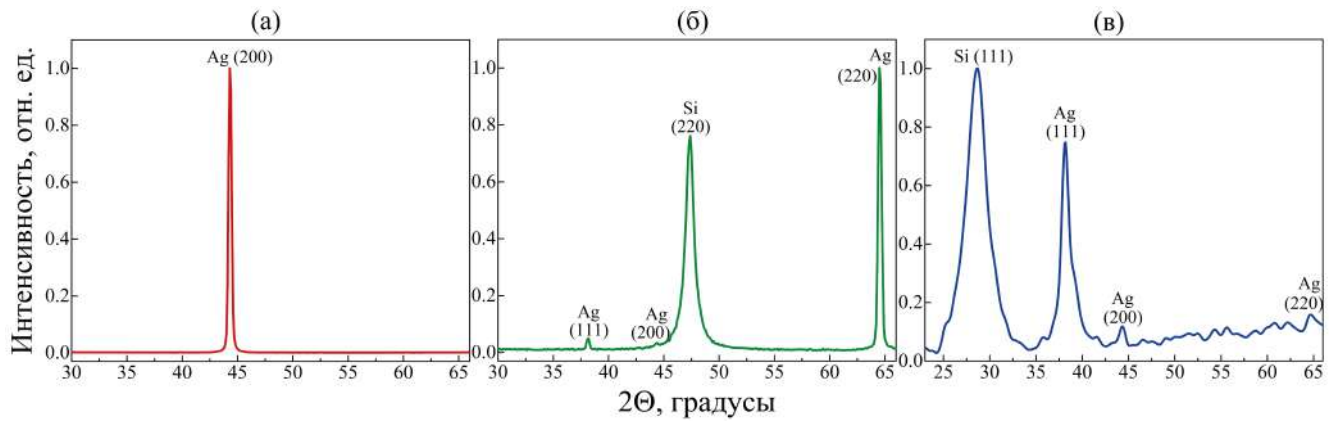


Рисунок 3.13 — Рентгеновские дифрактограммы внедренных AgНЧ в c-Si с кристаллографическими ориентациями: (а) (100), (б) (100) и (в) (111). Результаты представлены в работе [115]

мерений. ЭДС микроанализ образцов не выявил содержания кислорода (пик $O K_{\alpha}$ при 0.5 кэВ отсутствует). Таким образом, AgНЧ, внедренные в c-Si, не окисляются после высокотемпературного отжига в атмосфере водяного пара.

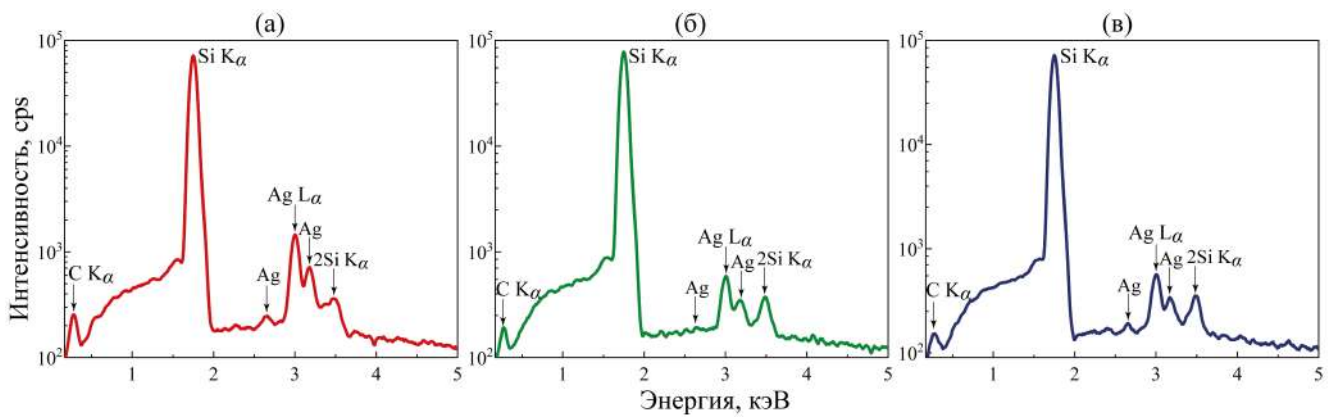


Рисунок 3.14 — ЭДС микроанализ AgНЧ, внедренных в c-Si в форме (а) пирамиды, (б) «лодки» и (в) усеченного тетраэдра. Результаты представлены в работе [116]

Влияние исходного количества Ag на морфологию AgНЧ, внедренных в c-Si(100), представлено на рисунке 3.15. Статистика морфологических характеристик продемонстрирована на рисунке 3.10(б). С уменьшением концентрации серебра в исходном растворе для осаждения происходит сильное уменьшение размеров AgНЧ и поверхностного фактора заполнения. Уменьшение средних размеров выходит в насыщение при объемном соотношении 1:3 и ниже. Межча-

стичные расстояния варьируются от 450 ± 120 нм для 1:1 до 430 ± 140 нм для 1:10.

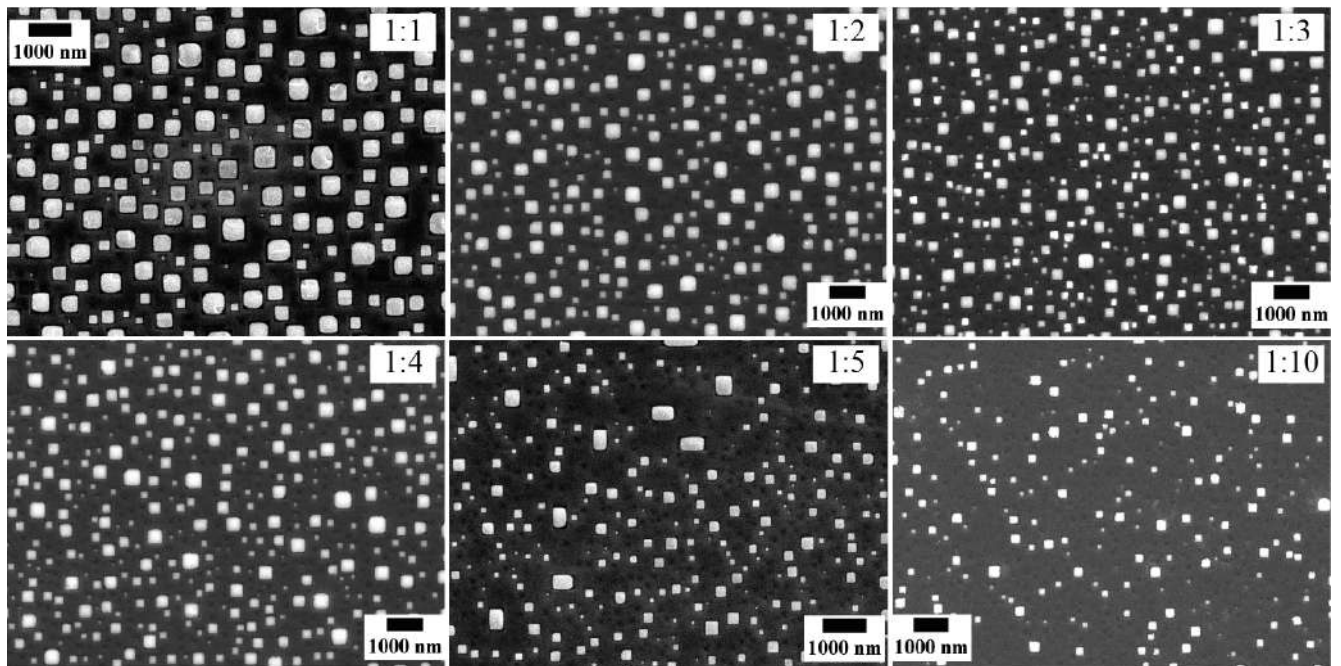


Рисунок 3.15 — РЭМ-изображения (вид сверху) AgНЧ, внедренных в *c*-Si(100), после отжига в течение 3 ч с остыванием в печи в зависимости от объемного соотношения исходного раствора AgNO₃:HF для осаждения Ag

Влияние исходного количества Ag на морфологию AgНЧ, внедренных в *c*-Si(110), представлено на рисунке 3.16. Статистика морфологических характеристик продемонстрирована на рисунке 3.11(в,г). Аналогично ориентации (100) уменьшение концентрации серебра приводит к сильному уменьшению средних размеров AgНЧ и поверхностного фактора заполнения. Аспектное отношение при этом сильно увеличивается от 3 до 11, т.е. AgНЧ сужаются в поперечном направлении (размер *b* уменьшается), вытягиваются в продольном (размер *a* увеличивается), и при этом уменьшается фактор их заполнения.

Влияние исходного количества Ag на морфологию AgНЧ, внедренных в *c*-Si(111), представлено на рисунке 3.17. Статистика морфологических характеристик продемонстрирована на рисунке 3.10(в). Аналогично ориентации (100) уменьшение концентрации серебра приводит к сильному уменьшению средних размеров AgНЧ и поверхностного фактора заполнения. С уменьшением разме-

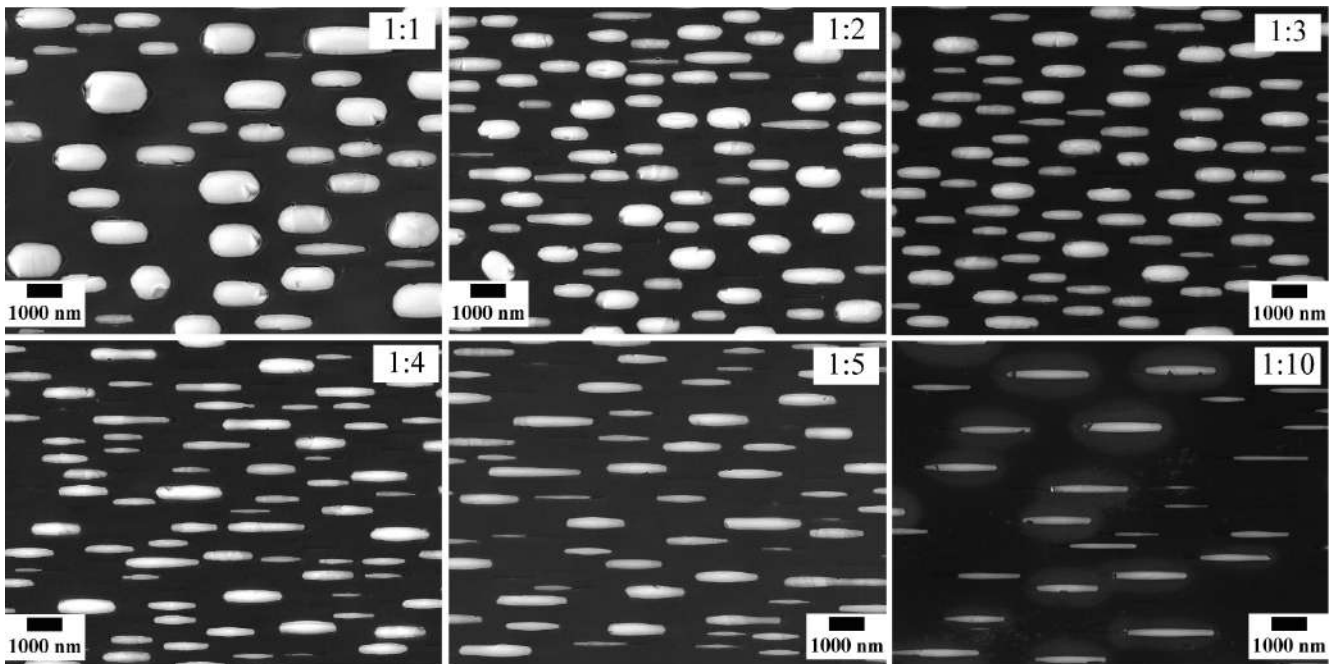


Рисунок 3.16 — РЭМ-изображения (вид сверху) AgНЧ, внедренных в $c\text{-Si}(110)$, после отжига в течение 3 ч с остыванием в печи в зависимости от объемного соотношения исходного раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ для осаждения Ag

ров все AgНЧ приобретают форму правильного треугольника. Межчастичные расстояния варьируются от 860 ± 260 нм для 1:1 до 480 ± 160 нм для 1:10.

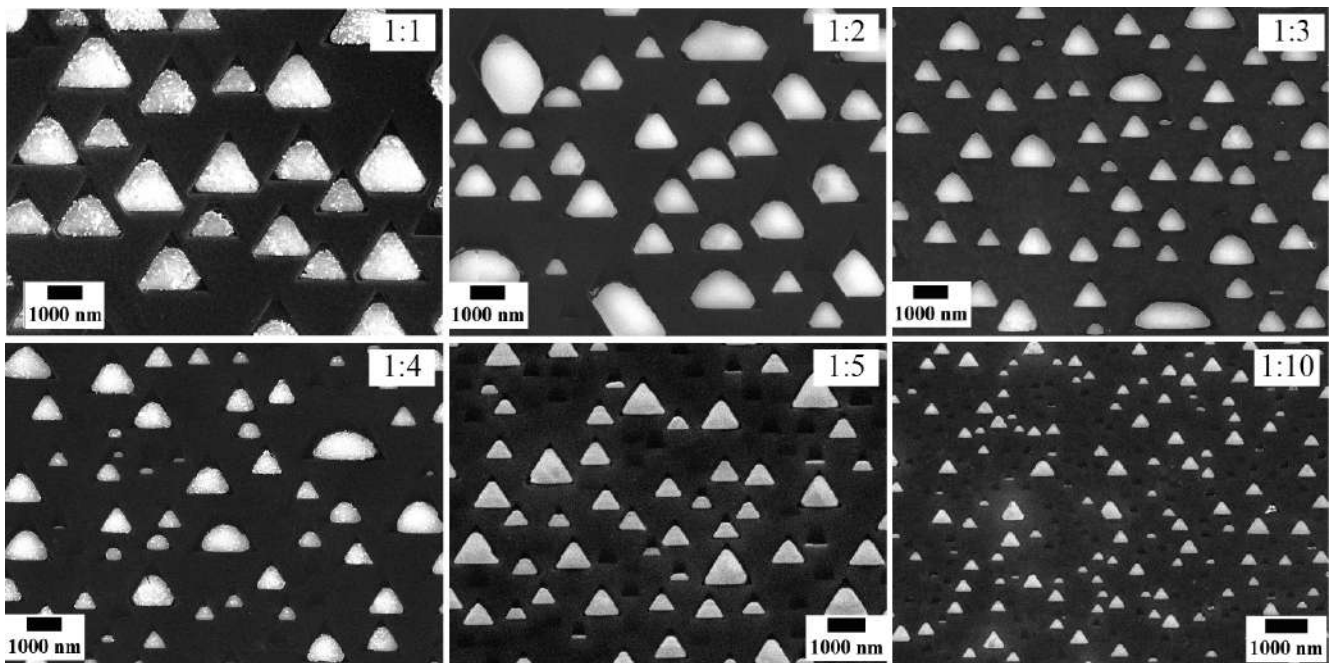


Рисунок 3.17 — РЭМ-изображения (вид сверху) AgНЧ, внедренных в $c\text{-Si}(111)$, после отжига в течение 3 ч с остыванием в печи в зависимости от объемного соотношения исходного раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ для осаждения Ag

На рисунке 3.18(a) представлены РЭМ-изображения массивов ямок в зависимости от кристаллографической ориентации кремниевой подложки, сформированных в процессе внедрения серебра и после его растворения.

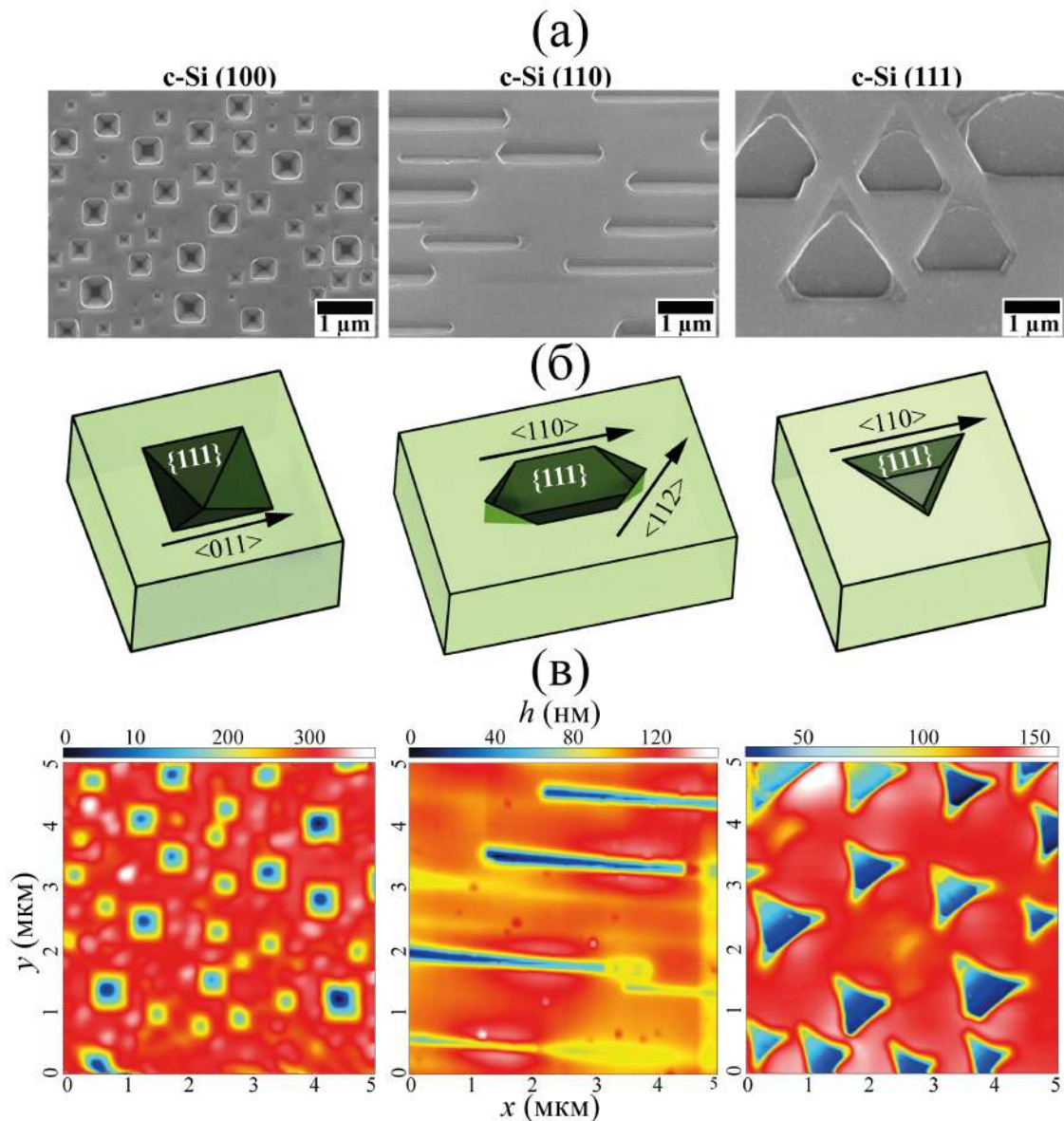


Рисунок 3.18 — РЭМ-изображения (вид сверху) массивов ямок в c-Si кристаллографической ориентации (a) (100), (110) и (111) после растворения AgHCl (1:1). (б) Схематичное изображение (в изометрии) ямок в c-Si, указывающее семейства атомных плоскостей и направления кристаллографических ориентаций. (в) Примеры 2D АСМ топологических изображений ямок в c-Si: (100) (1:1), (110) (1:5) и (111) (1:5). Результаты представлены в работе [115]

Откуда видно, что для ориентации (100) четыре боковые стенки квадратных ямок имеют плоскости (111), (1 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{1}$) и (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$), которые образуют

форму пирамиды при конечном формировании (Рисунки 3.12(б), между которыми угол 70.53° , а угол пересечения с плоскостью поверхности (100) составляет 54.73° (Рисунки 3.12(з) и 3.19(б)). Если ямка не успела полностью сформироваться, то получается усеченная пирамида плоскостью (100) (Рисунки 3.19(а) и 3.12(ж)). Для ориентации (110) две вытянутые стороны имеют плоскости (111) и $(11\bar{1})$, образующие «киль лодки» (Рисунки 3.12(г), между которыми угол 70.53° и угол 35.26° с поверхностью (110) (Рисунок 3.12(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 3.12(г)), которые образуют угол 54.73° с «килем» и 45° с плоскостью поверхности (110) (Рисунок 3.19(в)). По аналогии с анизотропным химическим травлением кремния (110) [120] полностью сформированная ямка образуется парой плоскостей: $(\bar{1}11)$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(1\bar{1}\bar{1})$, которые перпендикулярны плоскости (110) и пересекаются под углом 109.48° (Рисунок 3.19(г)). Для ориентации (111) — это плоскости $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(11\bar{1})$, между которыми угол 60° , а с плоскостью поверхности (111) угол 70.53° (Рисунки 3.12(м)). Такая конфигурация плоскостей образует усеченный тетраэдр с правильными треугольниками в основаниях (Рисунки 3.12(е)). Однако встречаются еще три пересекающиеся плоскости $\{111\}$: $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ и $(1\bar{1}\bar{1})$, составляющие 70.53° с плоскостью поверхности (111), а также угол 60° друг с другом (Рисунок 3.19(д)) [115]. Примечательно, что семейство плоскостей $\{111\}$ встречается чаще всего в сформированных ямках, что неудивительно с точки зрения термодинамики: плоскости $\{111\}$ имеют минимальную поверхностную энергию среди всех кристаллических плоскостей в кремнии, поэтому эти плоскости более стабильны, чем другие [121]. Плоскости $\{111\}$ являются стоп-плоскостями, что приводит к образованию таких геометрических фигур (Рисунок 3.18(б)), по аналогии с анизотропным химическим травлением кремния [122]. На рисунке 3.18(а) представлены двумерные топо-

логические изображения, полученные методом АСМ, для разных ориентаций в зависимости от концентрации серебра. Для пирамидальных AgНЧ высоты ямок уменьшаются от $\sim 280 \pm 100$ до 20 ± 40 нм. Для AgНЧ в форме «лодки» высоты ямок уменьшаются от $\sim 195 \pm 90$ до 90 ± 15 нм. Для AgНЧ в форме усеченных тетраэдров высоты ямок уменьшаются от $\sim 250 \pm 50$ до 80 ± 40 нм. Таким образом, можно получать микро/наномасштабные ямки с контролируемой морфологией без применения дорогостоящих методов литографии.

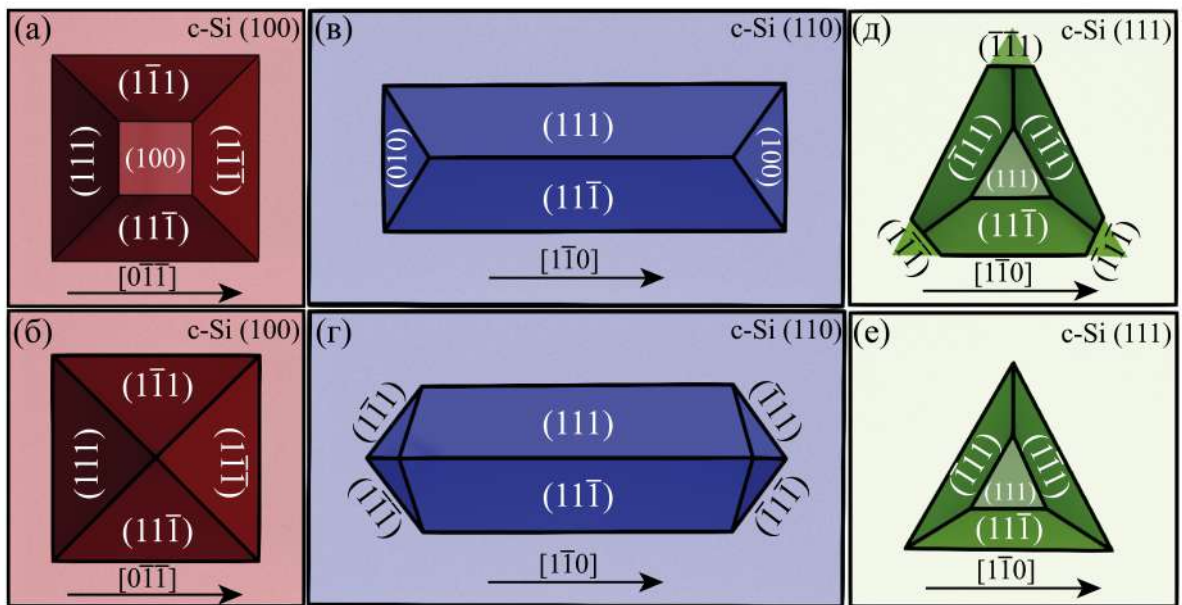


Рисунок 3.19 — Схематичное изображение (вид сверху) ямок в c-Si с кристаллографическими ориентациями (а,б) (100), (в,г) (110) и (д,е) (111), с указанием ориентации всех стенок. Результаты представлены в работе [116]

3.3.1 Выводы к Главе 3

Были созданы три типа композитных структур на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра различной модификации. Исходной структурой являлась островковая пленка серебра на поверхности кремния, синтезируемая методом гальванического вытеснения из раствора на основе $\text{AgNO}_3:\text{HF}$. Варьируя объемной долей (концентрацией) серебра в растворе и временем осаждения, можно настраивать морфологию (поверхностный фактор заполнения и толщину) как самой островковой пленки серебра, так и размер,

межчастичное расстояние, фактор заполнения массивов полусферических наночастиц серебра и наночастиц серебра контролируемой формы, внедренных в приповерхностный слой кремния, которые были получены путем термообработки исходной структуры. РСА подтвердил, что все три типа структур представляют собой Ag с гранецентрированной кубической кристаллической структурой, без окисления. ЭДС микроанализ показал, что композитные структуры на основе внедренных наночастиц серебра в кремний содержат атомы серебра и кремния, атомы кислорода отсутствуют. Был предложен механизм внедрения наночастиц серебра в приповерхностный слой кремния в процессе высокотемпературного отжига в атмосфере паров воды, который основывается на одновременно протекающих трех процессах: (1) диффузии атомов Si через расплавленную каплю Ag с последующим образованием SiO_2 на поверхности капли Ag; (2) внедрении AgНЧ в приповерхностный слой пластины c-Si за счет диффузии атомов Si и расхода их на образование SiO_2 ; (3) окислении c-Si по внешней границе капли Ag и c-Si. Была выявлена зависимость формы внедренных наночастиц серебра от кристаллографической ориентации кремниевой подложки. Так, для ориентации (100) — это четырехгранная пирамида с 4-кратной симметрией; для (110) — это анизотропная форма «лодки» с 2-кратной симметрией; для (111) — это усеченный тетраэдр с 3-кратной симметрией.

Результаты Главы 3 опубликованы в статьях [A1–A9], патенте РФ [A10] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [T1–T14], перечисленных во Введении.

Глава 4. Численное исследование оптических свойств композитных структур

Существует огромное количество работ, в которых исследуется взаимодействие света с резонансами электромагнитных систем, и, в подавляющем большинстве случаев, отклик описывается с помощью теории рассеяния с классическими решателями уравнений Максвелла, работающими либо в частотной области (англ. Finite Difference Frequency Domain (FDFD)) — COMSOL Multiphysics [123], либо во временной области (англ. Finite Difference Time Domain (FDFD)) — Ansys Lumerical [124].

Например, для решения задачи рассеяния света в частотной области от одиночной наночастицы с дисперсией диэлектрической проницаемости на подложке необходимо разбить процесс на два этапа: (1) расчет фонового поля, которое является результатом отражения плоской волны от подложки без наночастицы; (2) расчет с наличием наночастицы на подложке с использованием рассчитанного фонового поля. Для каждого размера наночастицы необходимо заново проделать этапы (1) и (2), так как фоновое поле должно строго соответствовать элементам сетки наночастицы, поэтому требуется перерасчет рассеяния плоской волны от подложки. Таким образом, решение задачи сводится к большому расчетному времени. Во временной области, в программе Ansys Lumerical, численный расчет осуществляется в один этап за счет постановки портов детектирования, что занимает существенно меньше времени. Преимуществами Ansys Lumerical также является то, что при расчетах расходуется меньше оперативной памяти, чем в COMSOL Multiphysics. Например, для расчета разупорядоченного массива наночастиц на подложке в программе COMSOL Multiphysics может быть использован подход «Supercell», в котором некоторая ограниченная область, состоящая, например, из 40 — 50 хаотически расположенных наночастиц, транслируется периодическими граничными усло-

виями, имитируя разупорядоченную поверхность. Для такого расчета требуется ~ 400 Гб оперативной памяти, что соответствует вычислительному кластеру. В то же время в программе Ansys Lumerical для расчета ограниченной области массива разупорядоченных наночастиц размером, например, 1×1 мкм требуется ~ 100 Гб оперативной памяти, с чем сможет справиться обычный стационарный компьютер.

Однако, стоит отметить, что как для частотной, так и для временной областей необходимо проделать все вычисления каждый раз заново, чтобы предсказать реакцию при изменении поля возбуждения, например, формы или длительности импульса, поляризации, угла падения и т. д. Даже для простых микро-нанорезонаторов анализ является вычислительно тяжелым, и некоторые важные сложные геометрии современной оптики, такие как многорезонаторные системы, объединяющие резонансы различной природы, с трудом моделируются даже с помощью многоядерных процессоров [125]. Разработки новых способов расчета, например формализма квазинормальных мод (КНМ), позволили рассчитывать собственные значения и собственные вектора одиночных наночастиц на подложке с дисперсией диэлектрических проницаемостей.

4.1 Формализм квазинормальных мод

Современные подходы к теоретическому анализу взаимодействия света с НЧ претерпели значительные изменения. Среди классических теорий выделяется теория Ми [30; 34], предоставляющая аналитические решения для сферических частиц произвольного размера через резонансные моды. Существуют также аналитические решения для других геометрических форм, например, эллипсоида [126]. Однако для объектов с нетривиальной геометрией получение точных аналитических решений становится проблематичным, и, зачастую, приходится прибегать к численным методам расчета (англ. Full Wave Simulation). Такие подходы позволяют определять важные величины, такие как

диаграмму направленности излучения, сечения рассеяния и поглощения. До недавнего времени полное описание этих свойств требовало многократных расчетов на действительных частотах для различных полей возбуждения [125]. Развитие концепции формализма КНМ даёт новую возможность существенно сократить затраты на вычисления и глубже понять физическую природу явлений, особенно в случаях, когда спектральные резонансы накладываются друг на друга [127].

Численное моделирование проводилось с использованием коммерческого программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Нахождение собственных мод металлических НЧ, расположенных на кремниевой подложке, с дисперсией диэлектрических проницаемостей, является сложной задачей. Решение данной проблемы было реализовано в коде MATLAB с помощью пакета «MAN» (Модальный анализ нанорезонаторов) [128], в котором вычисляется интеграл перекрытия фонового поля (\mathbf{E}_b) и КНМ ($\tilde{\mathbf{E}}_m$) для вычисления коэффициентов возбуждения мод (α_m) [129]. Диэлектрическая проницаемость системы определяется как $\epsilon_b + \Delta\epsilon$, где ϵ_b — диэлектрическая проницаемость окружения НЧ, а $\Delta\epsilon$ равна нулю везде, кроме области внутри НЧ [130], тогда \mathbf{E}_b — это поле только от подложки, а при её отсутствии равно падающему полю. Рассеянное поле, возникающее из-за наличия НЧ, в этом случае является суммой всех мод ($\mathbf{E}_s = \sum_m \alpha_m \tilde{\mathbf{E}}_m$), а полное электрическое поле можно разложить как $\mathbf{E} = \mathbf{E}_b + \mathbf{E}_s$ [125]. КНМ использовались для расчета собственных значений AgНЧ разной формы с дисперсией диэлектрической проницаемости и получения отклика от каждого резонанса. 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 [127], что позволяет «регуляризовать» собственные вектора. Сечения рассеяния (σ_{sca}), поглощения (σ_{abs})

и экстинкции (σ_{ext}) были рассчитаны с учетом 200 – 2400 мод (КНМ + РМЛ моды) с использованием теоремы Пойнтинга. Уравнения без учета потерь в подложке выглядят следующим образом [125]:

$$\sigma_{sca} = -\frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im} [\Delta \epsilon \mathbf{E}_s^* \cdot (\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b)] d^3r, \quad (4.1)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im}(\epsilon) |\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b|^2 d^3r, \quad (4.2)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im} [\Delta \epsilon \mathbf{E}_b^* \cdot (\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b)] d^3r, \quad (4.3)$$

где P и ω – усредненные по времени вектор Пойнтинга падающей плоской волны и угловая частота соответственно.

Учет потерь кремниевой подложки в σ_{ext} описывается следующим уравнением [125]:

$$\begin{aligned} \sigma_{ext} = & \frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im} [(\epsilon - \epsilon_b) \mathbf{E}_b^* \cdot (\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b)] d^3r + \\ & + \frac{\omega}{2P} \iiint_V \text{Im}(\epsilon_b) [|\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_b|^2 - |\mathbf{E}_s|^2] d^3r. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Второй член в уравнении (4.4) становится пренебрежимо малым в спектральной области $\lambda > 500$ нм из-за малых оптических потерь в кремниевой подложке.

В модели Друде для диэлектрической проницаемости Ag использовалась формула:

$$\epsilon = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (4.5)$$

где $\epsilon_\infty = 1$ – 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. Для корректного описания оптических свойств в диапазоне $\lambda < 300$ нм необходимо учитывать большее количество полюсов [131]. Диэлектрическая проницаемость c-Si аппроксимировалась с помощью Лоренцевой модели полюсов:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^4 \left(\frac{A_j}{\omega - \Omega_j} - \frac{A_j^*}{\omega + \Omega_j^*} \right), \quad (4.6)$$

где $\varepsilon_{\infty} = 1$, A и A^* — комплексная и комплексно-сопряженная амплитуды соответственно, Ω и Ω^* — комплексный и комплексно-сопряженный плазменные полюсы соответственно, j — порядковый номер полюса. Для описания дисперсии диэлектрической функции кремния необходимо учитывать не менее четырех полюсов: $\Omega_1 = (7.99 + 1.83i)10^{15}$, $\Omega_2 = (6.54 + 0.374i)10^{15}$, $\Omega_3 = (5.49 + 0.665i)10^{15}$, $\Omega_4 = (5.12 + 0.168i)10^{15}$ 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 $A_j = |A_j|e^{i\varphi_j}$ [132].

4.2 Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на c-Si поверхности

На рисунке 4.1 продемонстрирована схематичная трехмерная модель полусферической AgНЧ, лежащей на подложке c-Si с толщиной слоя $\text{SiO}_2 \sim 5$ нм (согласно экспериментальным данным, полученным методом спектральной эллипсометрии), которая использовалась в расчетах с применением формализма КНМ. В расчетах потери в кремниевой подложке не учитывались. Показатели преломления воздуха, SiO_2 и c-Si постоянны и равны 1, 1.4 и 3.5 соответственно. Угол падения варьировался от 0 до 70° с шагом 5°.

На рисунке 4.2(а-в) продемонстрированы карты сечений экстинкции (σ_{ext}), рассеяния (σ_{sca}) и поглощения (σ_{abs}), нормированных на площадь

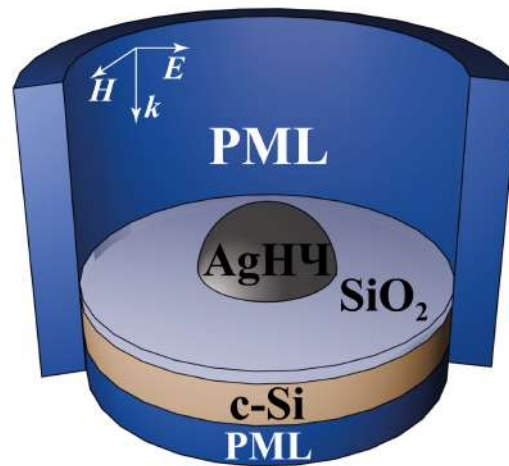


Рисунок 4.1 — Схематичное изображение трехмерной модели полусферической AgНЧ на c-Si со слоем $\text{SiO}_2 \sim 5$ нм, используемой в численных расчетах. Результаты представлены в работе [117]

поперечного сечения полусферы (πr^2). Радиус полусферических AgНЧ варьировался от 20 до 160 нм согласно экспериментально полученным данным (Рисунок 3.4(и,к) и 3.6(л,м)). На всех спектральных картах отчетливо видны две резонансные полосы. Широкая полоса соответствует дипольному ЛПР, а более узкая полоса соответствует квадрупольному ЛПР. Видно, что с увеличением размера AgНЧ дипольная мода смещается в более длинноволновую область спектра. Таким образом, основной вклад в дипольную моду σ_{ext} исходит от σ_{sca} . Квадрупольный ЛПР возбуждается в AgНЧ с радиусом больше 50 нм, сдвиг в длинноволновую область также наблюдается с увеличением размера AgНЧ. Основной вклад в квадрупольную моду в σ_{ext} исходит от σ_{abs} из-за потерь в Ag. В качестве примера, спектры σ_{ext} для AgНЧ с радиусом 100 нм продемонстрированы на рисунке 4.2(г), где красная линия — это суммарный вклад от 200 КНМ + PML мод, а зеленая (I), оранжевая (II) и синяя (III) линии являются откликами основных мод. Распределения модуля напряженности электрического поля собственных векторов основных мод в AgНЧ показаны на рисунке 4.2(д), где $m = 1; 3; 5$ — азимутальные индексы соответствующих мод. Рисунок 4.2(е) демонстрирует собственные значения 200 КНМ + PML мод, где действительная часть ($\text{Re}\{\lambda_m\}$) отвечает за резонансную длину волны, а отношение действительной

части к мнимой части ($\text{Im}\{\lambda_m\}$) пропорционально добротности резонанса. Стоит отметить, что КНМ отличаются от мод РМЛ цветом, указанным на цветной шкале (Рисунок 4.2(е)). Радиус прозрачного круга (моды) пропорционален коэффициенту возбуждения. Чем больше радиус прозрачного круга, например, на длине волны 800 нм, тем больший вклад вносит эта мода в σ_{ext} [117].

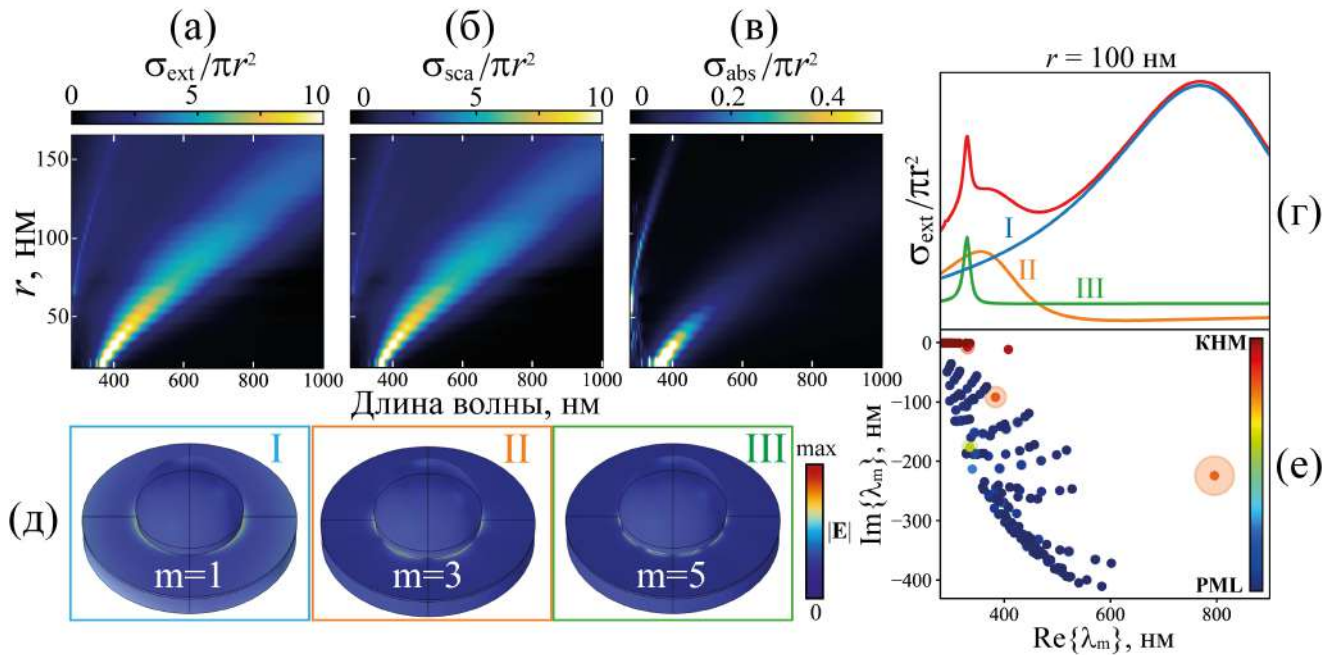


Рисунок 4.2 — Карты (а) σ_{ext} , (б) σ_{sca} , (в) σ_{abs} AgНЧ на SiO₂/c-Si, нормированные на площадь поперечного сечения полусферы; (г) спектры σ_{ext} для AgНЧ с радиусом 100 нм, где красная линия — это общий вклад 200 КНМ + РМЛ мод, а голубая (I), оранжевая (II) и зеленая (III) линии — это отклики основных КНМ; (д) распределения поля основных КНМ из (г); (е) собственные значения 200 мод, где КНМ отличаются от мод РМЛ цветом, указанным на цветовой шкале. Результаты представлены в работе [117]

На рисунке 4.3(а,б) продемонстрированы спектральные карты σ_{ext} AgНЧ радиусом 100 нм при различных углах падения плоской волны (от 0 до 70°) с учетом вклада 400 КНМ + РМЛ мод. На рисунке 4.3(а) показана ТМ-поляризация (или р-поляризация), а на рисунке 4.3(б) — ТЕ-поляризация (или s-поляризация). Видно, что с увеличением угла падения интенсивность σ_{ext} для двух поляризаций уменьшается. Наблюдается широкий пик в области 760 нм,

отвечающий за дипольный ЛПР. Пик, отвечающий за квадрупольную моду, расположен в области 400 нм. Для наглядности, на рисунке 4.3(в,г) изображены спектры σ_{ext} при углах падения 45° и 70° для ТЕ- и ТМ-поляризации [117].

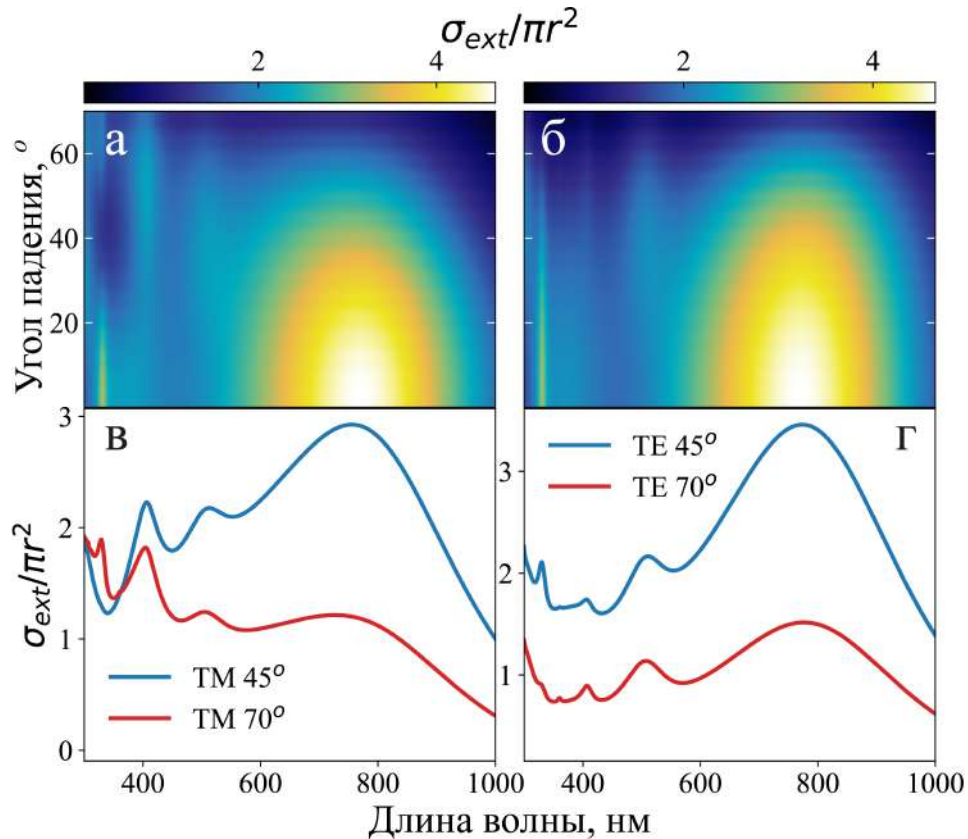


Рисунок 4.3 — Карты нормированных σ_{ext} AgНЧ радиусом 100 нм на $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ в зависимости от угла падения для (а) ТМ- и (б) ТЕ-поляризации; спектры σ_{ext} при углах падения 45° и 70° для (в) ТМ- и (г) ТЕ-поляризации. Результаты представлены в работе [117]

Моделирование взаимодействия электромагнитных волн с разупорядоченным массивом наночастиц является чрезвычайно сложной задачей [133–135]. Более того, электромагнитное моделирование с использованием решателей в частотной и временной областях для разупорядоченных массивов наночастиц большой площади требует значительных вычислительных ресурсов. Решение данной проблемы возможно с использованием приближения эффективного поля (англ. Effective Field Approximation (EFA)), которое учитывает кумулятивные эффекты многократного рассеяния на основе статистического среднего. В EFA каждая дискретная частица взаимодействует как с падающим полем, так

и с усредненным полем, рассеянным всеми другими частицами [133]. Таким образом, используя рассчитанные коэффициенты возбуждения (α_m) с помощью КНМ, можно вычислить матрицы Джонса (J), содержащие коэффициенты рассеяния между падающими и рассеянными плоскими волнами [133]:

$$\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i \approx \sum_m \alpha_m \left(\frac{da_s}{d\Omega} \right)_m, \quad (4.7)$$

где $\hat{\mathbf{e}}_i$ — единичный вектор вдоль падающего электрического поля, $\frac{da_s}{d\Omega}$ — диаграмма рассеяния изолированной AgНЧ, рассчитанная с помощью программного пакета «РЕТОР» [31].

Зеркальное отражение в ЕФА без учета отражения от подложки имеет следующий вид [133]:

$$r_{EFA} = \frac{\rho \hat{\mathbf{e}}_r \mathbf{J}_+ \hat{\mathbf{e}}_i}{1 - \rho (\hat{\mathbf{e}}_t \mathbf{J}_- \hat{\mathbf{e}}_i)}, \quad (4.8)$$

где ρ — поверхностная плотность наночастиц, $\hat{\mathbf{e}}_r$ и $\hat{\mathbf{e}}_t$ — единичные векторы вдоль отраженного и прошедшего электрических полей соответственно. \mathbf{J}_+ , \mathbf{J}_- — матрицы Джонса от подложки и в подложку соответственно. В работе [133] подробно описан вывод r_{EFA} с учетом отражения от подложки.

В качестве примера рассмотрен разупорядоченный массив полусферических AgНЧ одинакового размера ($r = 50$ нм) с $f = 0.3$ на подложке c-Si с толщиной слоя $\text{SiO}_2 \sim 5$ нм. Учитывалась дисперсия кремния и серебра. Таким образом, была получена зависимость зеркального отражения от угла падения и поляризации (Рисунок 4.4).

Подводя итог, во-первых, с помощью КНМ можно рассчитать собственные моды и их отклик в σ_{ext} , σ_{sca} и σ_{abs} . Во-вторых, для того чтобы получить σ_{ext} , достаточно один раз рассчитать собственные моды, а затем численно пересчитать только α_m , что позволяет быстро получить зависимость спектра σ_{ext} от угла падения. В-третьих, с помощью метода ЕФА можно получить отражение

от разупорядоченного массива наночастиц на подложке в зависимости от угла падения поля. Для этого необходимо рассчитать диаграмму рассеяния каждой изолированной наночастицы на подложке, т.е. получить КНМ каждой частицы, а также α_m , которая зависит от угла падающего поля [117].

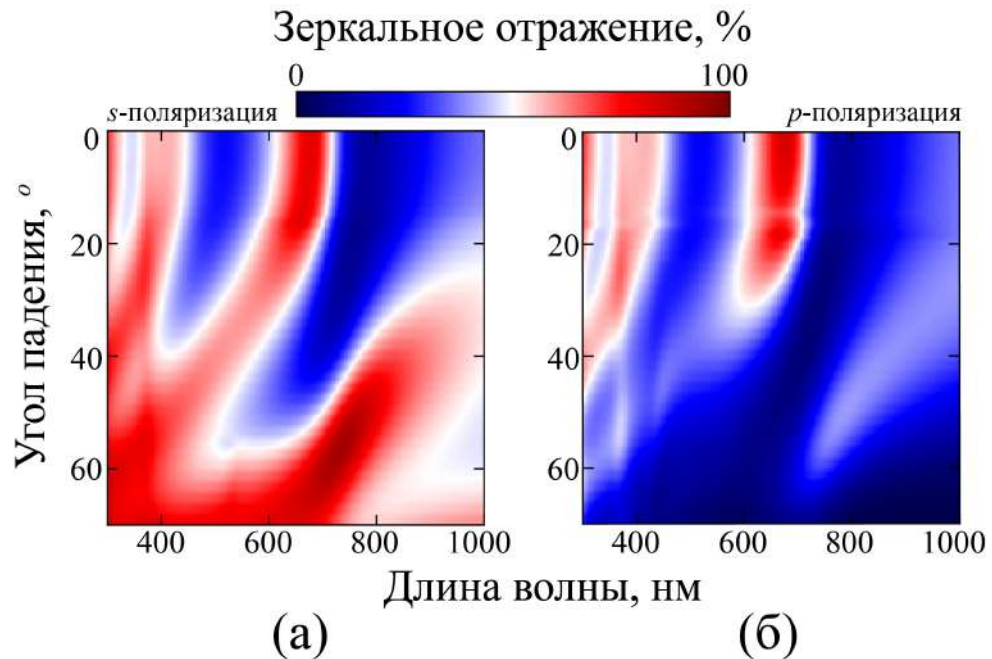


Рисунок 4.4 — Карты зеркального отражения в зависимости от угла падения света, полученные с использованием методов ЕФА и КНМ при (а) s- и (б) р-поляризации. Результаты представлены в работе [117]

Для сравнения результатов было также проведено численное исследование плазмонных свойств с применением коммерческого программного обеспечения Ansys Lumerical. На рисунке 4.5 изображена схематичная трехмерная модель, используемая в численных расчетах, полусферической AgНЧ, лежащей на полубесконечной подложке с-Si с толщиной слоя $\text{SiO}_2 \sim 5$ нм. Падающее поле представляет собой нормально падающую плоскую электромагнитную волну. Диэлектрическая проницаемость серебра была задана дисперсией Джонсона и Кристи [23], которая аппроксимировалась полиномом восьмой степени. Вокруг трехмерной модели с портами детектирования задавался PML. Отражения от задней поверхности с-Si минимизируются за счет PML, что делает подложку полубесконечной. Порты детектирования располагались

на расстояниях $1.3 \times r$ и $1.1 \times r$ (где r — радиус AgНЧ) от AgНЧ при расчете сечений рассеяния и поглощения соответственно. Радиус полусферической AgНЧ варьировался от 20 до 200 нм согласно экспериментально полученным данным (Рисунок 3.4(и,к) и 3.6(л,м)). Таким образом, были получены спектры сечений рассеяния, поглощения и экстинкции, нормированные на площадь AgНЧ, от одной полусферической AgНЧ на $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ в зависимости от ее радиуса (r).

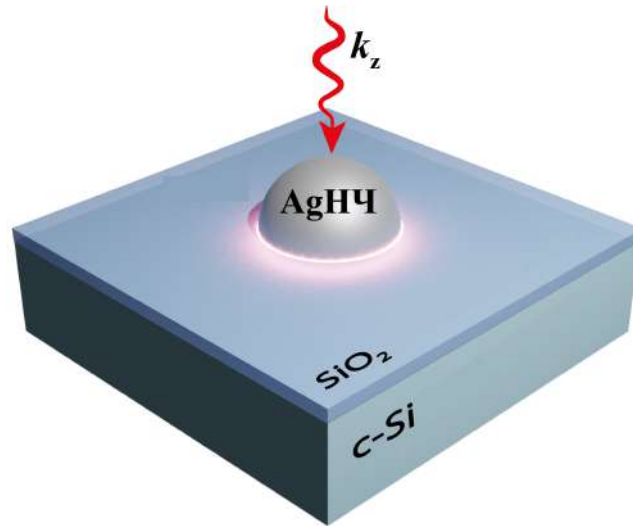


Рисунок 4.5 — Схематичное изображение трехмерной модели полусферической AgНЧ на c-Si со слоем $\text{SiO}_2 \sim 5$ нм, используемой в численных расчетах. Результаты представлены в работе [114]

В структуре AgНЧ/ SiO_2 /c-Si плазмонные мультиполи (диполь, квадруполь и т.д.) образуются между AgНЧ и воздухом, а также между AgНЧ и подложкой [108; 136]. Плазмонные мультиполи полусферических AgНЧ отличаются от мультиполей сферических AgНЧ не только из-за того, что у них разные геометрические формы, но и из-за большей площади контакта полусферических AgНЧ с подложкой [136]. Было определено полное сечение рассеяния (Q_{sca}), которое равно сумме сечений рассеяния «вперед» (Рисунок 4.6(а)), т.е. в подложку (Q_{sca} , «вперед»), и «назад» (Рисунок 4.6(б)), т.е. в воздух (Q_{sca} , «назад»). Сечение поглощения (Q_{abs}) представлено на рисунке 4.6(в), сечение экстинкции (Q_{ext}) (Рисунок 4.6(г)) было получено как $Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$.

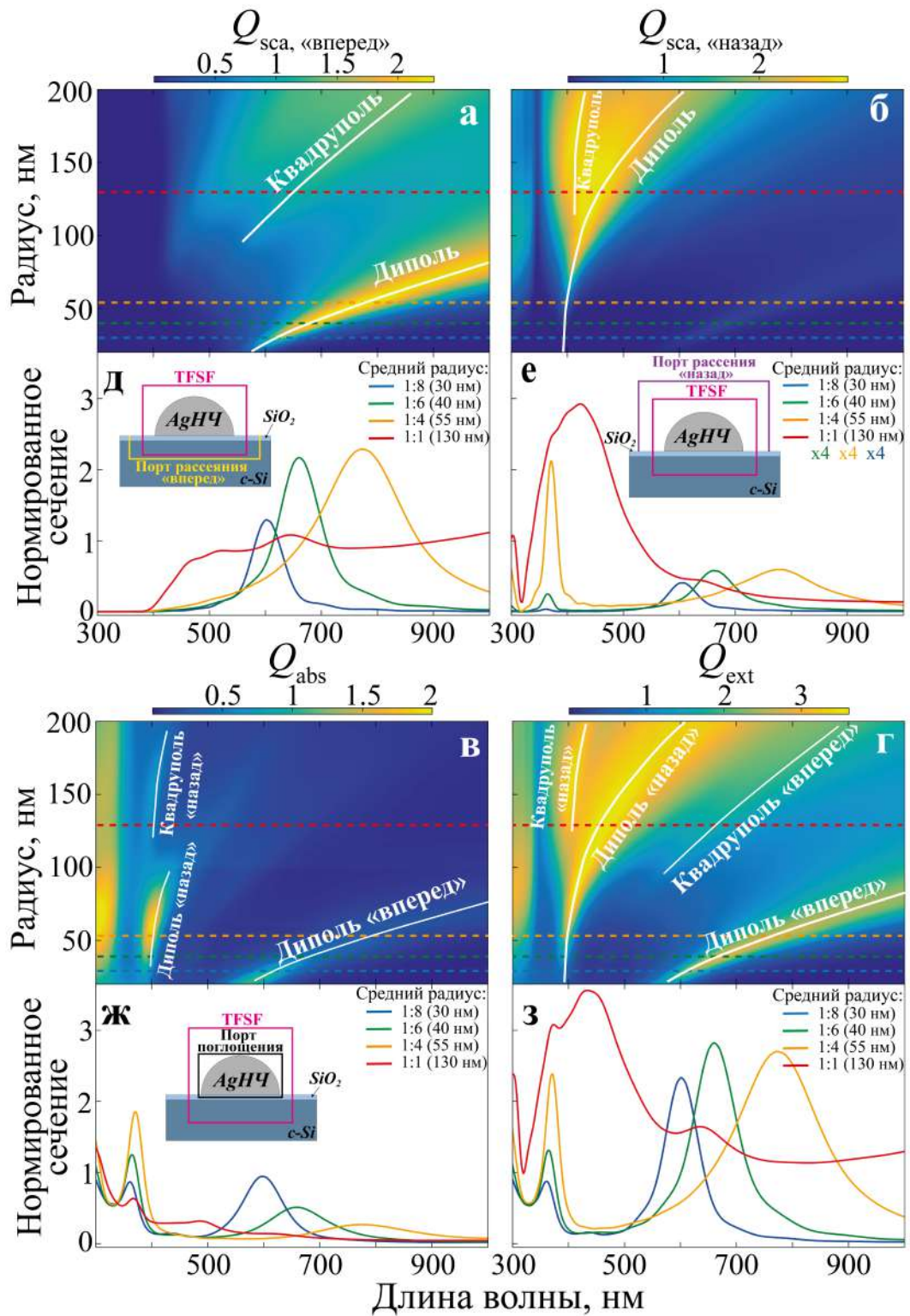


Рисунок 4.6 — Карты нормированных сечений: (а) Q_{sca} («вперед»), (б) Q_{sca} («назад»), (в) Q_{abs} и (г) Q_{ext} полусферической AgHЧ на c-Si подложке с 5 нм слоем SiO₂. Спектры соответствующих нормированных сечений для средних r AgHЧ показаны сплошными линиями (д-з), а также пунктирными линиями на (а-г). Результаты представлены в работе [114]

Такие расчеты аналогичны теории Ми для объектов со сферической симметрией. Полусферическая AgНЧ демонстрирует большее рассеяние «вперед», по сравнению со сферической AgНЧ, из-за большего контакта с подложкой, что создает сильную эванесцентную связь [108]. На рисунке 4.6(а) продемонстрирована интенсивная полоса, соответствующая дипольному ЛПР, который преимущественно рассеивается в подложку и частично переотражается в воздух от интерфейса SiO₂/c-Si, как показано на рисунке 4.6(б). На рисунке 4.6(а) также имеется квадрупольный ЛПР, который рассеивается в подложку. Наличие слоя SiO₂ между AgНЧ и подложкой c-Si смещает мультиполи, ответственные за рассеяние «вперед», в коротковолновую область; если бы слой SiO₂ отсутствовал, то можно было бы наблюдать мультиполи, смещенные в более длинноволновую спектральную область, что согласуется с теорией Ми [137]. Таким образом, из-за c-Si подложки, которая имеет высокий показатель преломления, положения мод ЛПР, связанных с рассеянием в подложку, смещены в длинноволновую область. Дипольная и квадрупольная моды рассеяния в воздух продемонстрированы на рисунке 4.6(б). При этом положения мод ЛПР находятся в коротковолновой области. Темная полоса в области 314 — 321 нм соответствует «объемному» плазмонному резонансу Ag (продольная оптическая мода). На рисунке 4.6(в) показано поглощение, связанное с потерями (из-за нагрева) в Ag. В диапазоне длин волн ~ 297 — 310 нм наблюдается интенсивная полоса, связанная с межзонным переходом в Ag. На рисунке 4.6(г) продемонстрирована карта сечения экстинкции с модами от суммарного вклада рассеяния и поглощения. Положения всех мод ЛПР смещаются в длинноволновую область во всех сечениях с увеличением размера (r) AgНЧ. На рисунке 4.6(д-з) продемонстрированы спектры, обозначенные на картах сечений рассеяния, поглощения и экстинкции пунктирными линиями, соответствующие средним размерам AgНЧ в эксперименте (Рисунок 3.4(и,к)). Вставки на рисунках 4.6(д-з) схематически показывают положение расчетных областей, где

«TFSF» (розовые рамки) разделяет область вычислений на две отдельные области: на полное поле (англ. Total Field (TF)), т.е. внутри этой области, которое включает в себя сумму падающей и рассеянной волны, и на рассеянное поле (англ. Scattered Field (SF)), т.е. вне этой области, которое включает в себя только рассеянную волну. Порт рассеяния «вперед» (желтая рамка на рисунке 4.6(д)) детектирует рассеяние в подложку, порт рассеяния «назад» (фиолетовая рамка на рисунке 4.6(е)) детектирует рассеяние в воздух, а порт поглощения (черная рамка на рисунке 4.6(ж)) детектирует поглощение в структуре. Таким образом, проведенное численное моделирование позволяет провести тщательный анализ и детальную интерпретацию экспериментальных спектров, что поможет прогнозировать положения ЛПР в подобных структурах [114].

4.3 Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si

Численное моделирование оптических свойств структур сперва проводилось в программе COMSOL Multiphysics, не прибегая к формализму КНМ. Для описания оптических зависимостей использовалась 2D-модель с целью оптимизации времени расчетов и мощности оперативной памяти компьютера, что позволило не прибегать к длительным и энергозатратным вычислениям [138], а также продемонстрировать зависимость спектральных положений ЛПР, включающих взаимодействие между частицами. На рисунке 4.7 представлена схематичная 2D-модель внедренных AgНЧ (сплошная рамка), соответствующая времени термообработки > 40 мин и полувнедренных AgНЧ (пунктирная рамка), соответствующая 5 мин. Вдоль оси x использовались периодические граничные условия. Свет падает вдоль оси y под нормальным углом падения. Сверху и снизу модели использовались PML, чтобы не учитывать переотра-

жение волн от границ. Параметры структур варьировались в соответствии с данными из таблицы 3.1.

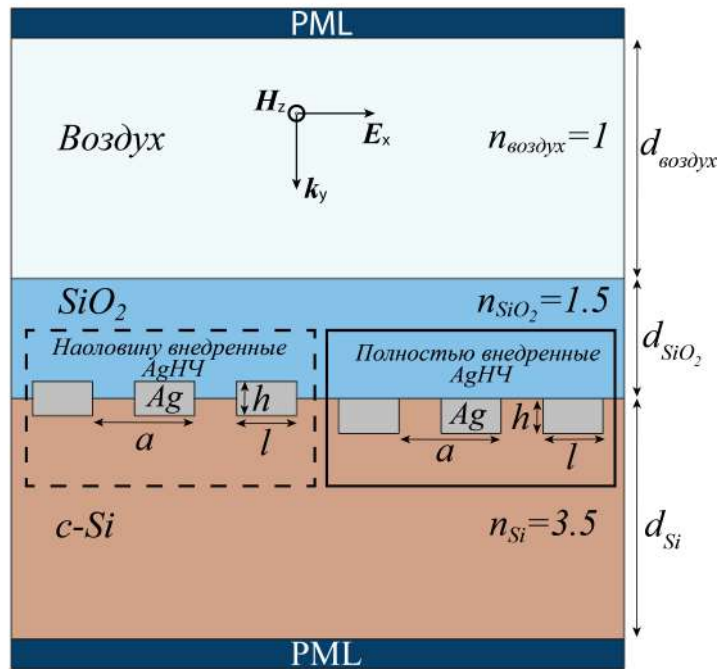


Рисунок 4.7 — Схематичное изображение двухмерной модели, используемой в расчетах для внедренных наполовину AgНЧ (пунктирная рамка) и внедренных AgНЧ (сплошная рамка), где a — период решетки, l — длина, h — высота AgНЧ, d — толщина, n — показатель преломления слоев. Результаты представлены в работе [110]

В процессе численного моделирования исследовалось влияние геометрических параметров структур, таких как период (межчастичное расстояние) (a), размер (l), высота (h) AgНЧ и толщина слоя диоксида кремния (d_{SiO_2}), на положение дипольной моды ЛПР. На первом этапе необходимо было определить, при каком соотношении a/l будет слабое взаимодействие между наночастицами, чтобы изучить только влияние геометрии структур на положение ЛПР и исключить из расчетов сложное межчастичное взаимодействие. На рисунке 4.8 продемонстрированы зависимости положений ЛПР в зависимости от аспектного отношения a/l при $d_{SiO_2} = 0$, определенные по максимуму отражения в спектрах. Расчеты, представленные на рисунке 4.8, выполнены для размеров AgНЧ равных 50, 100, 150 и 200 нм. Расчеты для более крупных наночастиц не

включены, поскольку там наблюдается дифракционная мода, искажающая дипольный ЛПР. Вертикальная пунктирная линия на рисунке 4.8(а) ($a/l = 1.5$) разделяет области, где положение ЛПР сильно зависит от соотношения сторон (область сильной связи) и где изменение положения ЛПР незначительно (область слабой связи). Для примера, в зеленой рамке продемонстрировано распределение $|\mathbf{E}|$ между двумя AgНЧ для аспектного отношения a/l , выделенного зеленой точкой на красном сплошном спектре ($l = 100$ нм) в области сильной связи. Значение $a/l = 1.5$ было зафиксировано для дальнейших расчетов положений ЛПР, при котором наблюдается слабый вклад от межчастичного взаимодействия. Рисунок 4.8(б) демонстрирует зависимость положений ЛПР от аспектного отношения l/h . Салатовая область соответствует стандартному отклонению (σ_1) в l/h для полностью внедренных AgНЧ, а голубая область (σ_1) соответствует внедренным наполовину AgНЧ. На рисунке 4.8(г) в черной рамке показано распределение $|\mathbf{E}|$ между двумя внедренными AgНЧ с соотношением $l/h = 1.76$, выделенным черной точкой (Рисунок 4.8(б)), зеленая рамка представляет распределение $|\mathbf{E}|$ для внедренных наполовину AgНЧ с соотношением $l/h = 1.76$, выделенным зеленой точкой (Рисунок 4.8(б)). На рисунке 4.8(в) продемонстрирована зависимость положений ЛПР от d_{SiO_2} при фиксированном $l/h = 1.76$. Расчет показал «синусоидальные» отклонения от среднего значения положений ЛПР. В сплошной рамке представлены средние значения флуктуаций положений ЛПР для полностью внедренных AgНЧ, а в пунктирной рамке — для внедренных наполовину AgНЧ. Таким образом, с увеличением толщины SiO_2 , покрывающего AgНЧ, положения ЛПР не изменяются [110]. Толщина SiO_2 может сильно гасить усиление электрического поля от AgНЧ, необходимое для детектирования аналитов методом ГКР.

Был также рассчитан KU напряженности электрического поля, используя уравнение [139]:

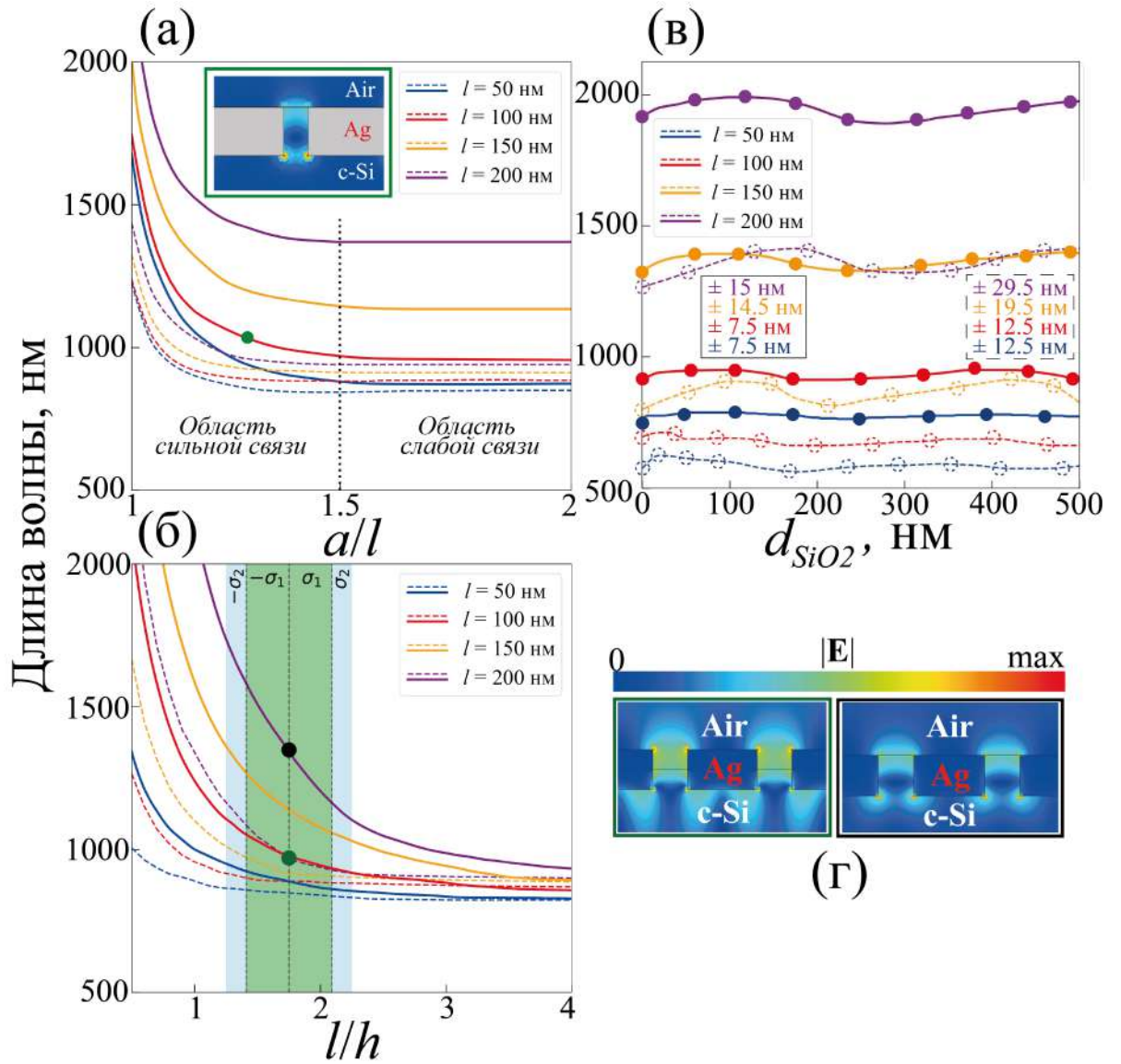


Рисунок 4.8 — Спектральные зависимости положений ЛПП от (а) a/l , (б) l/h , (в) d_{SiO_2} , где сплошные линии соответствуют полностью внедренным AgНЧ, а пунктирные линии соответствуют внедренным наполовину AgНЧ. (г) Распределение $|E|$ для полностью (черная рамка) и наполовину (зеленая рамка) внедренных AgНЧ, отношение сторон l/h которых отмечены точками соответствующего цвета на (б). Результаты представлены в работе [110]

$$KY = \frac{1}{S} \iint_S \frac{|E|^4}{|E_0|^4} dS, \quad (4.9)$$

где E и E_0 — векторы локального и падающего электрических полей соответственно; S — поверхность интегрирования. В случае AgНЧ поверхность интегрирования расположена на расстоянии 0.1 нм от границы раздела воздух–Ag/Si.

Для этого в программе COMSOL Multiphysics была задана трёхмерная модель внедренных AgНЧ (Рисунок 4.8(б)) и ямок разной формы. Чтобы исследовать KU в зависимости от формы ямок в кремнии, в этих моделях серебро было заменено воздухом. Диэлектрическая проницаемость серебра и кремния аппроксимировались по уравнениям (4.5),(4.6).

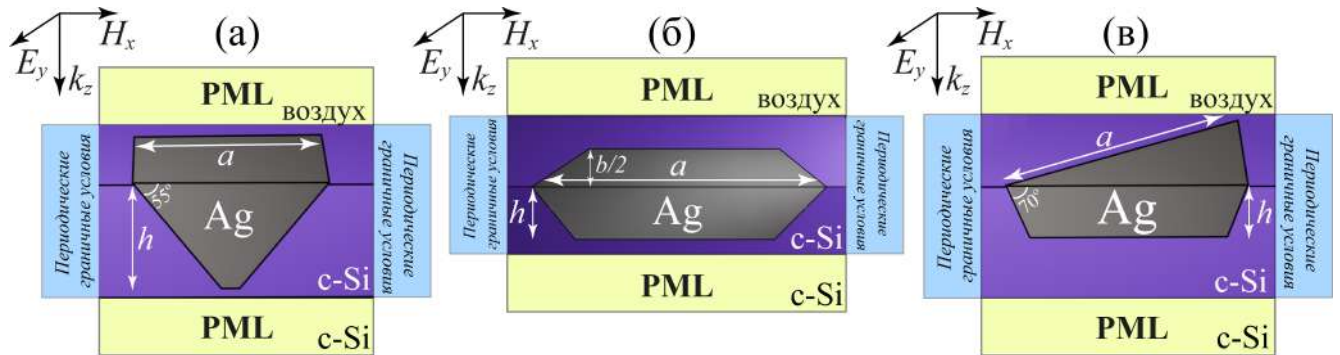


Рисунок 4.9 — Схематичные изображения поперечных сечений трехмерных моделей, используемых в численных расчетах KU , внедренных AgНЧ в c-Si с формой (а) пирамиды, (б) «лодки» и (в) усеченного тетраэдра. Результаты представлены в работе [116]

Свет падает вдоль оси z под нормальным углом падения. Периодические граничные условия использовались вдоль осей x и y . PML использовались сверху и снизу модели, чтобы не учитывать переотражение волн от границ модели. Для AgНЧ в формах пирамиды и усеченного тетраэдра были проведены расчеты в зависимости от периода (от $1.1 \cdot a$ до $2 \cdot a$) при фиксированном размере равном $a = 100$ нм, и от размера при фиксированном периоде равном $1.5 \cdot a$. В связи с тем, что AgНЧ, внедренные в c-Si(110), имеют анизотропию формы — форма «лодки», поэтому необходимо учесть четыре параметра, такие как: размеры a и b , периоды вдоль сторон a и b . Для начала была исследована зависимость KU от значения периода (от $1.2 \cdot b$ до $2 \cdot b$) вдоль стороны b при фиксированном $b = 100$ нм, $a/b = 3$ и периоде вдоль стороны a равном $1.1 \cdot a$. Затем в зависимости от значения b (от 100 до 300 нм) при фиксированных пе-

риодах равных $1.2 \cdot b$ и $1.1 \cdot a$, а также $a/b = 3$, что является приближенным к экспериментальным данным.

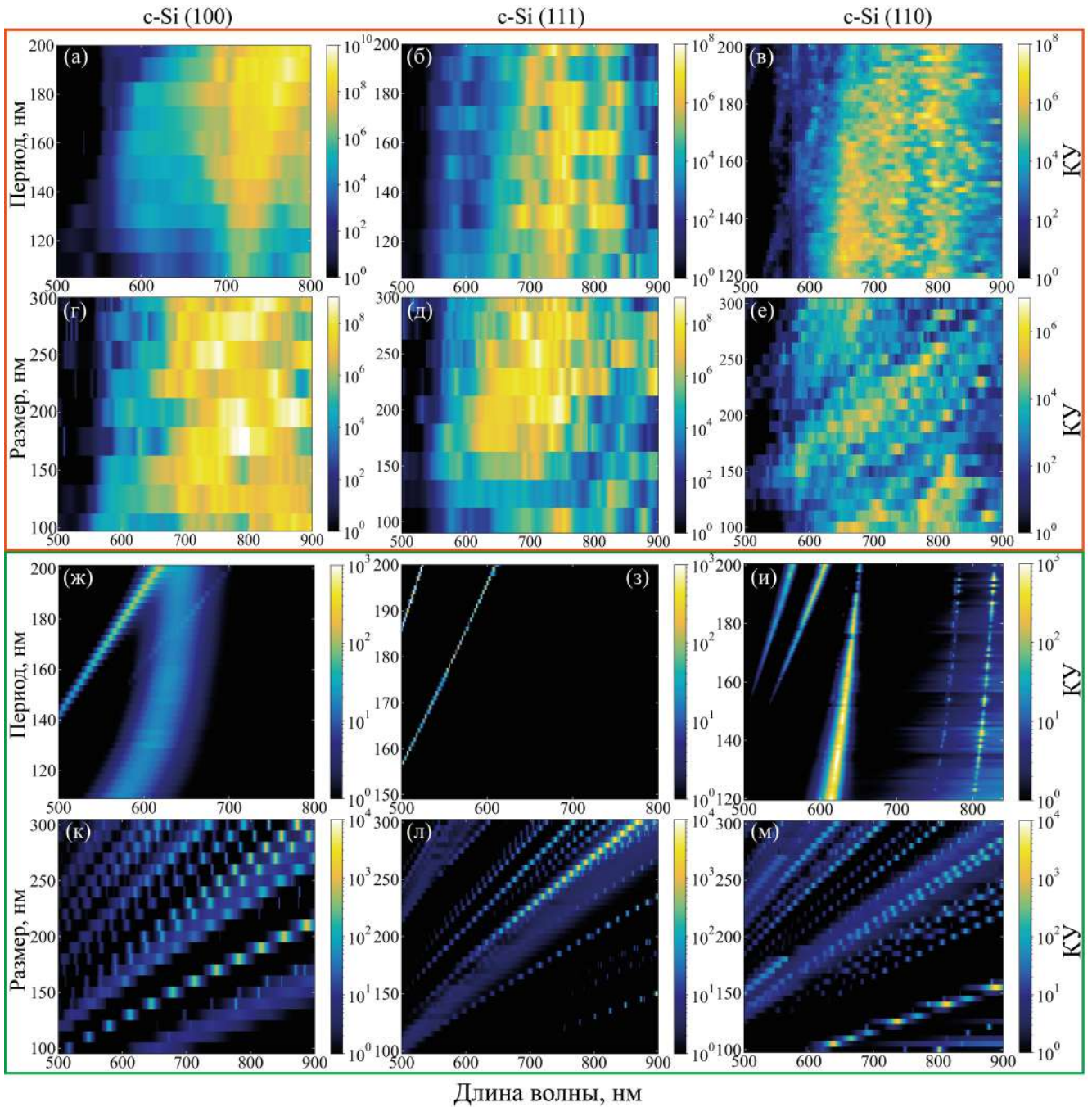


Рисунок 4.10 — Карты KU в зависимости от: (а-в, ж-и) периода при фиксированном размере a (100, 111) и b (110) равном 100 нм; (г-е, к-м) размера при фиксированном периоде равном $1.5 \cdot a$ и $1.2 \cdot b$, где (а, г) и (ж, к) AgНЧ и ямки имеют форму пирамиды; (б, д) и (з, л) AgНЧ и ямки имеют форму усеченного тетраэдра; (в, е) и (и, м) AgНЧ и ямки имеют форму «лодки» ($a/b = 3$). Результаты представлены в работе [116]

Как видно из рисунка 4.10, КУ достигает значений порядка $10^2 - 10^4$ для ямок и $10^7 - 10^9$ для AgНЧ, что подтверждает сильные возможности плазмонного усиления внедренных AgНЧ. Это объясняется наличием углов в AgНЧ, что приводит к сильной локализации поля, т.е. образованию «горячих точек» на этих углах (Рисунок 4.11).

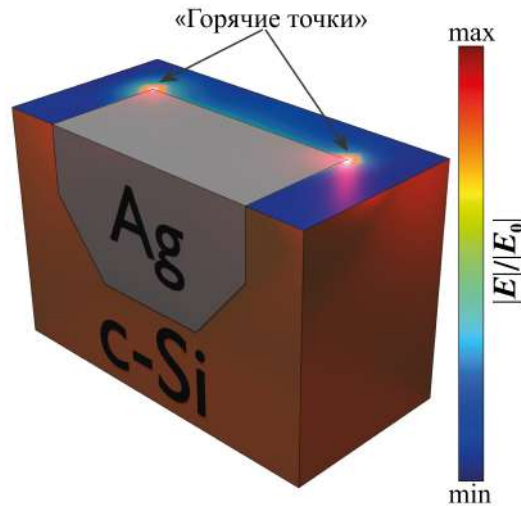


Рисунок 4.11 — Расчетное распределение электрического поля плоской электромагнитной волны, нормально падающей на внедренную AgНЧ в подложку c-Si. Цветовая шкала показывает значение $\lg(|\mathbf{E}|)$, где \mathbf{E} — напряженность электрического поля. Результаты представлены в работе [110]

С использованием формализма КНМ были рассчитаны собственные значения внедренных AgНЧ в c-Si с дисперсией диэлектрической проницаемости серебра и кремния для получения откликов от каждого резонанса. На рисунке 4.12(а-в) продемонстрированы схематичные изображения сечений 3D-моделей внедренных AgНЧ в c-Si(100), (110), (111) соответственно, которые использовались в расчетах. На рисунке 4.12(г) представлено схематичное изображение полной 3D-модели AgНЧ в форме «лодки», на которой хорошо видно вершину в виде «шапочки», скругление углов, а также обозначение углов поворота плоскости подложки (θ) и падения света (φ). Благодаря симметрии AgНЧ в формах пирамиды и «лодки» время расчета можно сократить в четыре раза, если рассмотреть четверть модели. Это соображение подразумевает установку электрической стенки $\{E\}$ с одной внутренней стороны и магнитной стенки

$\{H\}$ с другой внутренней стороны четверти модели при рассмотрении одной поляризации. Однако из-за анизотропии формы «лодки» проводилось исследование в зависимости от угла поляризации света, поэтому рассматриваются четыре комбинации установок магнитной и электрических граничных условий на внутренние стороны четверти модели (Рисунок 4.12(г)). Модель усеченного тетраэдра (Рисунок 4.12(в)) можно разрезать пополам по высоте треугольного основания и разместить магнитную стенку вдоль разреза. Это сократит время расчета вдвое. Чтобы приблизить форму модели к экспериментальной форме AgНЧ, все острые углы были скруглены. Радиусы скругления составили $a/5$.

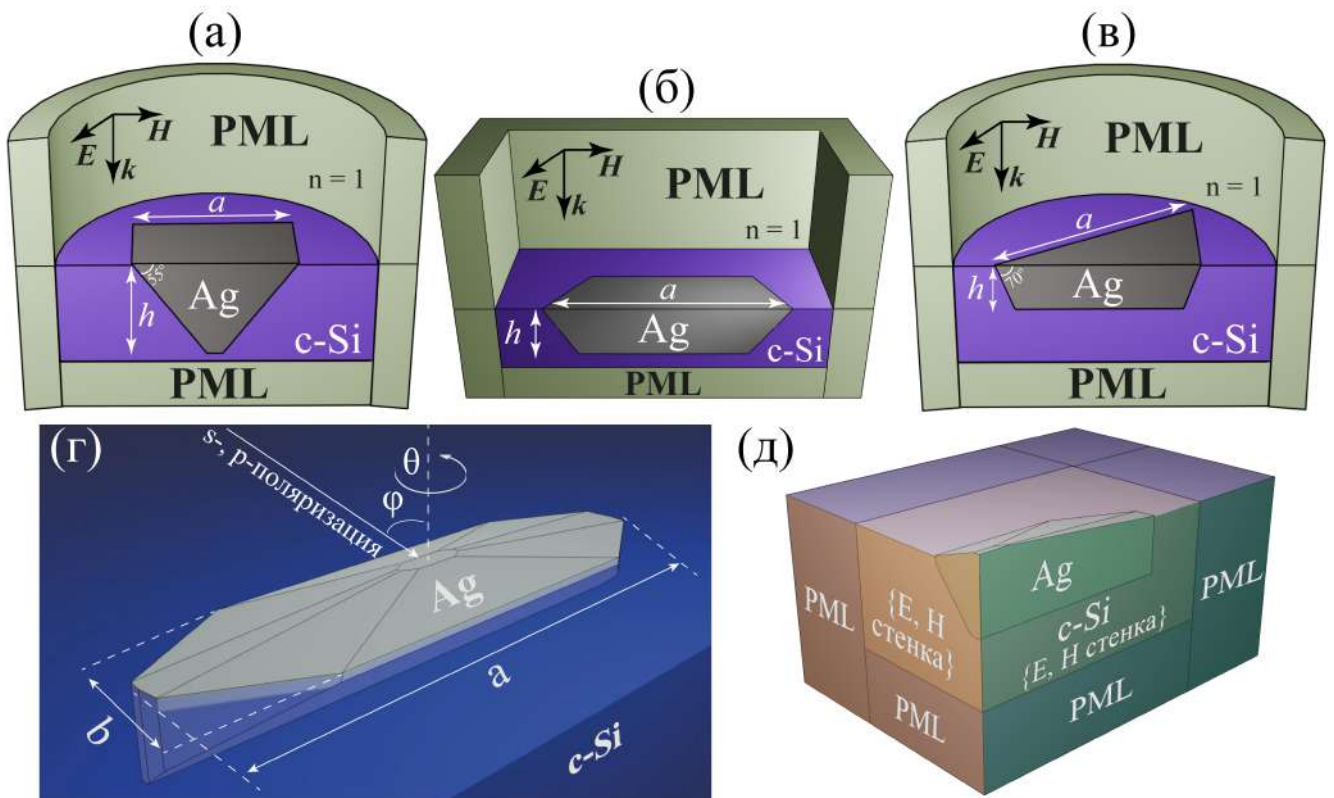


Рисунок 4.12 — Схематичные изображения поперечных сечений трехмерных моделей, используемых в численных расчетах, внедренных AgНЧ в c-Si с формой (а) пирамиды, (б) «лодки» и (в) усеченного тетраэдра. (г) 3D-модель целой внедренной AgНЧ в c-Si в форме «лодки», (д) четверть модели из (г) с указанием комбинации электрических $\{E\}$ и магнитных $\{H\}$ граничных условий на внутренних стенках для снижения вычислительных затрат. Результаты представлены в работах [115; 119]

На рисунке 4.13(а,б) продемонстрированы карты σ_{ext} , σ_{sca} , σ_{abs} внедренных AgНЧ в формах пирамиды (Рисунок 4.13(а)) и усеченного тетраэдра (Рисунок 4.13(б)) в *c*-Si, нормированные на площадь (S) AgНЧ, рассчитанные с учетом 400 КНМ + РМЛ моды, при нормальном падении света. Размеры внедренных AgНЧ варьировались от 50 до 250 нм. Для усеченного тетраэдра были проведены расчеты для двух поляризаций, когда \mathbf{E} направлен вдоль (1) основания и (2) вдоль высоты, что дало одинаковый результат. На всех спектральных картах отчетливо видны три резонансные полосы. Широкая полоса, наблюдаемая при размерах 50 нм и более, соответствует дипольному ЛПР. Два других более узких резонанса соответствуют квадрупольному и октупольному ЛПР. Октупольная мода смещена в область более коротких длин волн по сравнению с квадрупольной модой и возбуждается в более крупных частицах согласно теории Ми [137]. Видно, что с увеличением размера AgНЧ ЛПР смещаются в более длинноволновую спектральную область. В связи с тем, что AgНЧ полностью внедрена в кремний, т.е. имеет преимущественное окружение с $n = 3.5$, все резонансы смещены в ближний ИК-диапазон, что согласуется с теорией Ми [137]. Как видно из рисунка 4.13(а,б), основной вклад в дипольную моду в σ_{ext} вносит σ_{sca} . Мультиполи в σ_{abs} возбуждаются за счет потерь в серебре. Анализируя карту σ_{ext} в зависимости от формы AgНЧ, видно, что для усеченного тетраэдра дипольная мода смещена в более длинноволновую область спектра. Дипольная мода присутствует для всех исследованных размеров (Рисунок 4.13(б)). Для размеров > 250 нм она смещается в спектральную область > 1700 нм. Что касается пирамидальной AgНЧ, то ее дипольная мода обрывается на размере ~ 150 нм (Рисунок 4.13(а)) [115].

В качестве примера продемонстрированы спектры σ_{ext} пирамидальной AgНЧ размером 200 нм на рисунке 4.13(в), где синяя линия — это суммарный вклад 200 КНМ + РМЛ мод, оранжевая (I), зеленая (II), красная (III) и фиолетовая (IV) линии — это отклики основных КНМ. Рисунок 4.13(г) демон-

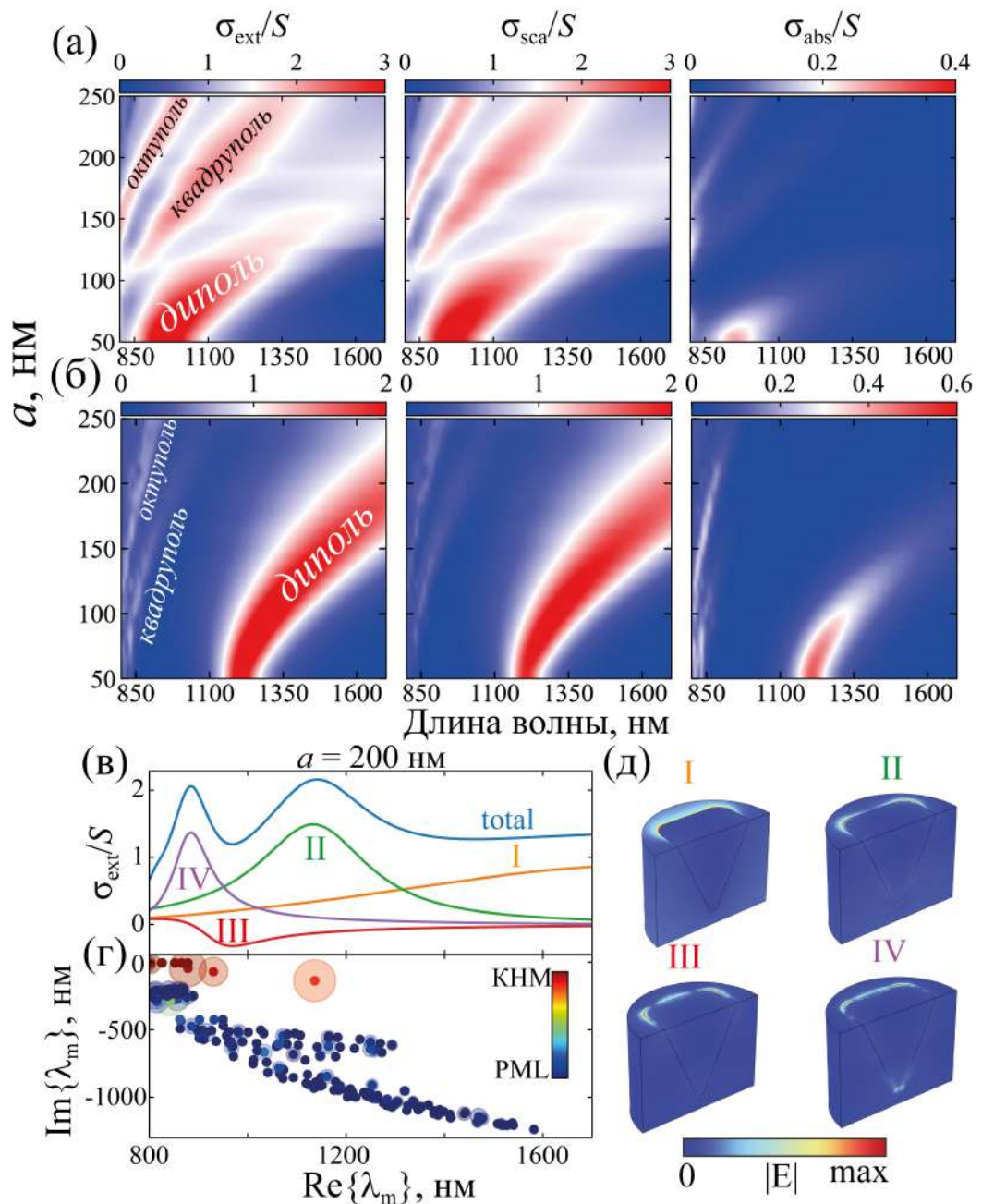


Рисунок 4.13 — Карты σ_{ext} , σ_{sca} , σ_{abs} внедренных AgНЧ с формой (а) пирамиды, (б) усеченного тетраэдра в *c*-Si, нормированные на площадь (S) AgНЧ, при нормальном падении света; (в) спектры σ_{ext} для пирамидальной AgНЧ размером 200 нм, где синяя линия — это общий вклад от 200 КНМ + PML мод, а оранжевая (I), зеленая (II), красная (III) и фиолетовая (IV) линии — это отклики основных КНМ; (г) собственные значения 200 мод, где КНМ отличаются от PML мод цветом, указанным на цветовой шкале; (д) распределения поля основных КНМ из (в). Результаты представлены в работе [115]

стрирует 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. Стоит отметить, что КНМ отличаются от PML мод цветом, указанным на цветовой шкале. Радиус прозрачного круга (моды) пропорционален коэффициенту возбуждения (α_m). Чем больше радиус прозрачного круга, например, на длине волны 1150 нм, тем больший вклад эта мода вносит в σ_{ext} . Распределения модуля напряженности электрического поля $|\mathbf{E}|$ собственных векторов основных КНМ в AgНЧ показаны на рисунке 4.13(д) [115].

На рисунке 4.14 продемонстрированы численные расчеты, основанные на Full Wave моделировании в COMSOL и формализме КНМ, для трех аспектных отношений ($a/b = 3; 6; 10$) AgНЧ в форме «лодки», внедренных в кремниевую подложку.

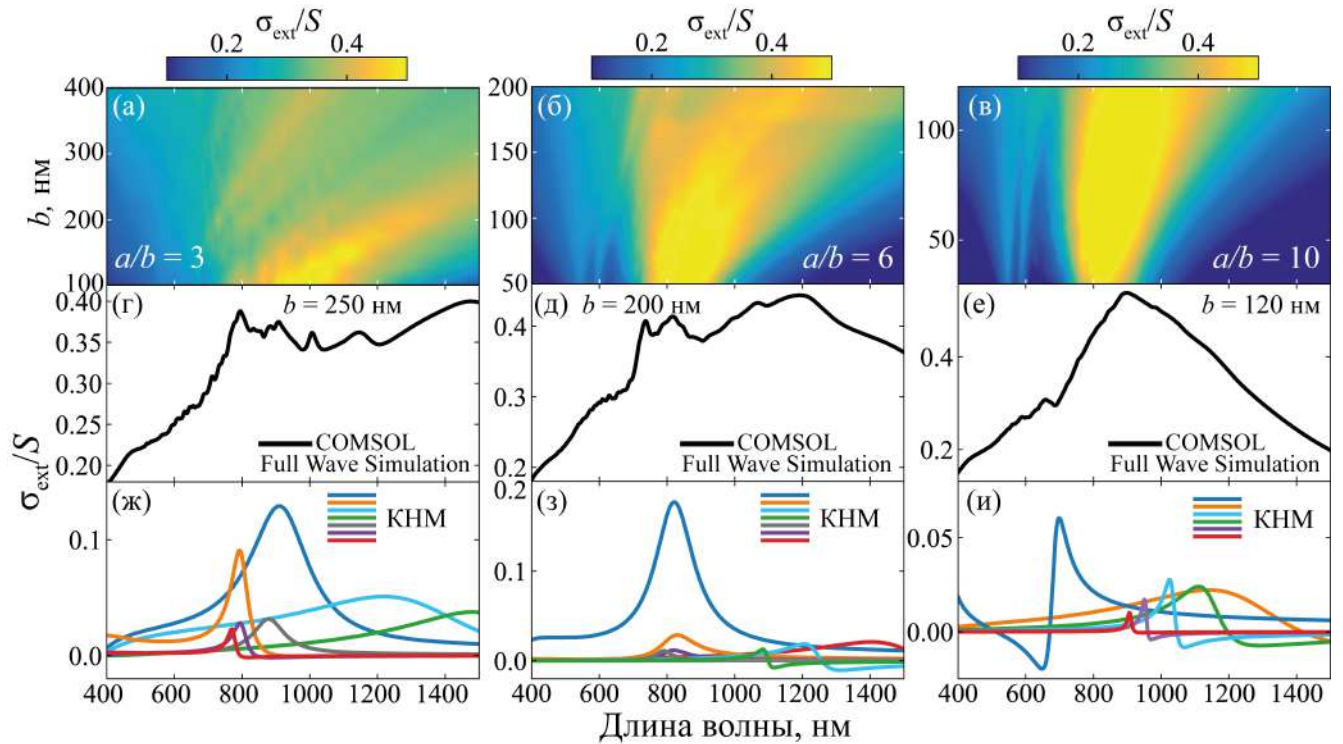


Рисунок 4.14 — Карты нормированного сечения экстинкции (σ_{ext}/S) как функции размера b , полученные с помощью Full Wave моделирования в COMSOL для (а) $a/b = 3$, (б) $a/b = 6$, (в) $a/b = 10$; спектры σ_{ext}/S из (а-в), рассмотренные отдельно для (г) $b = 250$ нм, (д) $b = 200$ нм и (е) $b = 120$ нм; Отклики КНМ с наиболее интенсивным вкладом для (ж) $b = 250$ нм, (з) $b = 200$ нм и (и) $b = 120$ нм. Результаты представлены в работе [119]

Плоскость падения света параллельна короткой стороне AgНЧ, угол падения света равен 70° . Была рассмотрена р-поляризация света. Такие параметры были выбраны, чтобы можно было описать экспериментальное рассеяние, измеренное методом темнопольной спектроскопии. На рисунке 4.14(а-в) продемонстрированы спектральные карты сечения экстинкции, рассчитанные с использованием Full Wave моделирования в зависимости от размера короткой стороны b . На рисунке 4.14(г-е) представлены отдельные спектры σ_{ext} для размера b , равного 250 нм, 200 нм и 120 нм, извлеченные из соответствующих спектральных карт (Рисунок 4.14(а-в)). Для AgНЧ с соотношением сторон $a/b = 3$ и $b = 250$ нм (Рисунок 4.14(г)) спектр сечения экстинкции демонстрирует два основных, широко разнесенных пика: узкий пик около 780 нм и более широкий резонанс в диапазоне 1450 нм. Также наблюдаются три дополнительных, менее интенсивных пика при 900, 1000 и 1150 нм. Сравнение с экспериментальными результатами рассеяния (Глава 5. Рисунок 5.17(б)) выявляет качественно схожее поведение, особенно для резонансов в длинноволновой области. Однако в коротковолновой области наблюдается спектральный сдвиг ~ 300 нм. Это расхождение объясняется вероятным наличием воздушного зазора ($\sim 1 - 2$ нм) между AgНЧ и кремниевой подложкой в экспериментальных образцах, что подтверждается расчетами Ми для структур ядро-оболочка [137]. К сожалению, такие структуры нельзя исследовать методом ПЭМ из-за большой глубины внедрения AgНЧ в кремниевую подложку (> 100 нм). Напротив, моделирование предполагает прямой контакт между AgНЧ и кремнием, приводящих к наблюдаемому спектральному красному смещению пиков, чтобы избежать затрат вычислительных мощностей при моделировании крупных частиц, т.е. при увеличении количества разбиений (сетки) в методе конечных элементов. Однако для меньшей AgНЧ с размером $b = 30$ нм и $a/b = 3$ был выполнен расчет в зависимости от толщины воздушного зазора (0; 0.5; 1 и 1.5 нм) между кремнием и AgНЧ (Рисунок 4.15).

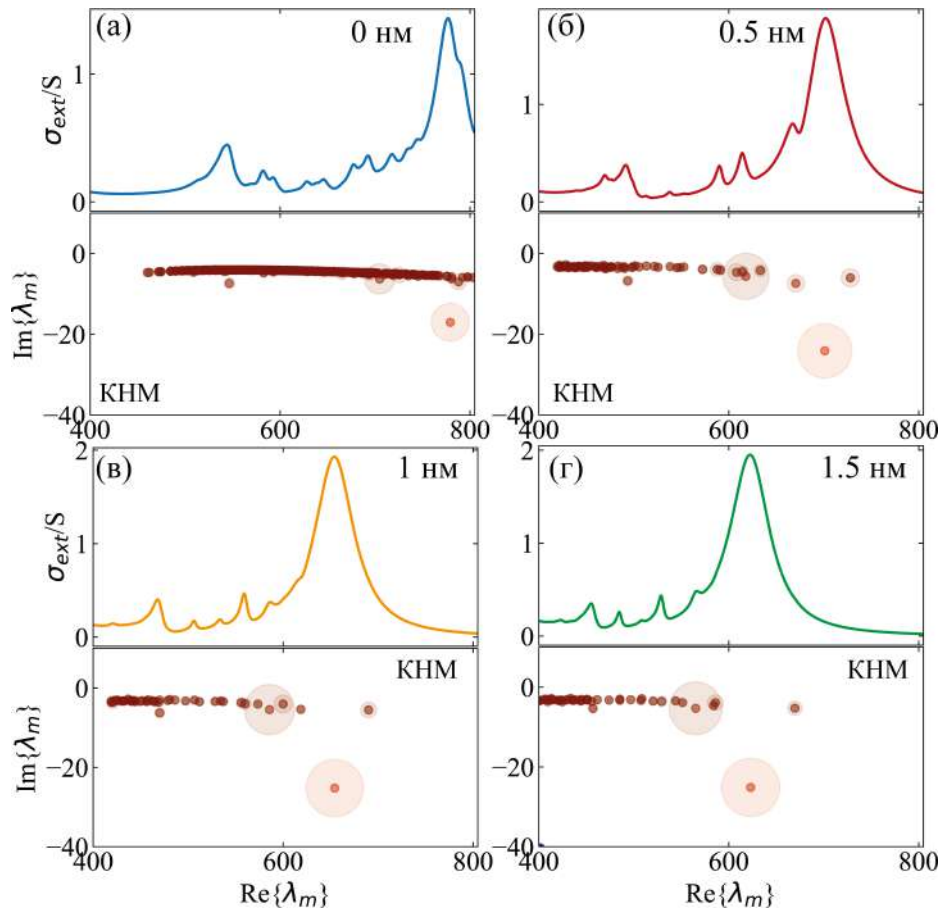


Рисунок 4.15 — Нормированные спектры σ_{ext}/S , рассчитанные с использованием формализма КНМ (800 КНМ + PML мод) для AgНЧ в форме «лодки» ($b = 30$ нм, $a/b = 3$), внедренной в кремний. Толщина воздушного зазора: (а) 0 нм, (б) 0.5 нм, (в) 1 нм, (г) 1.5 нм. Результаты представлены в работе [119]

Откуда видно, что с увеличением толщины воздушного зазора от 0 (его отсутствие) до 1.5 нм пик ЛПР сдвигается на ~ 150 нм. На рисунке 4.14(д) представлен спектр σ_{ext} для AgНЧ с $a/b = 6$ и $b = 200$ нм. Были идентифицированы два пика на длинах волн 770 и 800 нм, а также широкий пик в области 1240 нм. Для AgНЧ с $a/b = 10$ и $b = 120$ нм (Рисунок 4.14(е)) наблюдается широкий пик в области 960 нм, а также менее интенсивный пик в области 690 нм. На рисунке 4.14(ж-и) показаны отклики наиболее интенсивных КНМ для соответствующих размеров AgНЧ.

4.4 Выводы к Главе 4

Проделаны численные расчеты исследуемых композитных структур в зависимости от формы, размеров, периода, поляризации и угла падения света методами конечной разности во временной области и конечных элементов. Построены спектральные карты сечений экстинкции, рассеяния и поглощения, по которым можно легко определить сдвиг положения моды локализованного плазмонного резонанса. С помощью формализма квазинормальных мод проанализирован вклад отдельных мод локализованного плазмонного резонанса в экстинкцию. Оценены численные коэффициенты усиления электрического поля внедренных наночастиц серебра в кремний, максимальные значения достигают $10^7 - 10^9$, а также ямок контролируемой формы в кремнии, максимальные значения равны $10^2 - 10^4$.

Результаты Главы 4 опубликованы в статьях [A2,A4–A6,A8,A9] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [T5–T13], перечисленных во Введении.

Глава 5. Экспериментальное исследование оптических свойств композитных структур

5.1 Композитная структура на основе островковой пленки Ag на c-Si поверхности

Рисунок 5.1 демонстрирует спектры полного отражения, измеренные с помощью интегрирующей сферы из высокоотражающего диффузного материала. Спектр исходной кремниевой пластины (черная сплошная линия) проявляет два максимума (две критические точки (КТ)): $КТ1 = 274$ нм и $КТ2 = 366$ нм, которые связаны с межзонными переходами основных энергетических зон кремния [140]. В то же время КТ1 наблюдается для образцов 1:6 – 1:10, сдвинутые в область ~ 285 нм, так как поверхностный фактор заполнения Ag $\sim 35 - 50$ % (Рисунок 3.1(б)), такого количества Ag недостаточно для экранирования сигнала КТ1 от c-Si, поэтому подложка c-Si вносит вклад в спектр полного отражения. В то же время сигнал от КТ1 падает для образцов 1:2 – 1:5 и совсем пропадает для образца 1:1, поверхностный фактор заполнения которого ~ 75 % (Рисунок 3.1(б)). КТ2 наблюдается в спектрах 1:7 – 1:10, для образцов 1:5 – 1:6 сигнал падает, а для образцов 1:1 – 1:4 и вовсе пропадает. Стоит отметить, что для всех исследуемых образцов с Ag имеется пик в области ~ 334 нм, связанный с проявлением «объемного» плазмонного резонанса, который не сдвигается с изменением морфологии пленки Ag [141]. Образец 1:1 имеет провал в области ~ 302 нм, который отвечает за поглощение связанных электронов — межзонный переход в Ag [35; 142]. Таким образом, в области < 310 нм наличие островковой пленки Ag на кремнии приводит к резкому снижению отражения за счет увеличения поглощения. В этом диапазоне такие структуры ведут себя как просветляющие покрытия. На длинах волн > 400 нм полное отражение резко возрастает у образца 1:1 (~ 85 %), поскольку эта островковая пленка Ag

близка к порогу перколяции [113], её оптические свойства подобны серебряному зеркалу.

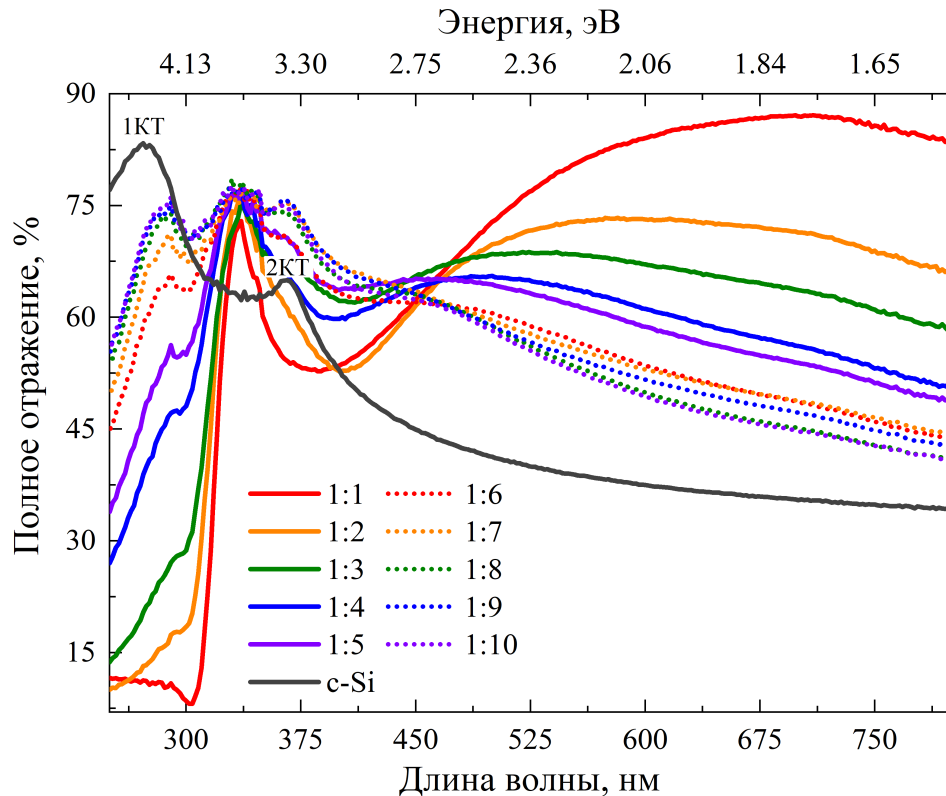


Рисунок 5.1 — Полное отражение от исследуемых образцов. Черная сплошная линия — исходная c-Si пластина

Спектральная эллипсометрия (СЭ) — высокочувствительный, быстрый и неразрушающий оптический метод определения толщин и оптических постоянных исследуемых пленок. Метод основан на измерении изменения поляризации света при его взаимодействии с отражающей поверхностью или при прохождении через различные среды. Изменение фазы поляризованного света проявляется в результате прохождения света через слой и дальнейшего отражения от лицевой поверхности, что позволяет извлекать оптические свойства материалов в структуре.

В процессе эксперимента были измерены эллипсометрические углы Ψ и Δ — эллипсометрические параметры отражающей системы. Оба параметра содержат физические свойства структуры, такие как толщина слоя (d), показатель

преломления (n) и коэффициент поглощения (k), которые представляют собой [143]:

$$\Psi = \arctan\left(\frac{|r_p|}{|r_s|}\right), \quad (5.1)$$

$$\Delta = \arg\left(\frac{r_p}{r_s}\right) \equiv \delta = \delta_p - \delta_s, \quad (5.2)$$

где r_p, r_s — комплексные значения коэффициентов отражения Френеля для р- и s-поляризованного света, δ — комплексная оптическая разность хода в слое.

Таким образом, основное уравнение эллипсометрии, связывающее r_p и r_s , а также Ψ и Δ , имеет вид [143]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg}(\Psi)e^{i\Delta} = f(n, k, d, \varphi, E), \quad (5.3)$$

где ρ — относительная отражательная способность системы (комплексный эллипсометрический параметр), описывающая изменение состояния поляризации света в результате отражения; φ — угол падения света, E — энергия фотона.

Поскольку решается комплексное и нелинейное уравнение (5.3), вычисления производятся с помощью численных методов, основанных на определенной физической модели структуры. В модели структура слоя рассматривается с заданными n и k . Подложка часто аппроксимируется как полубесконечный толстый материал с известными оптическими свойствами.

На рисунке 5.2 представлены измеренные эллипсометрические углы Ψ и Δ при углах падения света $\varphi = 45^\circ$ и $\varphi = 70^\circ$, для исследуемых образцов 1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9. В спектрах Ψ в области 330 нм имеется провал для всех исследуемых образцов, а в спектрах Δ в области 330 – 340 нм.

Для структур со сложной (покрытой неоднородной пленкой, имеющей шероховатости, включения) морфологией вместо диэлектрической функции

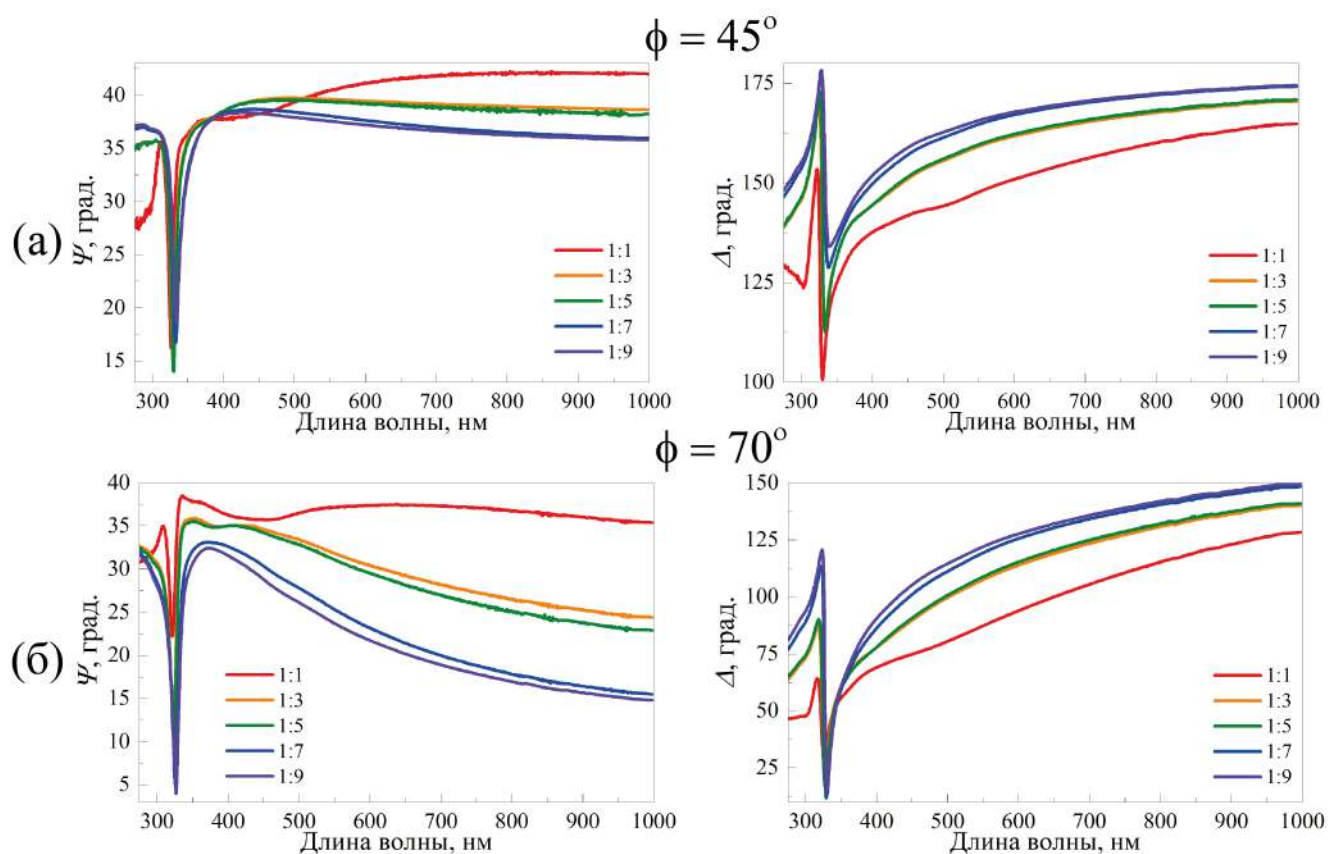


Рисунок 5.2 — Спектральные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ для образцов 1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9. Угол падения (а) $\phi = 45^\circ$ и (б) $\phi = 70^\circ$

применяется понятие псевдодиэлектрической функции. Псевдодиэлектрическая функция — это диэлектрическая функция, полученная непосредственно из измеренных значений и рассчитываемая с использованием оптической модели, которая предполагает идеально плоскую подложку бесконечной толщины. Если образцы имеют сложный состав и морфологию, то псевдодиэлектрическая функция изменяется в зависимости от морфологии образцов и угла падения света. Таким образом, псевдодиэлектрическая функция отличается от диэлектрической функции самого материала, если рассматривается образец с шероховатостью, и может сильно отличаться от диэлектрических функций материалов, входящих в состав сложной композитной структуры [144; 145]. Псевдодиэлектрическая функция $\langle \epsilon \rangle$ может быть записана через эллипсометрическую переменную ρ следующим образом:

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle - i \langle \varepsilon_2 \rangle = \sin^2(\varphi) \left[1 + \frac{(1 - \rho)^2}{(1 + \rho)^2} \operatorname{tg}^2(\varphi) \right], \quad (5.4)$$

где $\langle \varepsilon_1 \rangle$, $\langle \varepsilon_2 \rangle$ — действительная и мнимая части псевдодиэлектрической функции соответственно.

На рисунке 5.3 представлены действительная и мнимая части псевдодиэлектрической функции. В спектрах $\langle \varepsilon_2 \rangle$ в области ~ 3.9 эВ (~ 318 нм) 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 серебряных пленок [140] и может быть связана с проявлением «объемного» плазмонного резонанса Ag — коллективного колебания свободных электронов в продольной моде [141]. В области 450 – 850 нм наблюдаются широкие пики для образцов 1:6 – 1:10, связанные с проявлением ЛПР, которые сдвигаются в коротковолновую спектральную область видимого диапазона с уменьшением размеров AgНЧ, т.е. с уменьшением концентрации AgNO₃ в исходных растворах для осаждения Ag. 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) [23]. Видно, что оптические характеристики исследуемых структур сильно отличаются от сплошной пленки Ag, за исключением действительной части псевдодиэлектрической функции образца 1:1, которая имеет схожее поведение со сплошной пленкой Ag в отрицательной области, что, вероятно, связано с большим поверхностным фактором заполнения и толщиной островковой пленки Ag (1:1) (Рисунок 3.1(б)).

Зависимости действительной и мнимой частей псевдодиэлектрической функции от шести углов падения ($45 - 70^\circ$) представлена на рисунке 5.4, рассматривается один образец — 1:8, который имеет выраженный ЛПР в $\langle \varepsilon_2 \rangle$. Пик в области ~ 3.9 эВ не сдвигается от угла падения света. Положения ЛПР сдвигаются в длинноволновую спектральную область с увеличением угла падения.

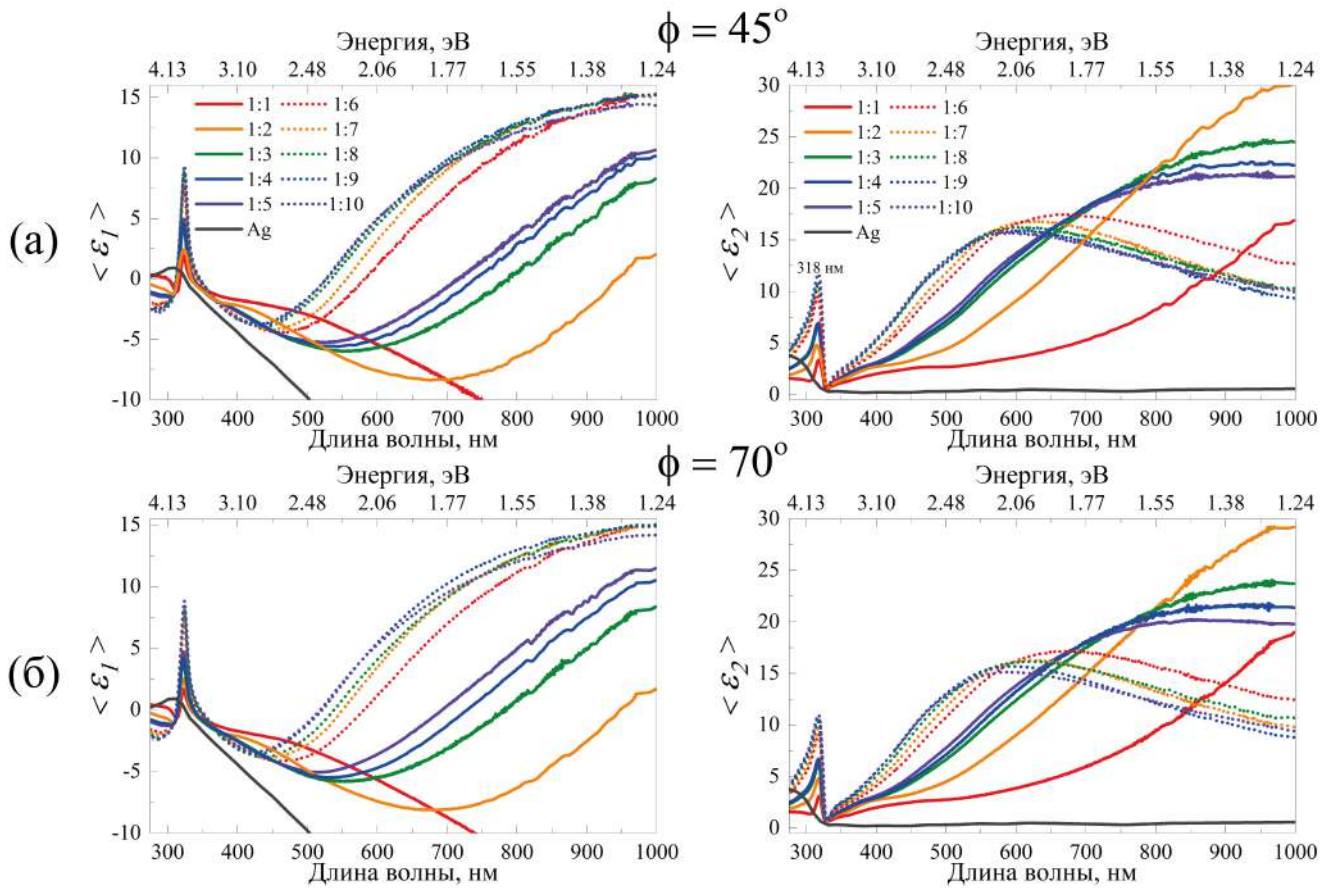


Рисунок 5.3 — Спектральные зависимости действительной ($\langle \epsilon_1 \rangle$) и мнимой ($\langle \epsilon_2 \rangle$) частей псевдодиэлектрической функции ($\langle \epsilon \rangle$) исследуемых образцов. Угол падения: (а) $\phi = 45^\circ$ и (б) $\phi = 70^\circ$. Серая линия — параметры объемной пленки Ag, полученные Джонсоном и Кристи [23]

С помощью СЭ было также исследовано старение образцов 1:1 и 1:10 (Рисунок 5.5), на которые осаждено наибольшее и наименьшее количество Ag. Образцы хранились на воздухе в закрытой чашке Петри при комнатной температуре. Из рисунка 5.5 видно, что оптический отклик от образца 1:10 не изменяется в течение времени, а образец 1:1 имеет незначительные отклонения в $\langle \epsilon_1 \rangle$ в области 700 – 800 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что Ag пленки, полученные методом гальванического вытеснения на c-Si подложке из раствора, стабильны с течением времени.

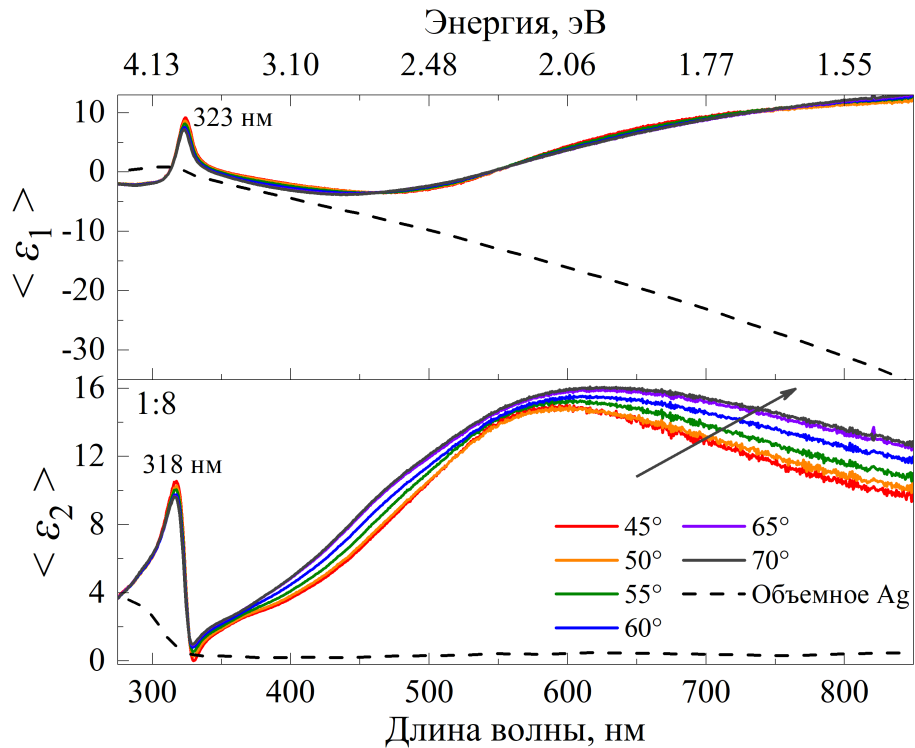


Рисунок 5.4 — Спектральные зависимости действительной ($\langle \epsilon_1 \rangle$) и мнимой ($\langle \epsilon_2 \rangle$) частей псевдодиелектрической функции ($\langle \epsilon \rangle$) от угла падения света для образца 1:8. Черная пунктирная линия — параметры объемной пленки Ag, полученные Джонсоном и Кристи [23]

5.2 Композитная структура на основе массива полусферических AgНЧ на с-Si поверхности

Оптические свойства были изучены методом СЭ. Результаты эллипсометрических исследований комплексной псевдодиелектрической функции массива полусферических AgНЧ, полученных после термообработки при 350 °С, представлены на рисунке 5.6. По данным СЭ толщина SiO₂ не превышает 5 нм. На рисунке 5.6(б) на всех исследуемых образцах наблюдается резонанс в области ~ 320 нм (3.8 – 3.9 эВ), отвечающий за «объемный» плазмонный резонанс Ag [141]. В длинноволновой области спектра $\langle \epsilon_2 \rangle$ имеются широкие резонансы на длинах волн 655, 675 и 715 нм для образцов 1:8, 1:6 и 1:4 соответственно, которые соответствуют проявлению дипольного ЛПР, согласно численным исследованиям (Рисунок 4.6 и 4.2). В спектре $\langle \epsilon_1 \rangle$ (Рисунок 5.6(а)) на

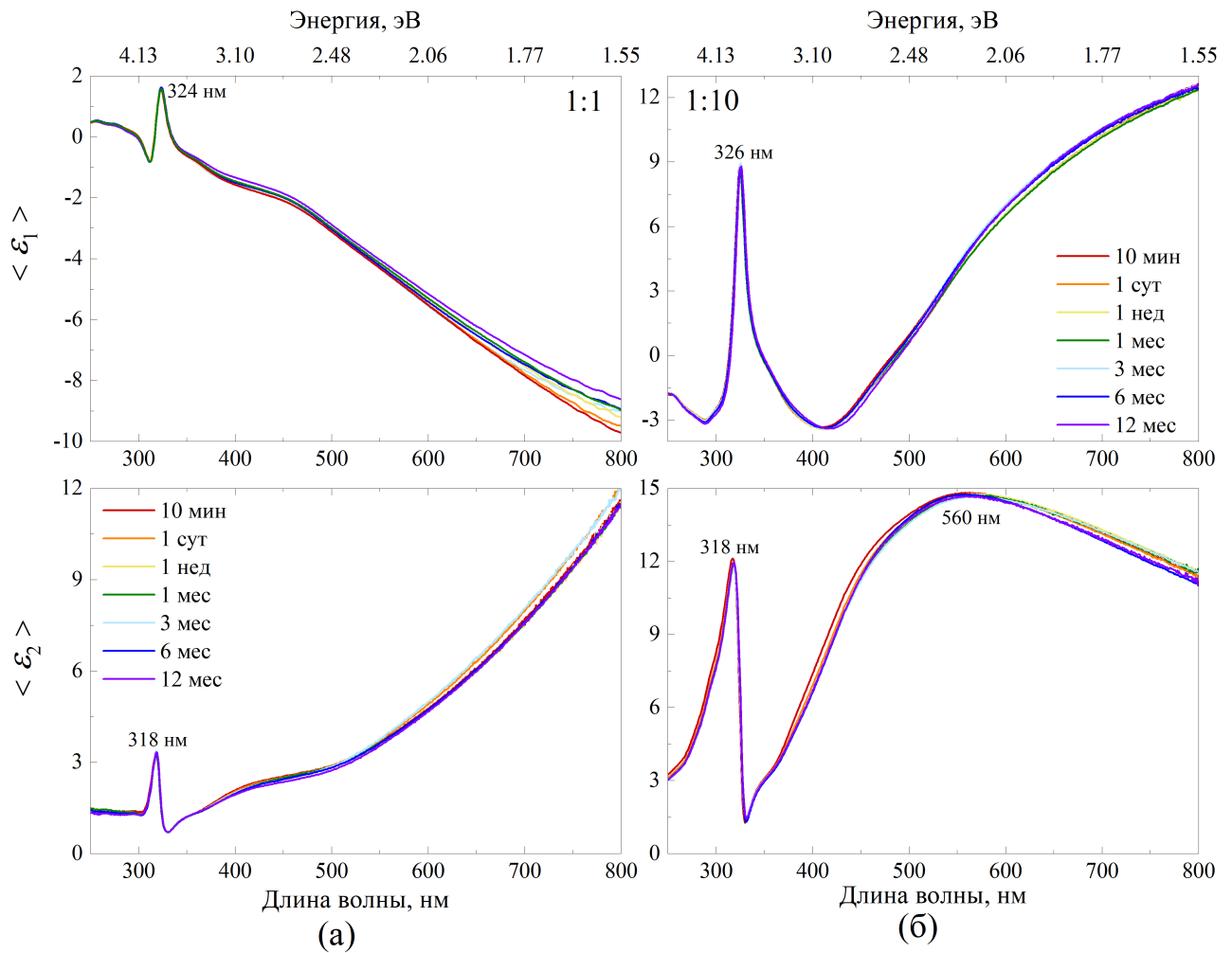


Рисунок 5.5 — Спектральные зависимости действительной ($\langle \epsilon_1 \rangle$) и мнимой ($\langle \epsilon_2 \rangle$) частей псевдодиэлектрической функции ($\langle \epsilon \rangle$) от времени хранения образцов (а) 1:1 и (б) 1:10. Угол падения $\varphi = 70^\circ$

длинах волн 655, 675 и 715 нм функции пересекают значение 0, что соответствует резонансам на $\langle \epsilon_2 \rangle$. С увеличением средних размеров полусферических AgНЧ (Рисунок 3.4(и,к)) дипольный ЛПР сдвигается в длинноволновую спектральную область согласно теории Ми. В спектре $\langle \epsilon_2 \rangle$ образца 1:1 в области ~ 430 нм наблюдается резонанс, который отвечает за квадрупольный ЛПР, связанный с поглощением в Ag, согласно численно полученным исследованиям (Рисунок 4.6(в) и 4.2(в)). Дипольная мода находится за пределами исследуемого диапазона.

В базовой конфигурации эллипсометра SE-2000 имеется возможность измерять отражательную способность образца в зависимости от λ , φ , t и по-

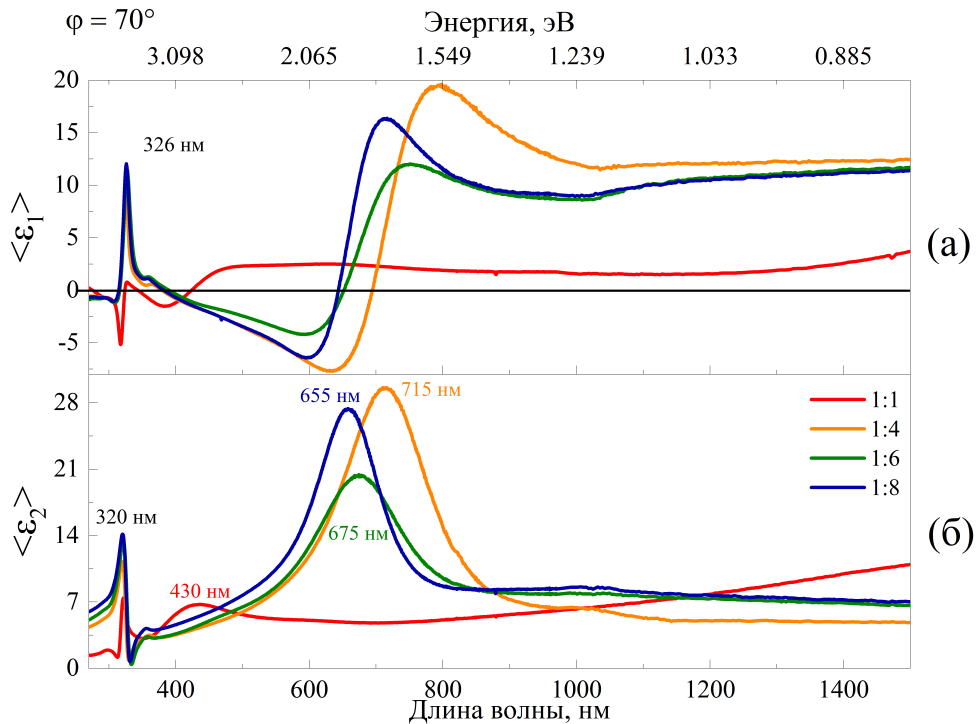


Рисунок 5.6 — Спектральные зависимости (а) действительной ($\langle\langle \epsilon_1 \rangle\rangle$) и (б) мнимой ($\langle\langle \epsilon_2 \rangle\rangle$) частей псевдодиэлектрической функции ($\langle\langle \epsilon \rangle\rangle$) исследуемых образцов, полученных после термической обработки при $350\text{ }^\circ\text{C}$, $\varphi = 70^\circ$

ляризации (режим фотометрии). В качестве эталона применяется алюминиевое зеркало. Измерения на эталонном образце необходимо выполнять при том же φ , что и для исследуемого образца, а также при одинаковых состояниях анализатора/поляризатора. Применяемый метод фотометрии описывается уравнением:

$$R = \frac{I_{ref}}{I} \cdot R_{ref}, \quad (5.5)$$

где R, R_{ref} — коэффициенты отражения от исследуемого и эталонного образцов соответственно; I, I_{ref} — интенсивности сигнала от исследуемого и эталонного образцов соответственно.

Поскольку полученные полусферические AgНЧ после термической обработки при $350\text{ }^\circ\text{C}$ имеют форму вытянутых полусфер (Рисунок 3.4(и,к)), их оптические характеристики могут различаться как для разных углов падения, так и для ортогональных поляризаций падающего света из-за анизотропии формы [146; 147]. Для изучения влияния формы AgНЧ на поведение оптического

отклика от всей структуры были измерены спектры отражения для р- (R_p) и s-поляризованного (R_s) света, при углах падения 45° и 70° (Рисунок 5.7(а,б)).

Для линейного s-поляризованного света вектор электрического поля перпендикулярен плоскости падения и параллелен плоскости подложки. В данном случае спектры R_s (Рисунок 5.7(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 (Рисунок 3.4(и,к)). Большая интенсивность s-поляризованного отраженного света по сравнению с р-поляризованным обусловлена френелевским отражением [114].

Для линейного р-поляризованного света вектор электрического поля лежит в плоскости падения, и, в этом случае, особенности ЛПР могут быть связаны с расщеплением спектра р-поляризованного света на два далеко разнесенных пика, интенсивность которых зависит от угла падения. Пик ЛПР с большей энергией отвечает за диполь вдоль меньшего размера (h) наночастиц и характеризуется перпендикулярной компонентой (R_\perp), тогда как параллельная компонента (R_\parallel) соответствует ЛПР с меньшей энергией и отвечает за диполь вдоль диаметра ($2r$) полусферической AgНЧ. Как видно из спектров R_p , проявление данных особенностей ЛПР, разложенного на две ортогональные компоненты (параллельную (R_\parallel) и перпендикулярную (R_\perp) подложке), изменяет свою интенсивность с увеличением угла падения от нормали к подложке. При этом перпендикулярная компонента увеличивается, а параллельная уменьшается, что подтверждает их анизотропную форму в виде вытянутой полусферы ($h/r > 1$) и подтверждается данными РЭМ (Рисунок 5.7(в)) и АСМ (Рисунок 3.4(к)). Для сплюсненной полусферы ситуация обратная ($h/r < 1$). Таким образом, метод фотометрии при наклонных углах падения поляризованного света позволяет качественно анализировать форму наночастиц [114].

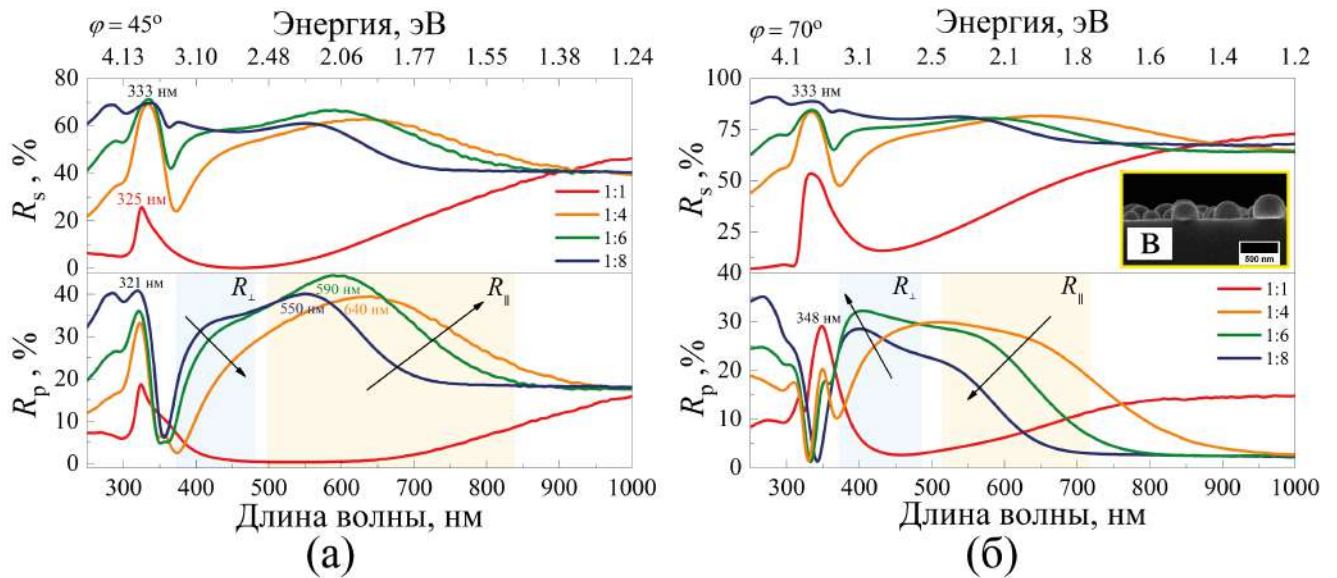


Рисунок 5.7 — Отражение (R_p и R_s) р- и s-поляризованного света, от массива полусферических AgНЧ на $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ (1:1, 1:4, 1:6 и 1:8; 350 °С), при углах падения (а) 45° и (б) 70°. (в) РЭМ-изображение (поперечное сечение) образца 1:1. Результаты представлены в работе [114]

На рисунке 5.8 представлено сравнение R_p и R_s образца 1:6, термически обработанного при 350 °С и 500 °С. Согласно данным рисунка 3.6(л,м) при 500 °С обработке AgНЧ имеют форму полусферы с $r \sim h$. Спектры R_p при 45° и 70° (Рисунок 5.8(б)) не имеют выраженного расщепления ЛПР по сравнению со спектрами AgНЧ после термообработки при 350 °С. Из рисунка 5.8(б) (красная линия) видно появление квадрупольной моды ЛПР на длине волны ~ 352 нм, что согласуется с численными данными (Рисунок 4.3(б)). С увеличением угла падения положение ЛПР смещается в область более коротких длин волн. В спектрах при 45° для р-поляризованного света имеются пики в области 324 нм, связанные с проявлением «объемного» плазмонного резонанса Ag, а для 70° имеются провалы в области 332 нм.

На рисунке 5.9(а,б) продемонстрированы спектры полного отражения от массива разупорядоченных AgНЧ на c-Si подложке после термической обработки при 350 °С и 500 °С в атмосфере воздуха, а также исходной c-Si подложки. В спектре c-Si наблюдаются $\text{КТ1} \approx 274 - 276$ нм и $\text{КТ2} = 366$ нм, которые связаны с межзонными переходами основных энергетических полос [140]. При этом

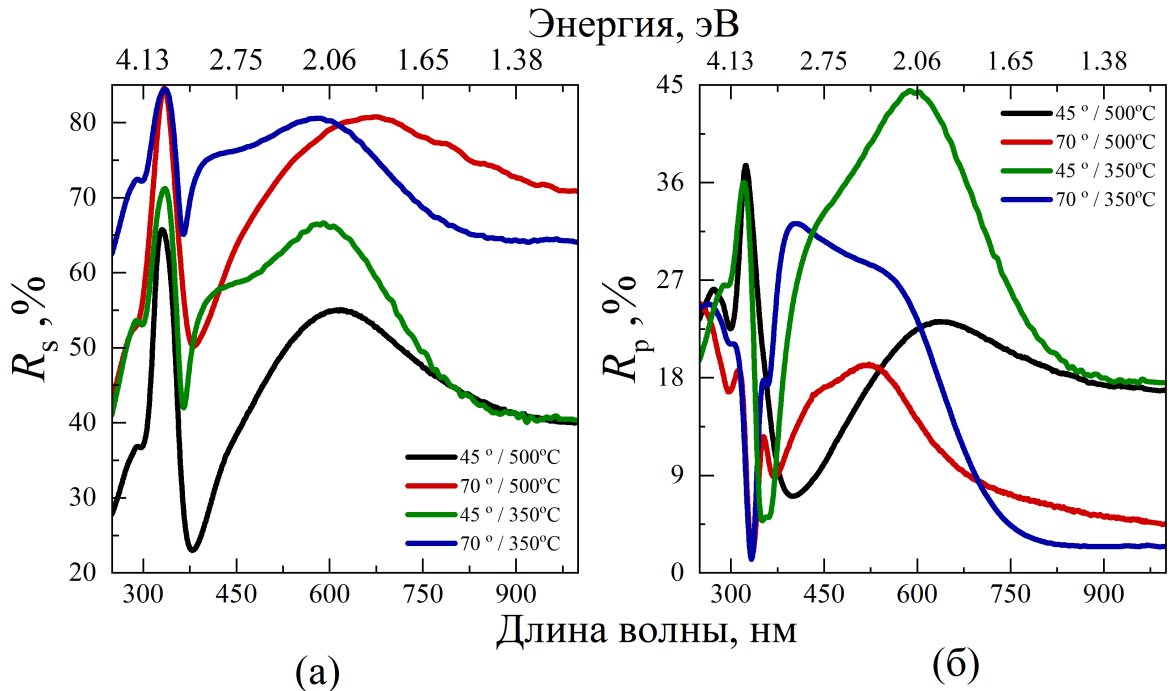


Рисунок 5.8 — Отражение (R_p и R_s) (а) s- и (б) p-поляризованного света от массива полусферических AgНЧ (1:6) на $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$, полученных после термической обработки при 350 °С и 500 °С. Результаты представлены в работах [114; 117]

КТ1 наблюдается для всех спектров, полученных от массивов разупорядоченных полусферических AgНЧ, поскольку коэффициент покрытия поверхности подложки серебром составляет от 22 до 37 % (Рисунки 3.4(к) и 3.6(м)). Такого количества Ag недостаточно для экранирования сигнала КТ1 от c-Si.

В области $\sim 300 - 310$ нм на всех спектрах с Ag наблюдается провал, связанный с поглощением связанных электронов — межзонный переход в Ag [35]. Для всех образцов с Ag наблюдается резонанс в области длин волн 332 – 338 нм, связанный с проявлением «объемного» плазмонного резонанса Ag [141]. Широкие пики наблюдаются для образцов 1:8, 1:6, 1:4, полученных после термической обработки при 350 °С (Рисунок 4.3(а)), которые связаны с проявлением дипольного ЛПР на длинах волн ~ 555 , 610, и 670 нм соответственно, а также квадрупольной моды на длине волны 376 нм для образца 1:8. Для образцов 1:6 и 1:5 после термической обработки при 500 °С дипольный ЛПР наблюдается на длинах волн ~ 645 и 725 нм соответственно. Стоит отметить, что для образцов

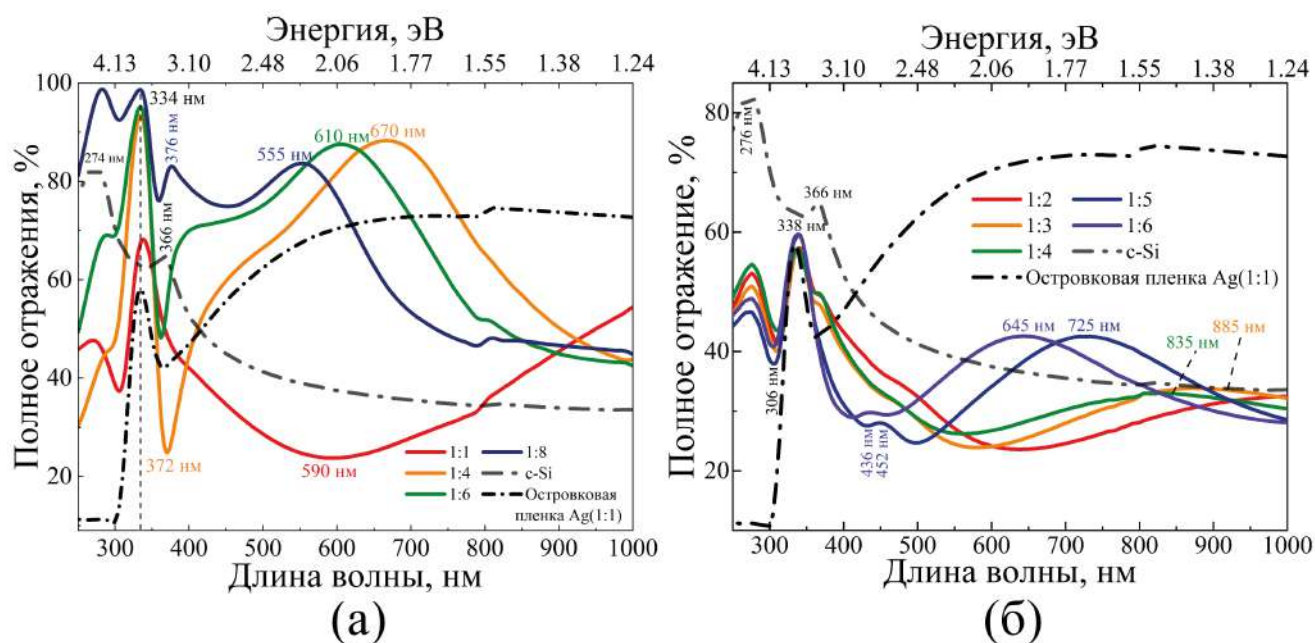


Рисунок 5.9 — Полное отражение от разупорядоченного массива полусферических AgНЧ на $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$, полученных после термической обработки при (а) 350 °С и (б) 500 °С, а также от чистой c-Si пластины (серая сплошная линия) и островковой пленки Ag (1:1) (черная штрихпунктирная линия). Результаты представлены в работах [114; 117]

1:4 и 1:3 также имеется очень слабое проявление дипольного ЛПР на длинах волн ~ 835 и 885 нм соответственно. Резонанс смещается в длинноволновую область с увеличением размеров AgНЧ. Если сравнивать образцы, полученные после одинакового химического осаждения, например, 1:4 и 1:6 с выраженными ЛПР, но после разной температурной обработки, то видно, что дипольный ЛПР сдвигается в длинноволновую область для 500 °С, что связано с увеличением размеров AgНЧ за счет уменьшения поверхностного фактора заполнения (Рисунки 3.4(к) и 3.6(м)). На рисунке 5.9(б) в области 425 – 450 нм наблюдаются слабовыраженные резонансы у образцов 1:5 и 1:6, которые отвечают за возбуждение квадрупольного ЛПР согласно численным расчетам (Рисунок 4.6 и 4.2).

5.3 Композитная структура на основе AgНЧ, внедренных в приповерхностный слой c-Si

Сперва были исследованы оптические свойства композитной структуры $\text{SiO}_2/\text{AgНЧ}/\text{c-Si}(100)$ в зависимости от времени отжига, а также исходной пластины c-Si (черная линия) и c-Si с островковой пленкой Ag (1:1) (серая линия) методом ИК-спектроскопии на пропускание (Рисунок 5.10). Известно, что c-Si прозрачен (пропускание $\sim 50\%$) в диапазоне длин волн > 1.2 мкм, в отличие от видимого спектрального диапазона, в котором из-за высокого коэффициента поглощения c-Si измерить спектры пропускания невозможно. В диапазоне от 1.6 до 2.5 мкм для образцов с внедренными AgНЧ в c-Si наблюдается минимальное пропускание ($< 7\%$) по сравнению со спектром c-Si, и его значение близко к значению островковой пленки Ag (1:1), несмотря на то, что это уже отдельно стоящие AgНЧ. Уменьшение пропускания композитных структур $\text{SiO}_2/\text{AgНЧ}/\text{c-Si}(100)$ с уменьшением длины волны, наблюдаемое в диапазоне длин волн 1.5–6 мкм, возможно, связано с рассеянием света на внедренных AgНЧ [115].

Основными особенностями ИК-спектра пропускания c-Si являются полоса в области ~ 9 мкм (1107 см^{-1}), обусловленная наличием межузельного атома кислорода в решетке кремния, и полоса в области ~ 16.5 мкм (607 см^{-1}), связанная с многофононными процессами поглощения в c-Si и обозначенная черными стрелками на рисунке 5.10 [148; 149]. В данном случае при отжиге кремниевой пластины с частицами серебра при $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ в парах воды образуется слой SiO_2 , поскольку: (i) согласно [150] отжиг c-Si в парах воды при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ приводит к образованию на ее поверхности однородного стехиометрического слоя SiO_2 ; (ii) в ИК-спектре пропускания SiO_2 будут наблюдаться колебательные полосы Si–O, такие как валентные колебания в области ~ 9.2 мкм ($\sim 1080\text{ см}^{-1}$), изгибные колебания Si–O в области

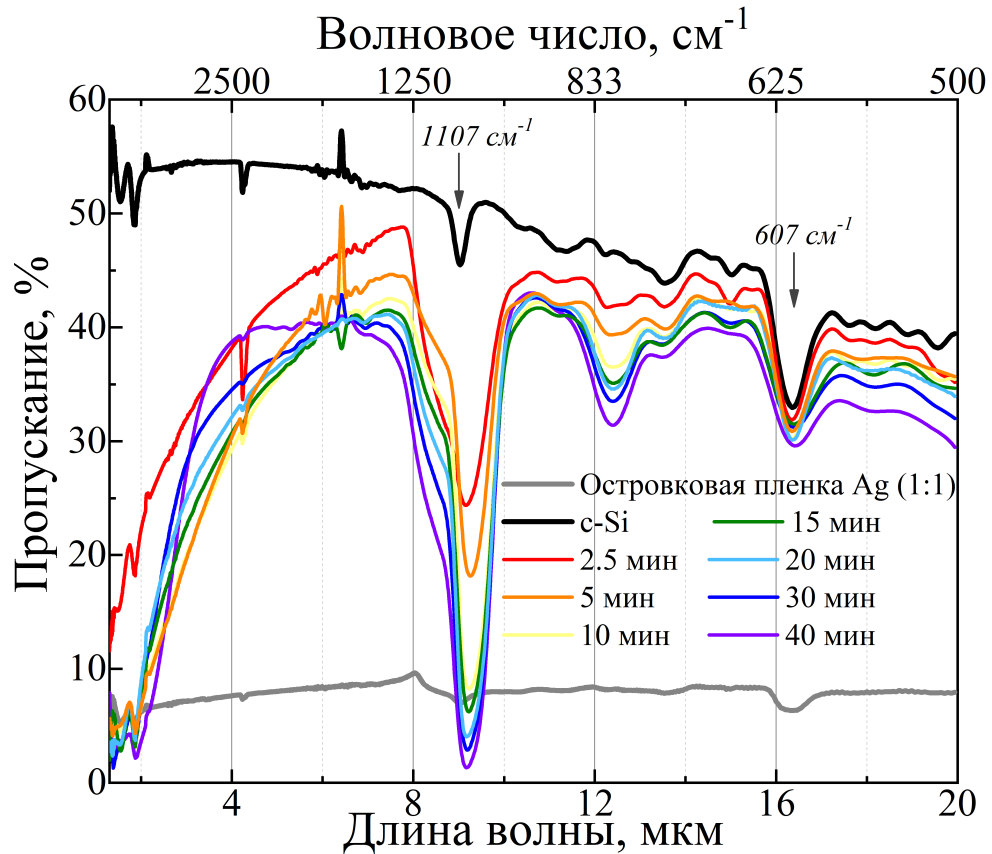


Рисунок 5.10 — Спектры пропускания структур $\text{SiO}_2/\text{AgНЧ}/\text{c-Si}(100)$, а также исходной $\text{c-Si}(100)$ пластины и островковой пленки $\text{Ag}(1:1)$ в зависимости от времени отжига. Результаты представлены в работе [115]

~ 12.5 мкм (~ 800 cm^{-1}) [149–151]. В ИК-спектрах пропускания структур $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{c-Si}(100)$ с увеличением времени отжига обнаружено увеличение глубины полос поглощения в области ~ 9.2 мкм (~ 1080 cm^{-1}) и ~ 12.5 мкм (~ 800 cm^{-1}), что свидетельствует об увеличении толщины слоя SiO_2 от 35 до 560 нм (согласно данным таблицы 3.1) [115].

На рисунке 5.11 представлены спектральные зависимости полного отражения от AgНЧ , внедренных в $\text{c-Si}(100)$ и покрытых слоем SiO_2 , после 5 и 30 мин отжига, а также 30 мин образец без слоя SiO_2 и исходная c-Si пластина. Спектр 30 мин образца со слоем SiO_2 (синяя линия) демонстрирует интерференционные пики SiO_2 . На всех спектрах проявляются обе критические точки кремния [140]. В области 318 нм обнаружен провал на всех исследуемых об-

разцах с серебром, который может быть связан с возбуждением «объемного» плазмонного резонанса [141].

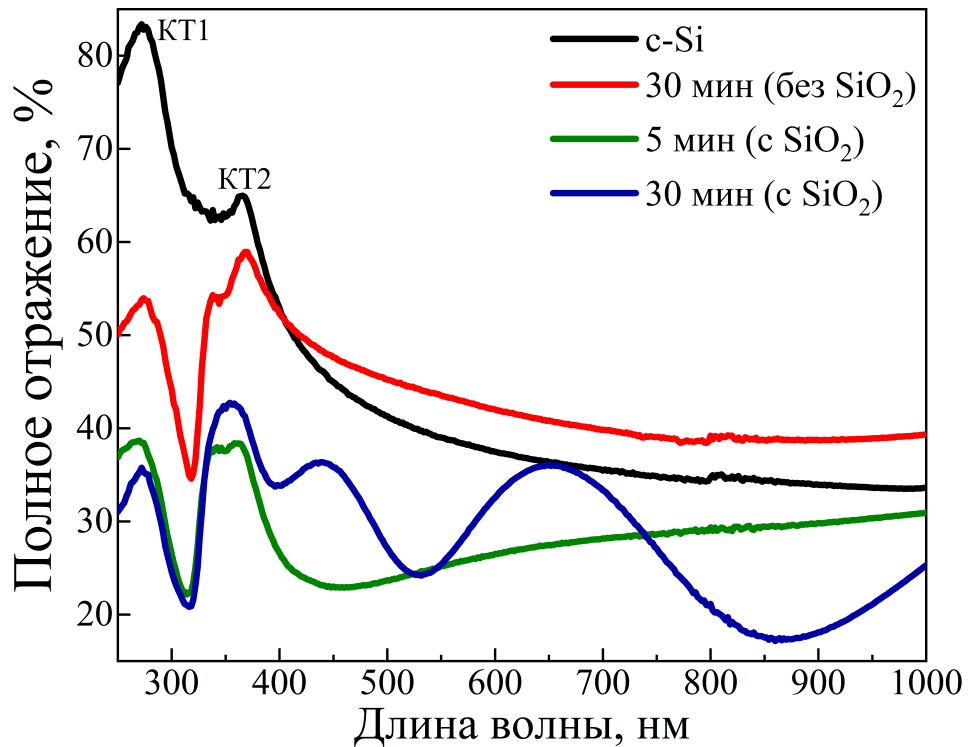


Рисунок 5.11 — Спектры полного отражения от композитных структур с AgНЧ, внедренными в c-Si(100), от SiO₂/AgНЧ/c-Si(100), а также от исходной c-Si пластины в зависимости от времени отжига. Результаты представлены в работе [115]

Рисунок 5.12(а) демонстрирует зависимость толщины d_{SiO_2} на исходной c-Si(100) и внедренных AgНЧ в c-Si (100) при фиксированном объемном соотношении исходного раствора AgNO₃:HF (1:1) в зависимости от времени термообработки (от 5 до 180 мин). При малых временах отжига d_{SiO_2} и, как следствие, скорости окисления для образцов с внедренными AgНЧ сильно отличаются от d_{SiO_2} на исходных пластинах c-Si без AgНЧ. Это связано с тем, что Ag играет роль катализатора и резко увеличивает скорость окисления кремния. На рисунке 5.12(б) продемонстрирована зависимость d_{SiO_2} от исходной кристаллографической ориентации c-Si и концентрации Ag в растворе AgNO₃:HF при отжиге в течение 180 мин. Отмечено, что на скорость образования SiO₂ влияет как исходная ориентация пластины c-Si, так и количество Ag. Чем больше

AgНЧ, тем больше d_{SiO_2} . При этом соотношение скоростей для разных кристаллографических направлений для образцов с AgНЧ соответствует соотношению скоростей окисления исходных пластин c-Si: $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle} \leq V_{\langle 111 \rangle}$, что согласуется с работой [82]. Также можно однозначно сделать вывод, что вклад AgНЧ в скорость окисления для c-Si (100) наибольший [115].

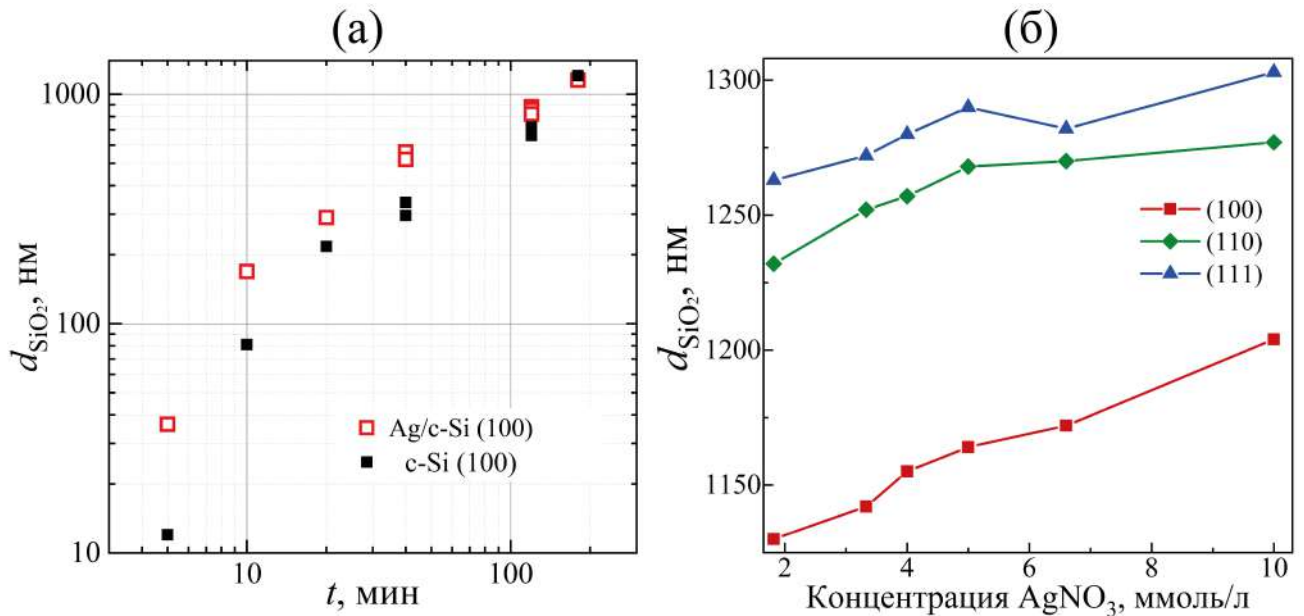


Рисунок 5.12 — Зависимости толщин слоев SiO₂ на: (а) исходной c-Si пластине (черные квадраты) и c-Si(100) с внедренными AgНЧ (1:1) (красные квадраты) в зависимости от времени отжига; (б) c-Si разной кристаллографической ориентации с внедренными AgНЧ в зависимости от концентрации AgNO₃ в исходном растворе для осаждения Ag. Результаты представлены в работе [115]

Далее были исследованы оптические характеристики композитных структур без слоя SiO₂, так как из рисунка 5.11 очевидно, что для образцов с d_{SiO_2} более 100 нм сложно однозначно определить влияние Ag на поведение спектра из-за интерференции в слое SiO₂. На рисунке 5.13 продемонстрированы спектры действительной и мнимой частей псевдодиелектрических функций структур с внедренными AgНЧ 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 рисунках 3.15 – 3.17.

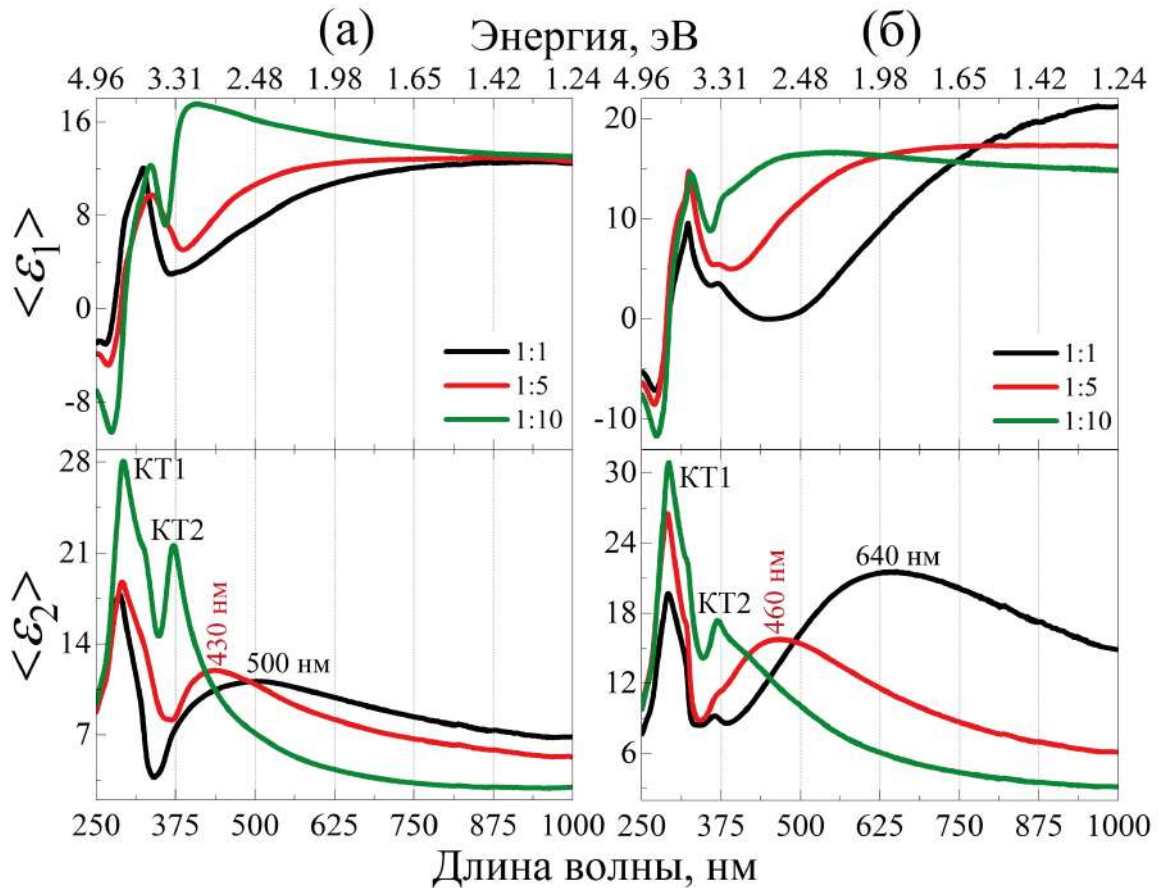


Рисунок 5.13 — Спектральные зависимости действительной $\langle \epsilon_1 \rangle$ и мнимой $\langle \epsilon_2 \rangle$ частей псевдодиэлектрической функции $\langle \epsilon \rangle$ AgНЧ, внедренных в с-Si: (а) (100) и (б) (111), полученные при различных объемных соотношениях раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ после 180 мин отжига. Угол падения света $\varphi = 70^\circ$. Результаты представлены в работе [115]

На рисунке 5.13 для всех представленных объемных соотношений исходного раствора отчетлива видна КТ1 (~ 290 нм (~ 4.27 эВ)) с-Si [140]. Для структур, изготовленных с использованием раствора с объемным соотношением 1:10 (зеленые линии), у которых поверхностный фактор заполнения $\text{Ag} < 10\%$, спектр близок к спектру с-Si, т.е. отчетливо проявляются только КТ кремния. С увеличением поверхностного фактора заполнения Ag (объемное соотношение используемого раствора 1:5 (красные линии)) пик, отвечающий за КТ2 (~ 366 нм (~ 3.4 эВ)) [140], пропадает. Наблюдаются ЛПР на длинах волн ~ 430 нм для с-Si(100) и ~ 460 нм для с-Si(111), которые могут быть связаны с проявлением октупольной моды (Рисунок 4.13). Для объемного соотношения

используемого раствора 1:1 (черные линии), где наибольший поверхностный фактор заполнения Ag, и размеры AgНЧ значительно больше, наблюдаются ЛПП для подложек c-Si(100) и (111) на длинах волн ~ 500 нм и ~ 640 нм соответственно. Стоит отметить, что при фиксированном объемном соотношении раствора, ЛПП смещены в более длинноволновую спектральную область для AgНЧ, внедренных в c-Si(111) из-за больших размеров, по сравнению с AgНЧ, внедренными в c-Si(100), что подтверждается численными расчетами с использованием формализма КНМ (Рисунок 4.13) [115].

Исследование образцов Ag/c-Si(100) и Ag/c-Si(111) (1:1) методом спектроскопии упругого рассеяния света в геометрии темного поля представлено на рисунке 5.14 вместе с соответствующими темнопольными изображениями во вставках. Для структуры Ag/c-Si(100) имеются пики в области ~ 460 нм и ~ 1090 нм для р-поляризованного света, а для s-поляризованного света в области ~ 800 нм. Для структуры Ag/c-Si(111) имеются пики в области ~ 530 , 810 и 1065 нм для р-поляризованного света, а для s-поляризованного света в области ~ 520 , 1000 нм. Темнопольные изображения демонстрируют, что образцы рассеивают преимущественно оранжевый и красный свет.

Так как AgНЧ, внедренные в c-Si(110), имеют анизотропную форму (Рисунок 3.12(в,г)), то для них отдельно рассматривалось поведение спектральной зависимости псевдодиелектрической функции, т.е. эллипсометрические измерения проводились 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 5.15(а)) параллельны плоскости падения света. Из рисунка 5.15(б,в) отчетливо прослеживается спектральная зависимость от взаимной ориентации AgНЧ и плоскости падения света.

Для структуры с аспектным отношением $a/b = 10$ (Рисунок 5.15(б)) в спектрах $\langle \epsilon_2 \rangle$ присутствует пик, отвечающий за КТ1 c-Si, для всех ориентаций

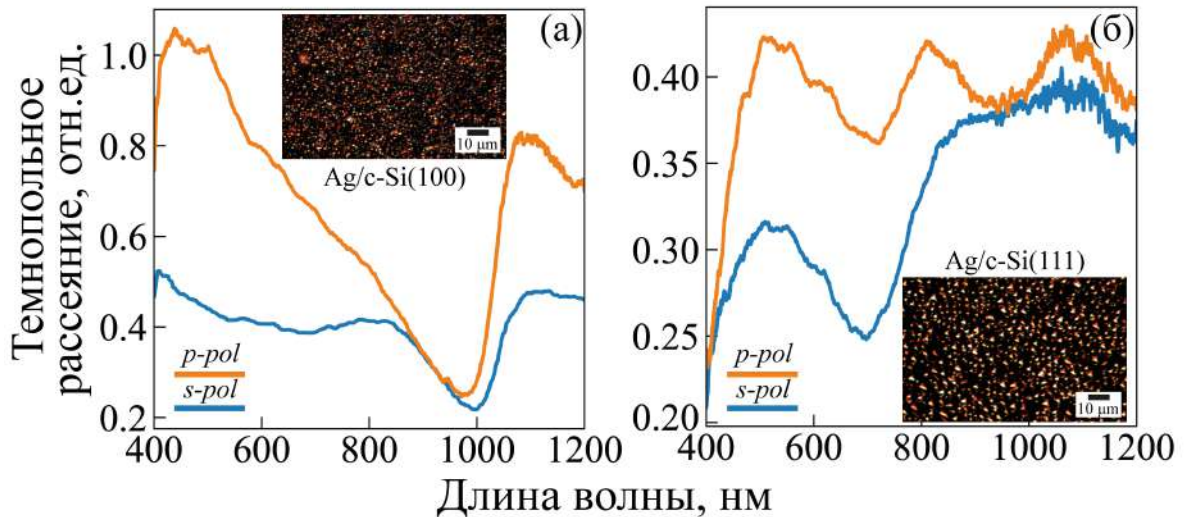


Рисунок 5.14 — Спектры рассеяния в темном поле AgНЧ (1:1), внедренных в c-Si с кристаллографическими ориентациями: (а) (100) и (б) (111), полученные после отжига в течение 3 ч. Во вставках показаны соответствующие темнопольные изображения образцов. Угол падения света $\varphi = 68^\circ$. Результаты представлены в работе [116]

образца относительно плоскости падения света. При ориентации $\theta = 90^\circ$ (красная линия) имеется небольшой пик в области 321 нм, связанный с возбуждением «объемного» плазмонного резонанса. В длинноволновой области отмечаются пики ЛПР для всех ориентаций образца. При вращении образца с $\theta = 90^\circ$ до $\theta = 0^\circ$ смещение пика ЛПР равно $\Delta\lambda \sim 98$ нм. Для структуры с аспектным отношением $a/b = 3$ (Рисунок 5.15(в)) схожая ситуация в коротковолновой области. Пики ЛПР смещены в более длинноволновую спектральную область. Для взаимно ортогональных направлений осей внедренной AgНЧ в c-Si(110) $\Delta\lambda \sim 118$ нм. Таким образом, методом СЭ можно исследовать анизотропное поведение оптических характеристик анизотропных по форме структур. Поворот подложки относительно плоскости падения света приводит к сдвигу положения ЛПР ~ 100 нм в таких структурах.

Для аспектных отношений $a/b = 3$ и $a/b = 10$ было также рассмотрено отражение р-поляризованного света при ориентации образцов относительно плоскости падения света $\theta = 0^\circ$. На рисунке 5.16 наблюдаются пики в обла-

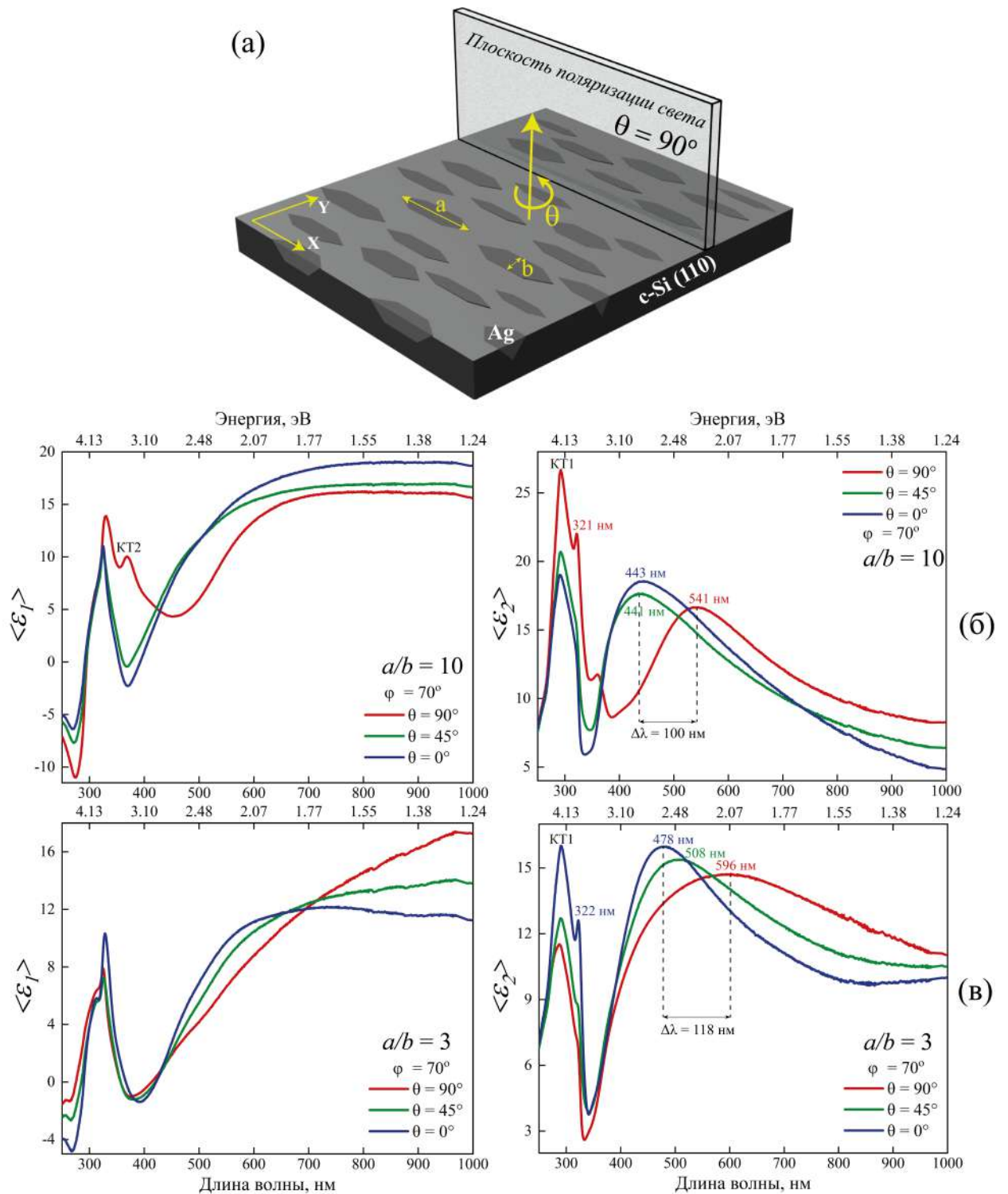


Рисунок 5.15 — (а) Схематичная иллюстрация взаимного расположения образца и плоскости падения света при $\theta = 90^\circ$. Спектральные зависимости действительной $\langle \epsilon_1 \rangle$ и мнимой $\langle \epsilon_2 \rangle$ частей псевдодиелектрической функции $\langle \epsilon \rangle$ AgНЧ, внедренных в c-Si(110), где (б) $a/b = 10$ и (в) $a/b = 3$, синие, зеленые и красные линии — ориентации образца относительно плоскости падения света.

Угол падения света $\varphi = 70^\circ$ [152]

сти ~ 530 нм и ~ 450 нм для аспектных отношений 3 и 10 соответственно, что согласуется с данными по размерам коротких сторон b (Рисунок 3.11(б,г)). Так, для больших средних размеров b пик сдвигается в более длинноволновую спектральную область.

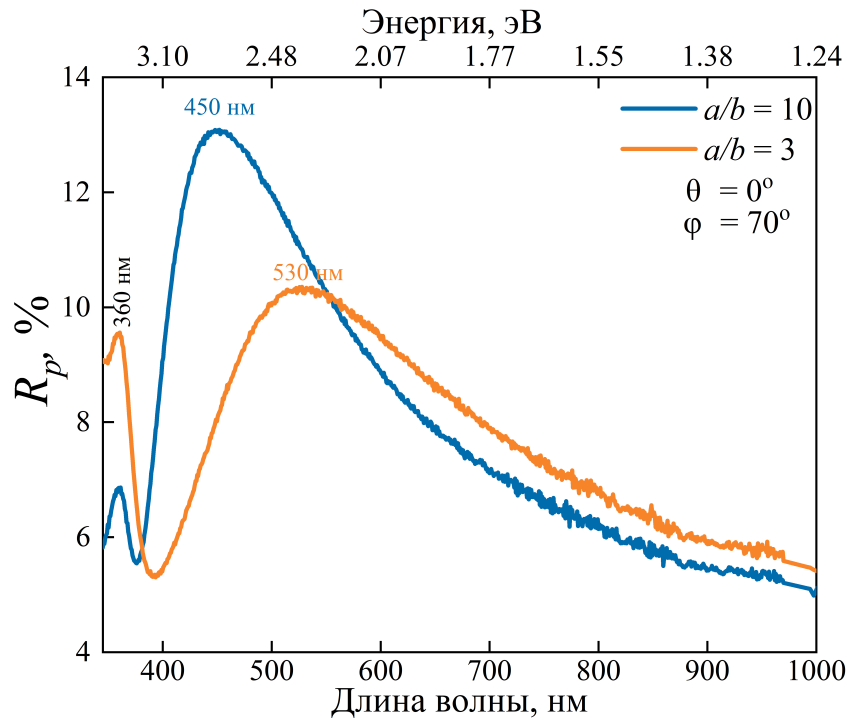


Рисунок 5.16 — Отражение (R_p) р-поляризованного света от AgНЧ, внедренных в c-Si(110), с аспектным отношением $a/b = 3$ (голубая линия) и $a/b = 10$ (оранжевая линия). Ориентация образцов относительно плоскости падения света $\theta = 0^\circ$. Угол падения света $\varphi = 70^\circ$. Результаты представлены в работе [119]

Оптические свойства внедренных AgНЧ в зависимости от аспектного отношения a/b (2; 3; 4; 6; 8 и 10) были исследованы с помощью оптической спектроскопии рассеяния в темном поле. На рисунке 5.17 во вставках изображены темнопольные изображения, которые демонстрируют, что внедренные AgНЧ различного a/b рассеивают желтый, оранжевый и красный свет. Этот многоцветный вид предполагает наличие оптических резонансов, зависящих от размера и, как следствие, аспектного отношения, — особенности плазмонных наноструктур [38]. Поскольку темнопольные изображения сняты для р-поляризации, когда плоскость поляризации света параллельна короткой стороне b , то структуры с меньшими a/b (2; 3 и 4), имеющие большие размеры b

(Рисунок 3.11(б,г)), рассеивают преимущественно красный свет, т.е. в длинноволновой спектральной области, по сравнению со структурами с большими a/b (6; 8 и 10), которые имеют меньшие размеры b и рассеивают преимущественно желто-оранжевый свет, т.е. более короткие длины волн.

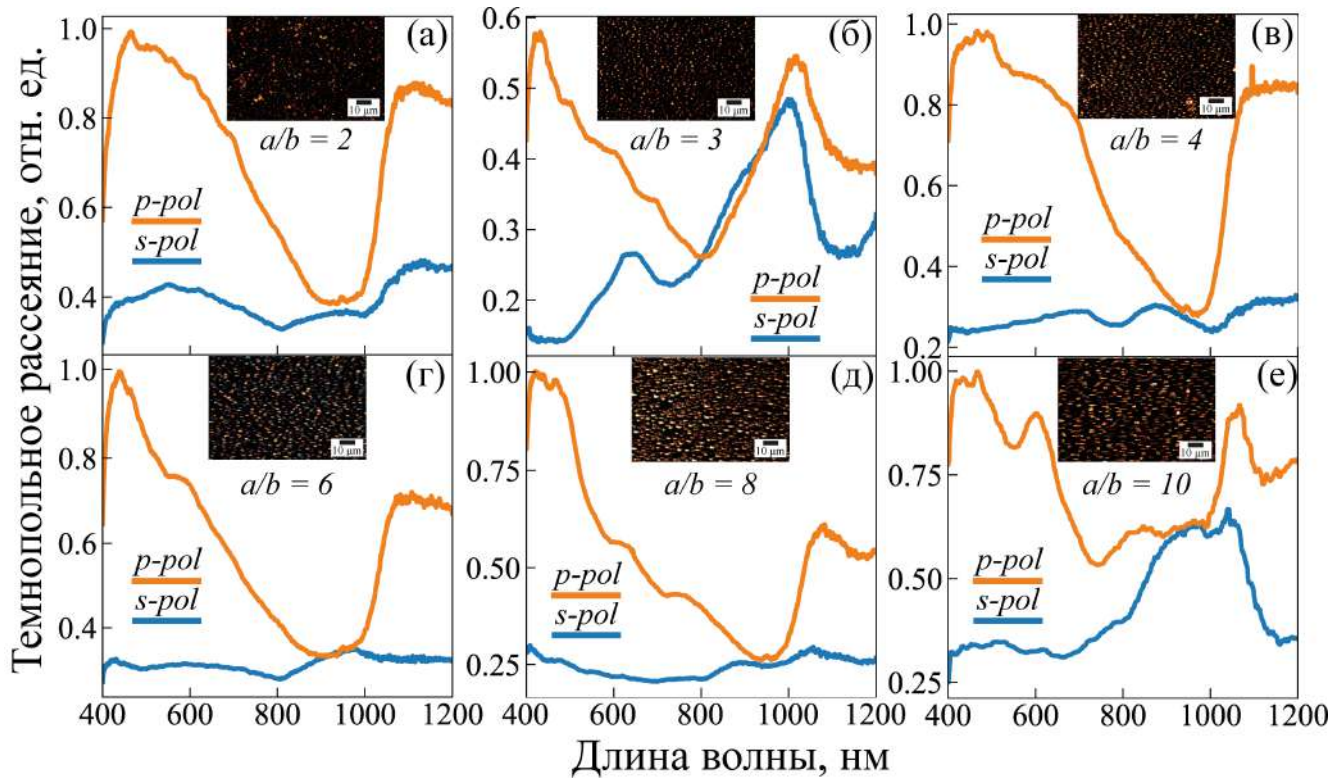


Рисунок 5.17 — Спектры рассеяния в темном поле от AgНЧ, внедренных в c -Si(110), с аспектными отношениями a/b : (а) 2, (б) 3, (б) 4, (б) 6, (б) 8, (б) 10, плоскость поляризации света параллельна короткой стороне b AgНЧ. Во вставках показаны соответствующие темнопольные изображения образцов.

Угол падения света $\varphi = 68^\circ$. Результаты представлены в работе [119]

Также на рисунке 5.17 представлены спектры рассеяния с поляризационным разрешением для количественной оценки оптического отклика внедренных AgНЧ в зависимости от a/b . Так, все образцы демонстрируют сильно зависящее от поляризации рассеяние. Интенсивность р-поляризованного рассеянного света сильно превышает интенсивность s-поляризации. Для р-поляризованного освещения образец с аспектным отношением $a/b = 2$ (Рисунок 5.17(а)) проявляет широкий пик от 400 до 800 нм и в области 1100 нм; образец $a/b = 3$ (Рисунок 5.17(б)) имеет интенсивный резонанс с максимумом в области 450 нм

и последующей менее интенсивной гребенкой пиков вплоть до 700 нм, а также интенсивный пик в области 1000 нм; образец $a/b = 4$ (Рисунок 5.17(в)) имеет в коротковолновой спектральной области широкий расщепленный пик с максимумами на 500 и 650 нм, а также на 1100 нм; образец $a/b = 6$ (Рисунок 5.17(г)) имеет расщепленный пик с максимумами в областях 450 и 600 нм, а также в области 1100 нм; образец $a/b = 8$ (Рисунок 5.17(д)) имеет интенсивный пик в области 450 нм и последующую менее интенсивную гребенку пиков до 800 нм, а также менее интенсивный пик в области 1100 нм; образец $a/b = 10$ (Рисунок 5.17(е)) демонстрирует довольно узкие и интенсивные пики в областях 450, 600 и 1050 нм. Образцы с аспектными отношениями $a/b = 3$ и 10 имеют наиболее интенсивную s-поляризованную составляющую рассеянного света по сравнению с другими образцами. Так, для $a/b = 3$ (Рисунок 5.17(б)) проявляется два выраженных пика в области 650 и 1000 нм, а для $a/b = 10$ (Рисунок 5.17(е)) широкий пик в области 950 нм.

5.4 Выводы к Главе 5

Проанализированы оптические свойства композитных структур на основе монокристаллического кремния и серебра различной модификации.

(I) Островковые пленки серебра. Исследование методом спектральной эллипсометрии выявило наличие пика при 3.9 эВ, характерного для «объемного» плазмонного резонанса Ag, а также зависимость положения ЛПР от толщины пленки и поверхностного фактора заполнения в широком спектральном диапазоне от 500 до 800 нм. Наблюдаемый ЛПР оказался чувствительным к изменениям концентрации Ag в исходном растворе для осаждения.

(II) Массив полусферических наночастиц серебра. Определены положения ЛПР в длинноволновой спектральной области методами спектральной эллипсометрии и фотометрии в зависимости от среднего размера наночастиц серебра. Полученные результаты имеют отличную сходимость с численными результата-

ми. Методом фотометрии при наклонных углах падения поляризованного света было обнаружено расщепление дипольной моды ЛПР для вытянутых полусфер, что позволяет качественно анализировать форму наночастиц.

(III) Массив наночастиц серебра контролируемой формы, внедренных в монокристаллический кремний (100), (110) и (111). Выявлены положения ЛПР методами спектральной эллипсометрии, фотометрии и спектроскопии упругого рассеяния света в геометрии темного поля в зависимости от формы и размера внедренных наночастиц серебра в широком спектральном диапазоне. Для наночастиц серебра с сильной анизотропией формы, внедренных в кремний с кристаллографической ориентацией (110), было проведено дополнительное исследование в зависимости от взаимного расположения плоскости падения света и ориентации образца. Так, азимутальный поворот от 0 до 90° приводит к сдвигу положения ЛПР ~ 100 нм.

Таким образом, полученные результаты позволяют разрабатывать оптимизированные композитные структуры с заданным спектральным положением ЛПР для приложений в оптике, фотонике и сенсорах.

Результаты Главы 5 опубликованы в статьях [А1–А9] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [Т1–Т14], перечисленных во Введении.

Глава 6. Функциональные свойства структур в качестве ГКР подложек

Как было показано в Разделе 1.4, плазмонные композитные структуры активно применяются в области гигантского комбинационного рассеяния света для обнаружения сверхмалого количества вещества (аналита). В настоящей работе исследуемые композитные структуры были протестированы в качестве ГКР-подложек.

6.1 Композитная структура на основе островковой пленки Ag на c-Si поверхности

Сперва было проведено исследование методом КРС исходной c-Si подложки и островковой пленки Ag (1:1) на c-Si для определения характерных пиков колебаний кристаллических решеток, чтобы исключить их в дальнейшем при исследовании «отпечатков пальцев» аналита. Так, на рисунке 6.1 отчетливо видны интенсивная линия в области 520 см^{-1} и менее интенсивная линия в области $940 - 980 \text{ см}^{-1}$ (черная линия), соответствующие рассеянию на оптических фононах первого и второго порядка кристаллической решетки c-Si [153] соответственно. Полоса при 240 см^{-1} , образца 1:1 (красная линия), обусловлена валентными колебаниями связей Ag-N [154].

В качестве аналита был выбран водный раствор бриллиантового зеленого (БЗ) с концентрациями от 1 мкмоль/л до 10 нмоль/л для исследования ГКР. На рисунке 6.2 представлены средние значения спектров ГКР аналита с концентрацией 1 мкмоль/л, 0.1 мкмоль/л и 10 нмоль/л на исследуемых образцах. Положения наблюдаемых молекулярных колебаний БЗ указаны непосредственно рядом с пиками стрелками. В таблице 6.1 представлены описания основных молекулярных колебаний порошка БЗ [155; 156]. Для некоторых пиков наблюда-

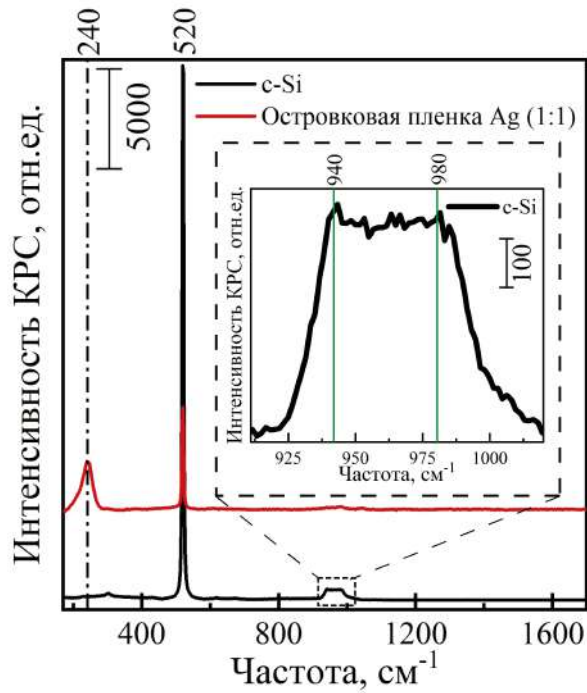


Рисунок 6.1 — Спектры КРС исходной c-Si (100) пластины (черная линия) и островковой пленки Ag на c-Si (1:1) (красная линия). Во вставке представлено увеличение области спектра КРС c-Si пластины. Результаты представлены в работе [110]

ются сдвиги по сравнению с обычными пиками КРС порошка. Это объясняется ослаблением прочности связи в некоторых модах БЗ, связанных с поверхностью серебра (химическим поглощением), по сравнению с отдельной молекулой [156]. Стоит также отметить, что концентрация 10 нмоль/л является пределом обнаружения (англ. Limit of Detection (LOD)) для исследуемых островковых пленок Ag на c-Si подложке.

Коэффициент усиления ($KУ$) рассчитывался по среднему значению наиболее выраженного пика при 1619 см^{-1} с использованием уравнения [157]:

$$KУ = \frac{I_s}{C_s} \cdot \frac{C_0}{I_0}, \quad (6.1)$$

где I_s и I_0 — интенсивности пика аналита на исследуемых структурах с Ag и исходной c-Si подложке соответственно; C_s , C_0 — концентрации аналита на исследуемых структурах с Ag и исходной c-Si подложке соответственно. Значения C_0 и I_0 на c-Si подложке равны 1 ммоль/л и 10 отн.ед. соответственно.

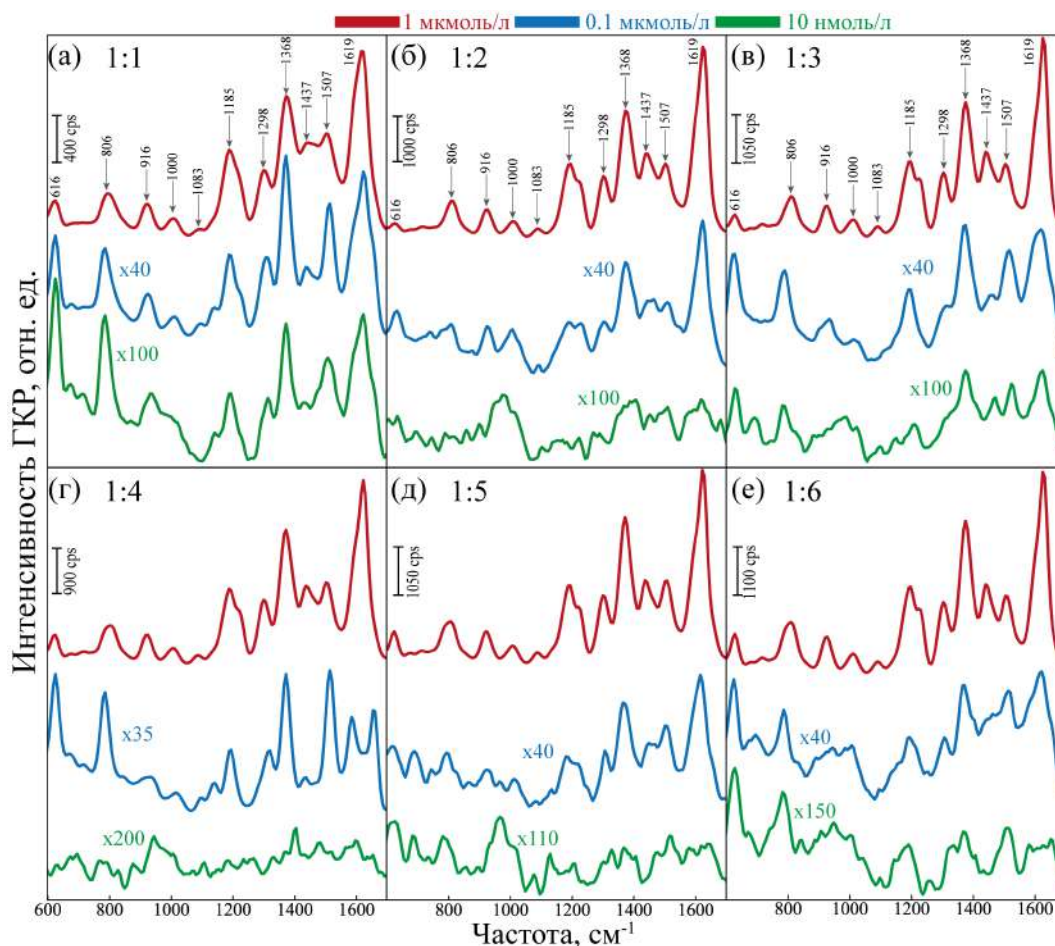


Рисунок 6.2 — Средние значения спектров ГКР аналита БЗ с концентрацией 1 мкмоль/л (красная линия), 0.1 мкмоль/л (синяя линия), 10 нмоль/л (зеленая линия) на островковых пленках Ag: (а) 1:1, (б) 1:2, (в) 1:3, (г) 1:4, (д) 1:5 и (е) 1:6. Частоты молекулярных колебаний указаны рядом с пиками стрелками

Средние значения I_s образцов 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 1:6 равны 1400, 3800, 4200, 3150, 4100 и 4300 отн.ед. при концентрации аналита $C_s = 1$ мкмоль/л. Таким образом, $KУ$ составили 1.4×10^5 , 3.8×10^5 , 4.2×10^5 , 3.2×10^5 , 4.1×10^5 и 4.3×10^5 для исследуемых образцов 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 1:6 соответственно. Наилучший сигнал зарегистрирован от образца 1:6, что, возможно, связано с большей концентрацией «горячих точек» в зазорах между AgНЧ, поскольку их намного больше, сравнивая с образцом 1:1 (Рисунок 3.1(а)).

Одним из важнейших параметров ГКР подложек является пространственная однородность сигнала, поэтому важно продемонстрировать распределение интенсивности сигнала ГКР по площади исследуемого образца.

Таблица 6.1 — Основные молекулярные колебания порошка бриллиантового зеленого (БЗ) с наблюдаемыми частотами

Частота, см ⁻¹	Колебание (мода) [155; 156]
1617	C=C валентное в кольце
1595	C-C валентное в кольце
1491	C-C валентное в кольце
1453	C-C валентное в кольце + C-H деформационное в кольце
1426	N-фенил валентное + деформационное в кольце
1362	N-фенил валентное в кольце
1291	C-C валентное в кольце
1220	C-H внеплоскостное деформационное
1182	C-H плоскостное деформационное
1162	C-H деформационное в плоскости кольца
1073	C-H деформационное в плоскости CH ₃
1007	C-H деформационное в плоскости кольца
905	C-H деформационное в плоскости кольца
815	C-H деформационное вне плоскости кольца

На рисунке 6.3 изображены 2D-карты интенсивности сигнала ГКР на пике 1619 см⁻¹, измеренные по площади 5 × 5 мкм с интервалом 1 мкм образцов с БЗ (1 мкмоль/л). Откуда видно, что сигнал на всех исследуемых образцах относительно равномерный, что связано с высоким поверхностным фактором заполнения серебра ($f > 50\%$) (Рисунок 3.1(б)). Также были определены относительные стандартные отклонения (англ. Relative Standard Deviation (RSD)) интенсивностей сигнала ГКР, значения которых вставлены на рисунке 6.3 белым цветом. Таким образом, наилучшую пространственную однородность сигнала от анализа демонстрирует образец 1:5 с RSD = 19 %.

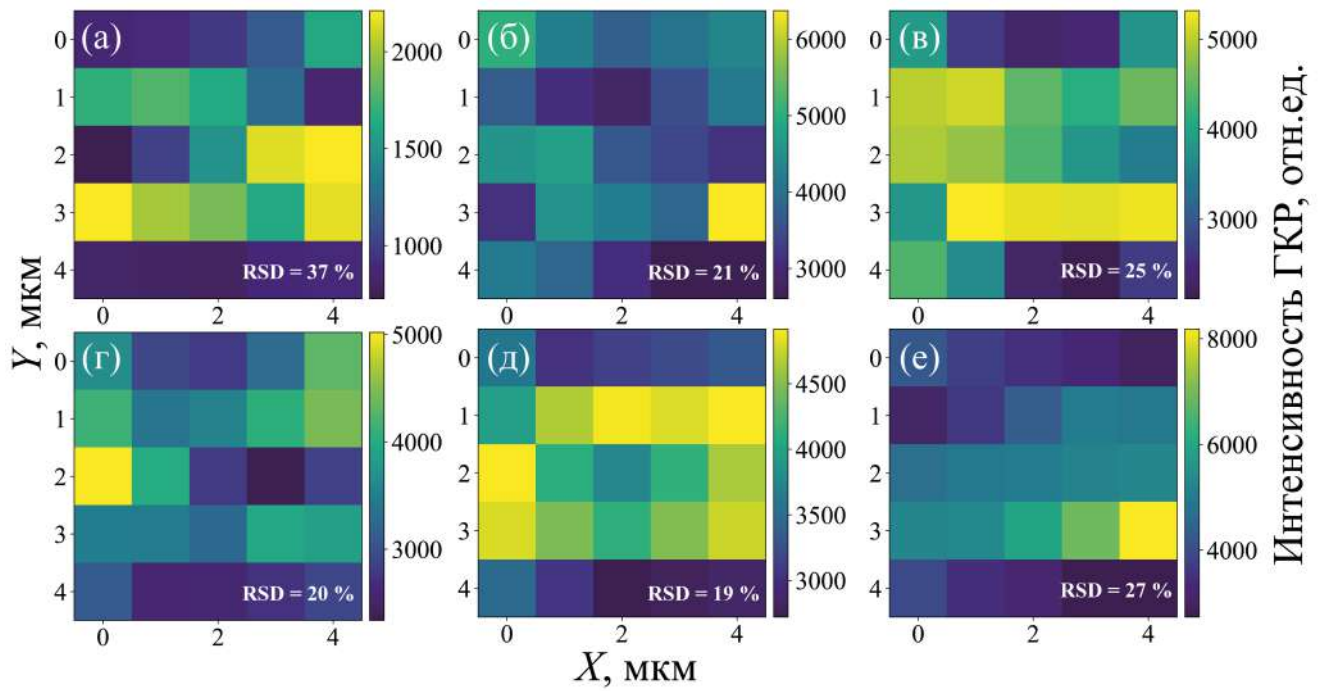


Рисунок 6.3 — 2D-карты интенсивности сигнала ГКР на пике 1619 см^{-1} , измеренные по площади $5 \times 5\text{ мкм}$ с шагом 1 мкм образцов (а) 1:1, (б) 1:2, (в) 1:3, (г) 1:4, (д) 1:5 и (е) 1:6 с концентрацией БЗ равной 1 мкмоль/л , с соответствующими RSD сигнала ГКР

6.2 Композитная структура на основе массива полусферических AgHЧ на s-Si поверхности

Для данных структур специально были выбраны аналиты с разными полосами поглощений, чтобы исследовать зависимость усиления КРС от спектральных положений ЛПР, пиков поглощения красителей и длины волны возбуждающего лазера. Так, полосы поглощения бриллиантового зеленого (БЗ), кристаллического фиолетового (КФ) и метилового красного (МК) лежат в области $\sim 625\text{ нм}$ [158], 590 нм [159] и 432 нм [158] соответственно. Сперва был исследован КФ с концентрациями от 0.1 ммоль/л до 0.1 мкмоль/л . На рисунке 6.4(а) продемонстрирован спектр КРС порошка КФ на стеклянной подложке, по которому были определены все характерные пики молекулярных колебаний, отмеченные пунктирной вертикальной линией, характеристика которых представлена в таблице 6.2 [160; 161]. Рисунок 6.4(б-д) демонстрирует средние

значения спектров ГКР, измеренных по площади 60 мкм × 80 мкм с интервалом 5 мкм (всего 221 спектр) высохшей капли КФ на полусферических AgНЧ. Следует отметить, что все пики аналита отчетливо видны на всех полусферических AgНЧ даже при довольно низкой концентрации аналита равной 0.1 мкмоль/л.

Таблица 6.2 — Основные молекулярные колебания порошка кристаллического фиолетового (КФ) с наблюдаемыми частотами

Частота, см ⁻¹	Колебание (мода) [160; 161]
1620	C=C валентное в кольце
1586	C-C валентное в кольце
1536	C-N валентное в кольце + деформационное симметричное CH ₃
1480	деформационное асимметричное CH ₃
1444	деформационное асимметричное CH ₃
1372	C-C _{center} -C асимметричное валентное + C-H деформационное
1300	C-C _{center} -C асимметричное валентное + C-H деформационное
1178	C-H плоскостное деформационное
994	C-C-C деформационное
941	C-N валентное
914	C-C _{center} деформационное
807	C-H внеплоскостное деформационное
762	C-C _{center} -C валентное симметричное + C-N валентное
730	C-N валентное
526	C-N-C деформационное
440	C-N-C деформационное
422	C-C _{center} -C деформационное
337	C-N-C внеплоскостное деформационное
227	C-N-C внеплоскостное деформационное
209	CH ₃ вращение

На рисунке 6.5 представлены все спектры, измеренные по площади 60 мкм × 80 мкм с интервалом 5 мкм. Были определены RSD интенсивностей ГКР на самом интенсивном пике 1618 см⁻¹ для всех исследуемых образцов и концентраций аналита, значения которых показаны на рисунке 6.5. Таким

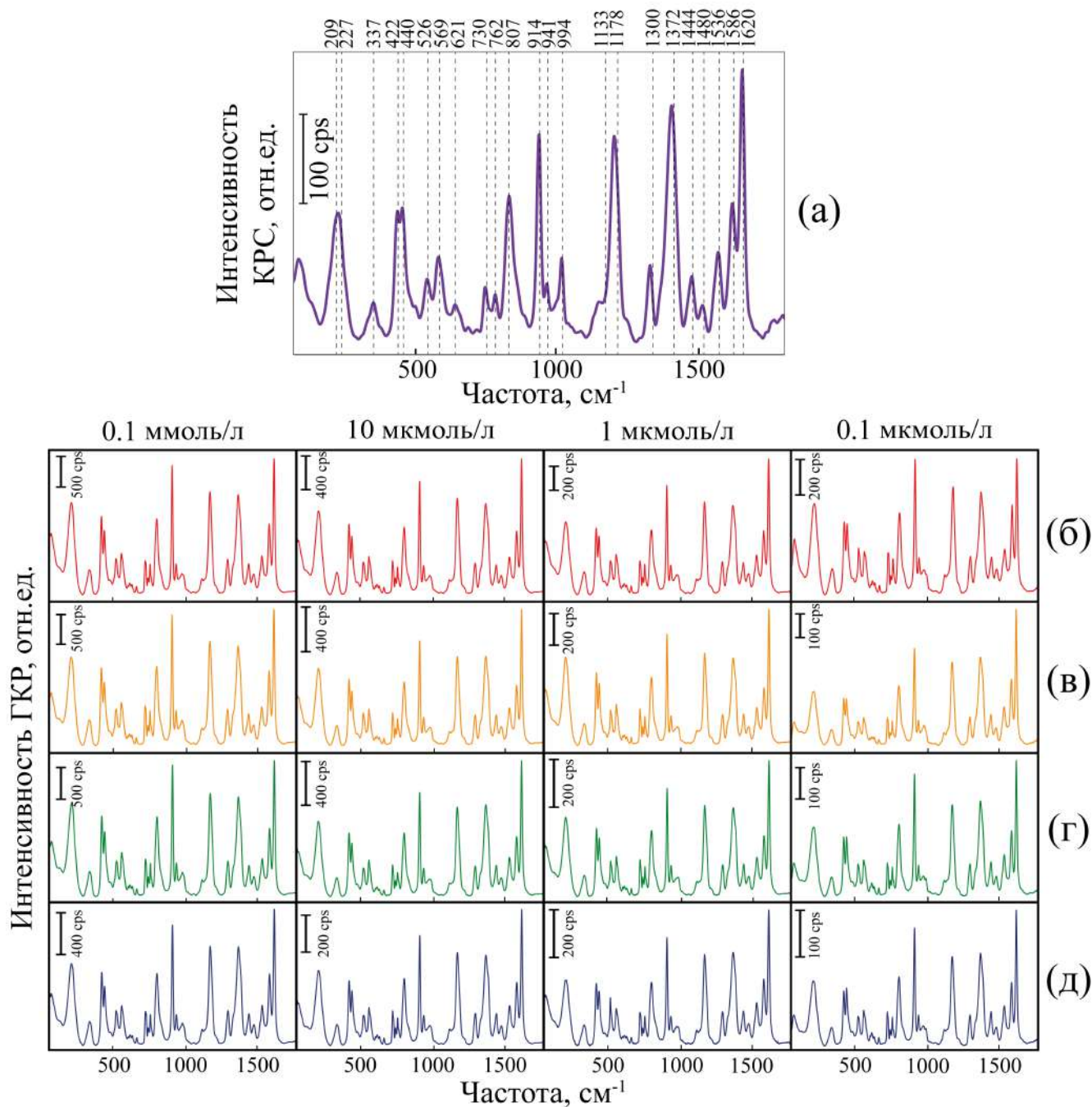


Рисунок 6.4 — (а) Спектр КРС порошка КФ на стеклянной подложке. Спектры ГКР аналита на полусферических AgНЧ (350 °С): (б) 1:1 (красные линии), (в) 1:4 (оранжевые линии), (г) 1:6 (зеленые линии), (д) 1:8 (синие линии), где столбцы демонстрируют концентрацию водного раствора КФ от 0.1 ммоль/л до 0.1 мкмоль/л. Результаты представлены в работе [114]

образом, в среднем наилучшие отклики однородности сигнала от аналита были получены для образцов 1:6 и 1:8, что связано с большим поверхностным фактором заполнения Ag на с-Si подложке (Рисунки 3.4(к)). Для образца 1:1 с

концентрацией аналита 0.1 мкмоль/л и 1:4 с концентрациями 10 и 0.1 мкмоль/л наблюдаются выбросы с интенсивностью, превышающей интенсивность сигнала по всей измеряемой площади в два раза, что искажает общую картину. Это может быть связано с попаданием пятна лазера на край высохшей капли. Известно, что самопроизвольное высыхание некоторых капель жидкости на твердых поверхностях образует узор — «кофейное кольцо», где концентрация аналита наибольшая [162].

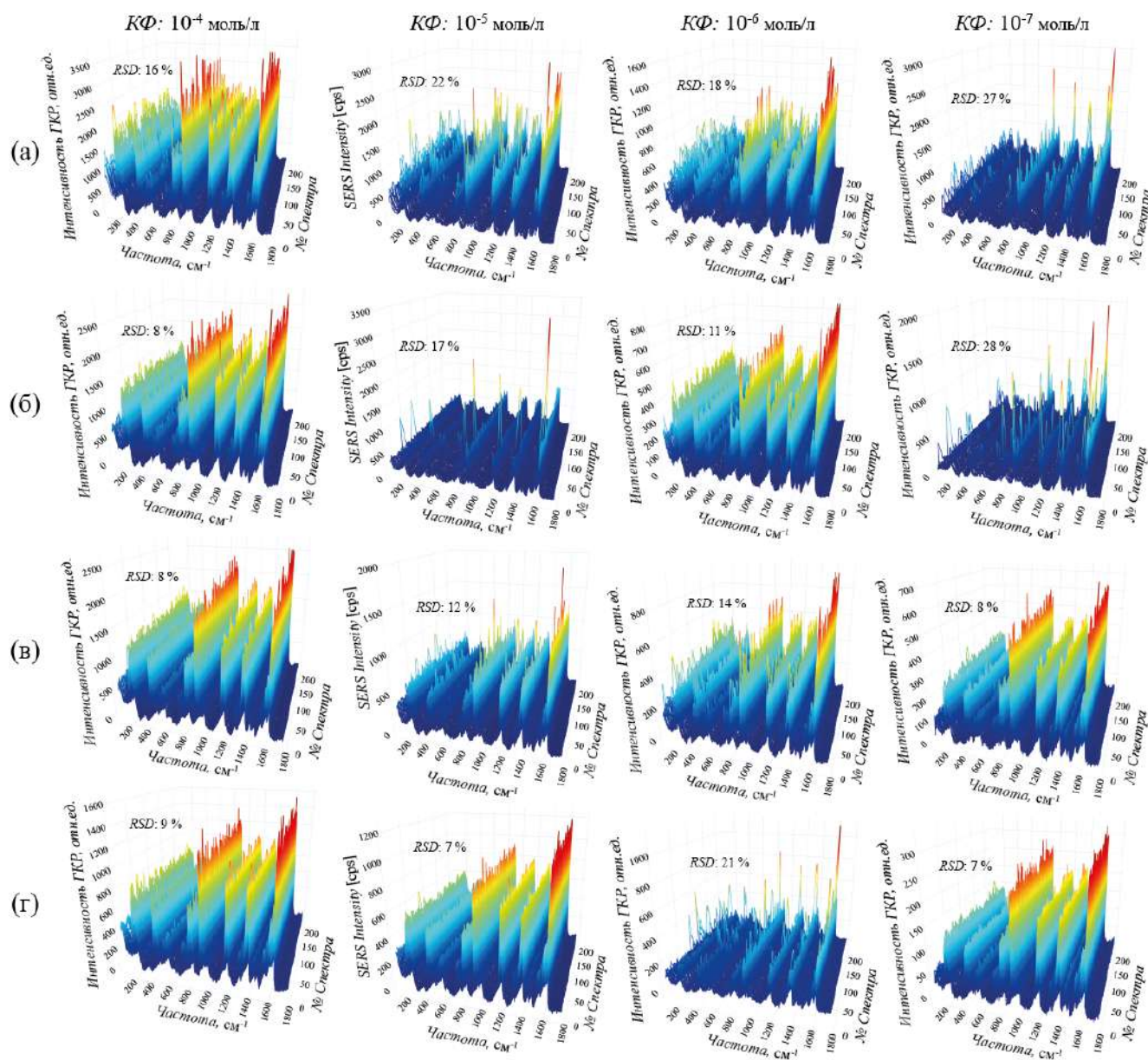


Рисунок 6.5 — 3D-спектры ГКР, измеренные по площади 60×80 мкм, образцов (а) 1:1, (б) 1:4, (в) 1:6, (г) 1:8 с раствором КФ от 0.1 ммоль/л до 0.1 мкмоль/л.

Результаты представлены в работе [114]

KU рассчитывался по средним значениям наиболее выраженного пика при 1618 см^{-1} с использованием аналитического уравнения (6.1). Значения C_0 и I_0 на исходной $c\text{-Si}$ подложке равны 1 ммоль/л и 12 отн.ед. соответственно. Средние значения I_s образцов 1:1, 1:4, 1:6 и 1:8 равны 746 , 595 , 541 и 273 отн.ед. при концентрации аналита $C_s = 0.1\text{ мкмоль/л}$. Таким образом, KU составили 6.2×10^5 , 5×10^5 , 4.5×10^5 и 2.3×10^5 для исследуемых образцов с полусферическими AgНЧ 1:1, 1:4, 1:6 и 1:8 соответственно.

Рисунок 6.6 демонстрирует интенсивность сигнала ГКР, измеренных по площади $60\text{ мкм} \times 80\text{ мкм}$ от исследуемых образцов на самом интенсивном пике 1618 см^{-1} в зависимости от концентрации водного раствора КФ со стандартными отклонениями, показанными столбиками погрешностей, и кружками, обозначающими средние значения.

Для образца 1:1 стандартное отклонение сигнала ГКР значительно выше по сравнению с другими образцами, что связано с суммарным сигналом, полученным как от больших межчастичных расстояний, которые также включают молекулы аналита, так и от сигнала аналита непосредственно на AgНЧ . Для образца 1:1 число пар, когда маленькая AgНЧ расположена рядом с большой, меньше, чем для образцов 1:4, 1:6, 1:8. Из-за возможности возникновения «горячих точек» между AgНЧ в таких парах сигнал ГКР от аналита увеличивается. Для образца 1:1 ЛПР находится в ИК-диапазоне не только из-за большого размера AgНЧ , но и из-за малого количества «горячих точек», которых недостаточно для возбуждения ЛПР в видимом спектральном диапазоне. Для образцов 1:6 и 1:8 стандартное отклонение сигнала ГКР меньше (сигнал равномерен по всей площади образцов), что свидетельствует о равновероятном присутствии аналита на плазмонных AgНЧ [114].

Исследование ГКР были также выполнены на массивах полусферических AgНЧ на $c\text{-Si}$ подложках, полученных после термообработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$, с аналитами БЗ, МК и гемоглобином из бычьей крови (БГ). На рисунке 6.7 проде-

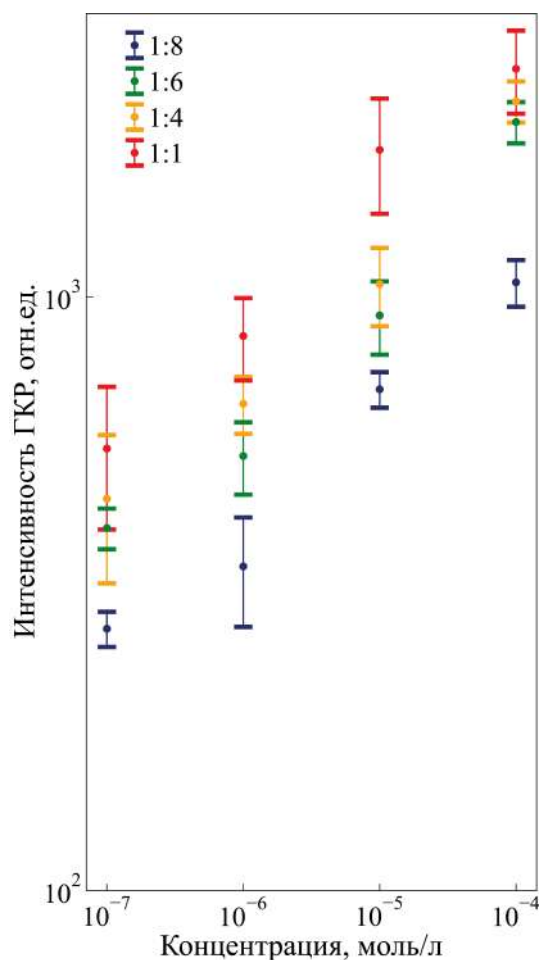


Рисунок 6.6 — Средние значения интенсивностей (круги) сигнала ГКР в зависимости от концентрации КФ (от 0.1 ммоль/л до 0.1 мкмоль/л) со стандартными отклонениями — планками погрешностей, где образцы 1:1 — красные линии, 1:4 — оранжевые линии, 1:6 — зеленые линии, 1:8 — синие линии. Результаты представлены в работе [114]

монстрированы средние значения спектров ГКР для всех образцов с растворами БЗ (10 нмоль/л и 1 нмоль/л), МК (100 нмоль/л и 10 нмоль/л) и БГ (1 ммоль/л). Частоты молекулярных колебаний указаны непосредственно рядом с пиками. Для БЗ и МК основные моды расписаны в таблицах 6.1 и 6.3. Спектры ГКР образцов 1:2, 1:3, 1:5 и 1:6 с БГ демонстрируют два характерных пика при 1585 и 1635 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям группы гема [163; 164]. Стоит отметить, что все образцы с БГ имеют пик при 940–980 см⁻¹, соответствующий рассеянию на оптических фонах второго порядка кристаллической решетки c-Si (Рисунок 6.1).

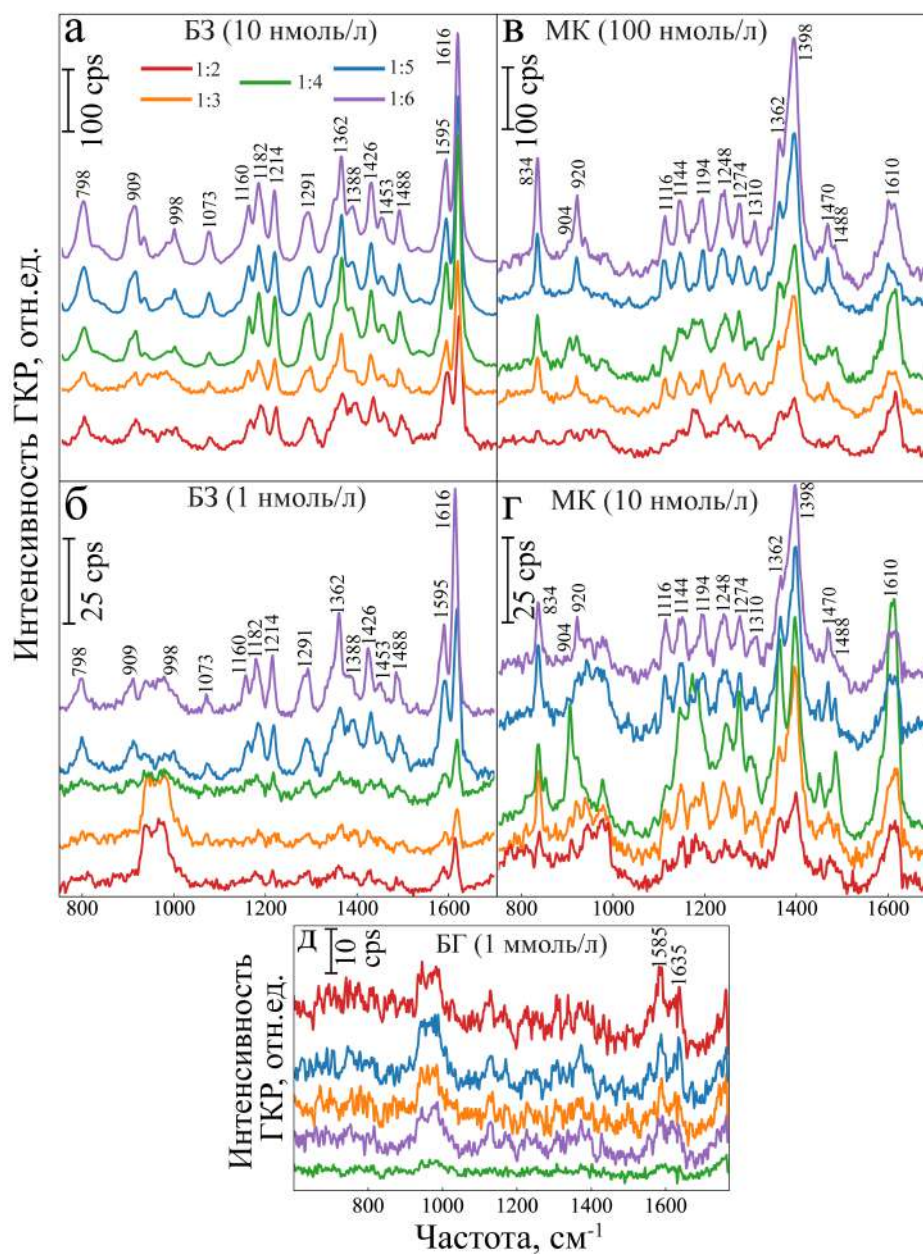


Рисунок 6.7 — Средние значения спектров ГКР образцов с растворами БЗ (а) 10 нмоль/л, (б) 1 нмоль/л и МК (в) 100 нмоль/л, (г) 10 нмоль/л, а также БГ (д) 1 ммоль/л, где красная линия — 1:2, оранжевая линия — 1:3, зеленая линия — 1:4, синяя линия — 1:5, фиолетовая линия — 1:6. Частоты молекулярных колебаний указаны рядом с пиками. Результаты представлены в работе [117]

Как видно из рисунка 6.7(а-г), образцы полусферы 1:5 и 1:6 имеют наибольший отклик от БЗ и МК; образцы 1:2 и 1:3 демонстрируют более низкую интенсивность сигнала ГКР, что связано с большими межчастичными расстояниями (Рисунок 3.6(а-з)), а также смещением ЛПР в ближнюю ИК-область (Рисунок 5.9(б)). «Горячие точки» образуются из-за малых межчастичных

Таблица 6.3 — Основные молекулярные колебания порошка метилового красного (МК) с наблюдаемыми частотами

Частота, см^{-1}	Колебание (мода) [165; 166]
1610	C=C + C=N валентное в кольце
1394	C-N валентное симметричное
1470	C-C валентное в кольце
1374	N=N валентное симметричное + C-H деформационное
1315	C-N валентное
1275	C-C валентное в кольце
1252	N-фенил валентное + C-H деформационное
1200	N-N деформационное
1152	N-фенил валентное + C-H деформационное
925	C-N-C валентное
830	N-кольцо деформационное

расстояний на поверхностях образцов 1:5 и 1:6, что способствует большему усилению сигнала ГКР. Также необходимо отметить, что по мере смещения полосы поглощения аналитов (от БЗ к МК) в сторону более коротких длин волн отклик сигнала ГКР от всех образцов уменьшается [117].

KU рассчитывались из средних значений наиболее выраженных пиков при 1616 см^{-1} для БЗ и 1398 см^{-1} для МК (Рисунок 6.7(а-г)) с использованием уравнения (6.1). Значения C_0 и I_0 на исходной *c*-Si подложке с МК равны 1 ммоль/л и 1 отн.ед. соответственно. Значения C_0 и I_0 на исходной *c*-Si подложке с БЗ равны 1 ммоль/л и 10 отн.ед. соответственно. Средние значения I_S для образцов с МК 10 нмоль/л равны 20, 50, 55, 50 и 55 отн.ед., а KU равны 2×10^6 , 5×10^6 , 5.5×10^6 , 5×10^6 и 5.5×10^6 соответственно. Средние значения I_S для образцов с БЗ 1 нмоль/л равны 12, 10, 15, 50 и 62 отн.ед., а KU равны 1.2×10^6 , 1×10^6 , 1.5×10^6 , 5×10^6 и 6.2×10^6 соответственно.

В результате наивысший $KU \sim 6.2 \times 10^6$ был достигнут для образца 1:6 с водным раствором БЗ (1 нмоль/л), так как для этого образца положение

ЛПР ($\lambda \sim 647$ нм) и пика полосы поглощения БЗ ($\lambda \sim 625$ нм) очень близки. Для остальных образцов положения ЛПР и поглощения аналита БЗ находятся далеко друг от друга ($\Delta\lambda > 100$ нм) и, как следствие, $KУ$ уменьшаются. Что касается обнаружения МК, то для всех образцов значения $KУ$ очень близки, так как положение поглощения МК ($\lambda \sim 430$ нм) находится далеко от положений ЛПР ($\Delta\lambda > 100$ нм). Это условие необходимо учитывать при создании ГКР подложек, так как оно влияет на $KУ$ и, как следствие, на предел обнаружения аналита [117].

Пространственные однородности сигналов ГКР, собранные по площади 30×40 мкм с интервалом 5 мкм исследуемых образцов с БЗ (10 нмоль/л) при 1616 см^{-1} и МК (100 нмоль/л) при 1398 см^{-1} , продемонстрированы на рисунке 6.8.

Видно, что имеются области с провалами в сигнале ГКР (темные квадраты), что, возможно, связано с расположением молекул аналита непосредственно на *c*-Si поверхности (в межчастичном пространстве) или с отсутствием молекул аналита в данной области, поскольку он неравномерно распределяется по поверхности.

Для подтверждения воспроизводимости сигнала ГКР были подготовлены пять дополнительных образцов из партии 1:6, поскольку они показали наилучший результат. Затем каждый образец был разделен на две равные части для нанесения водного раствора БЗ (1 нмоль/л) и этилового раствора МК (10 нмоль/л). Сканирование также проводилось по площади 30×45 мкм с интервалом 5 мкм. На рисунке 6.9 продемонстрированы средние значения сигналов ГКР на пиках 1616 см^{-1} (БЗ) и 1398 см^{-1} (МК) для пяти дополнительных образцов 1:6. Таким образом, RSD для БЗ и для МК составили 7 % и 4 % соответственно. Откуда можно сделать вывод, что такие ГКР подложки воспроизводимы [117].

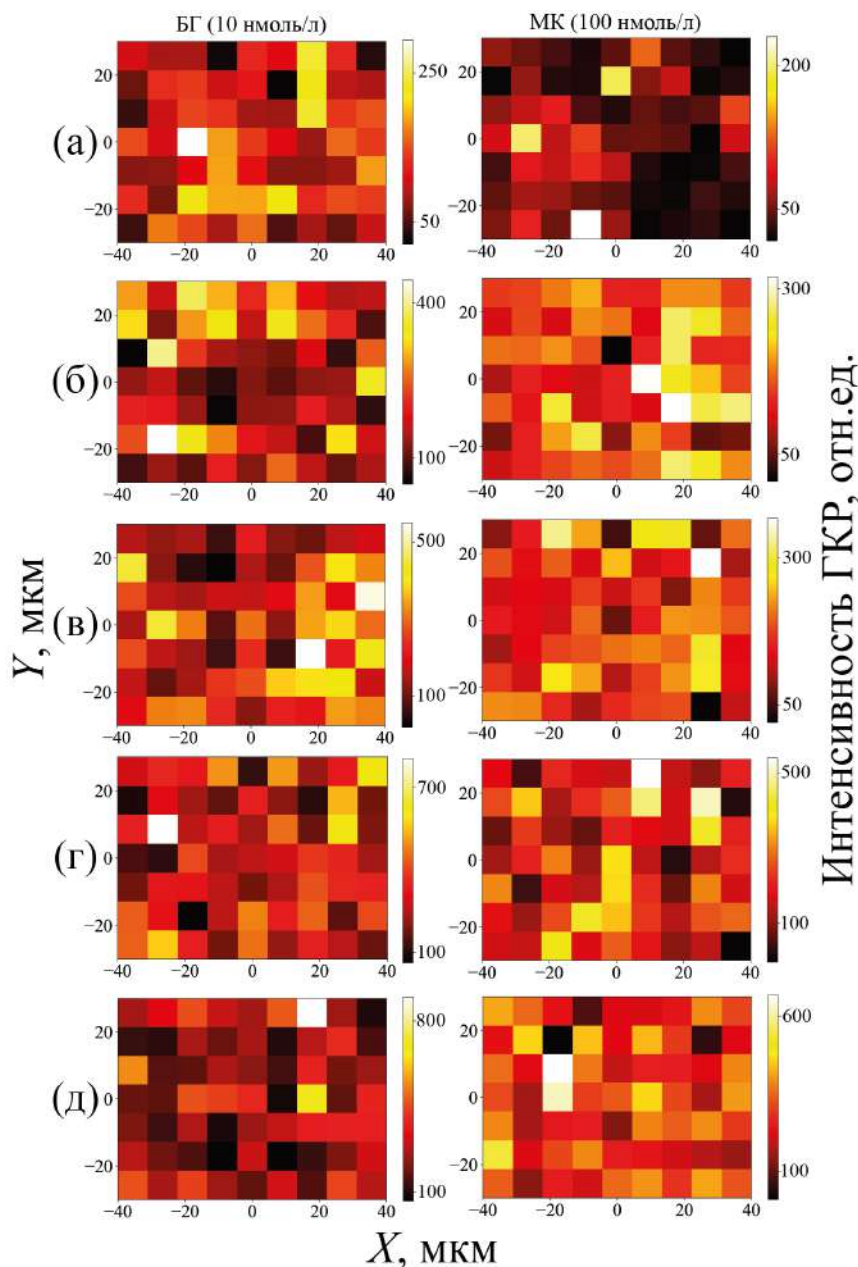


Рисунок 6.8 — 2D-карты интенсивности ГКР, измеренные по площади 30×40 мкм образцов (а) 1:2, (б) 1:3, (в) 1:4, (г) 1:5 и (д) 1:6 с растворами БЗ (10 нмоль/л) на 1616 см^{-1} (левый столбец) и МК (100 нмоль/л) на 1398 см^{-1} (правый столбец). Результаты представлены в работе [117]

6.3 Композитная структура на основе AgHCl , внедренных в приповерхностный слой c-Si

Для исследований ГКР брались подложки, защищенные термически выращенным слоем SiO_2 , и, непосредственно перед нанесением аналита, слой SiO_2 растворялся в растворе $\text{HF:H}_2\text{O}$ (1:1). Усредненные спектры ГКР, измеренные

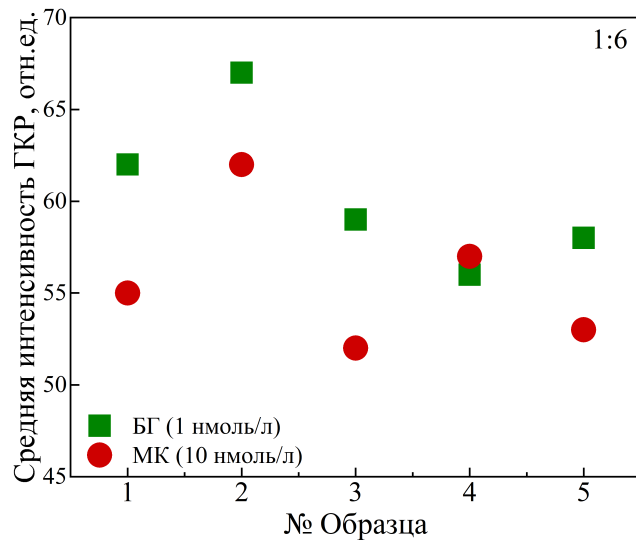


Рисунок 6.9 — Средние значения спектров ГКР пяти образцов партии 1:6, где зеленые квадраты — сигнал от БЗ (1 нмоль/л) при 1616 см^{-1} , красные круги — сигнал от МК (10 нмоль/л) при 1398 см^{-1} . Результаты представлены в работе [117]

по площади $5\text{ мкм} \times 5\text{ мкм}$ с интервалом 1 мкм от водных растворов БЗ и КФ с концентрациями от 10 нмоль/л до 10 пмоль/л на *c*-Si подложках разной кристаллографической ориентации с внедренными AgНЧ, представлены на рисунках 6.10 и 6.11. Частоты выраженных пиков указаны стрелками, характеристика которых представлена в таблицах 6.1 и 6.2. Для данных структур LOD является концентрация 10 пмоль/л , как для БЗ, так и для КФ.

KU рассчитывались по средним значениям наиболее выраженных пиков при 1630 см^{-1} для БЗ и при 1380 см^{-1} для КФ с использованием аналитического уравнения (6.1). Значения C_0 для БЗ и КФ на исходной *c*-Si подложке равны 1 нмоль/л , а I_0 равны 10 отн.ед. и 12 отн.ед. соответственно. Средние значения I_s для БЗ равны $10, 17, 90$ и 60 отн.ед. при C_s равной 0.1 нмоль/л . Таким образом, *KU* составили $1 \times 10^7, 1.7 \times 10^7, 9 \times 10^7$ и 6×10^7 для образцов Ag/*c*-Si(100), Ag/*c*-Si(111), Ag/*c*-Si(110) ($a/b = 3$) и Ag/*c*-Si(110) ($a/b = 10$) соответственно. Средние значения I_s для КФ равны $6, 10, 55$ и 20 отн.ед. при C_s равной 0.1 нмоль/л . Таким образом, *KU* составили $5 \times 10^6, 8.3 \times 10^6,$

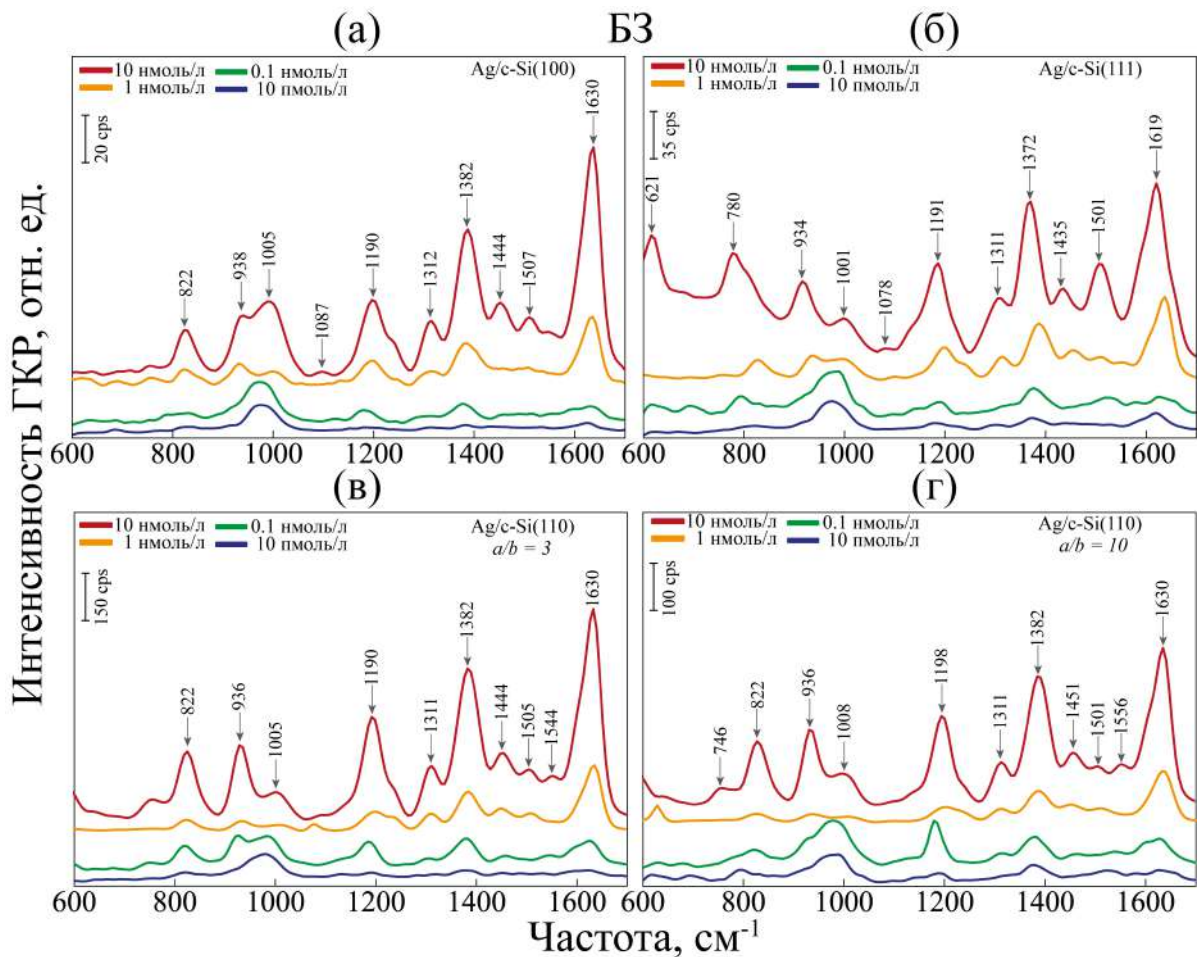


Рисунок 6.10 — Средние значения спектров ГКР от БЗ с концентрациями от 10 нмоль/л до 10 пмоль/л на внедренных AgНЧ в c-Si с кристаллографической ориентацией: (а) (100), (б) (111), (в) (110) $a/b = 3$ и (г) (110) $a/b = 10$. Стрелками указаны характерные пики колебаний аналита. Результаты представлены в работе [116]

4.6×10^7 и 1.7×10^7 для образцов Ag/c-Si(100), Ag/c-Si(111), Ag/c-Si(110) ($a/b = 3$) и Ag/c-Si(110) ($a/b = 10$) соответственно.

Пространственные однородности сигналов ГКР от исследуемых структур с БЗ (10 нмоль/л) при 1630 см^{-1} и КФ (10 нмоль/л) при 1380 см^{-1} , собранные по площади $5 \times 5 \text{ мкм}$ с интервалом 1 мкм, продемонстрированы на рисунке 6.12. Также были определены относительные стандартные отклонения интенсивностей сигнала ГКР, значения которых вставлены на рисунке 6.12 белым цветом. Откуда можно сделать вывод, что наилучшая пространственная однородность сигнала от БЗ и КФ наблюдается у образца Ag/c-Si(100) с $\text{RSD} = 14\%$ и 15%

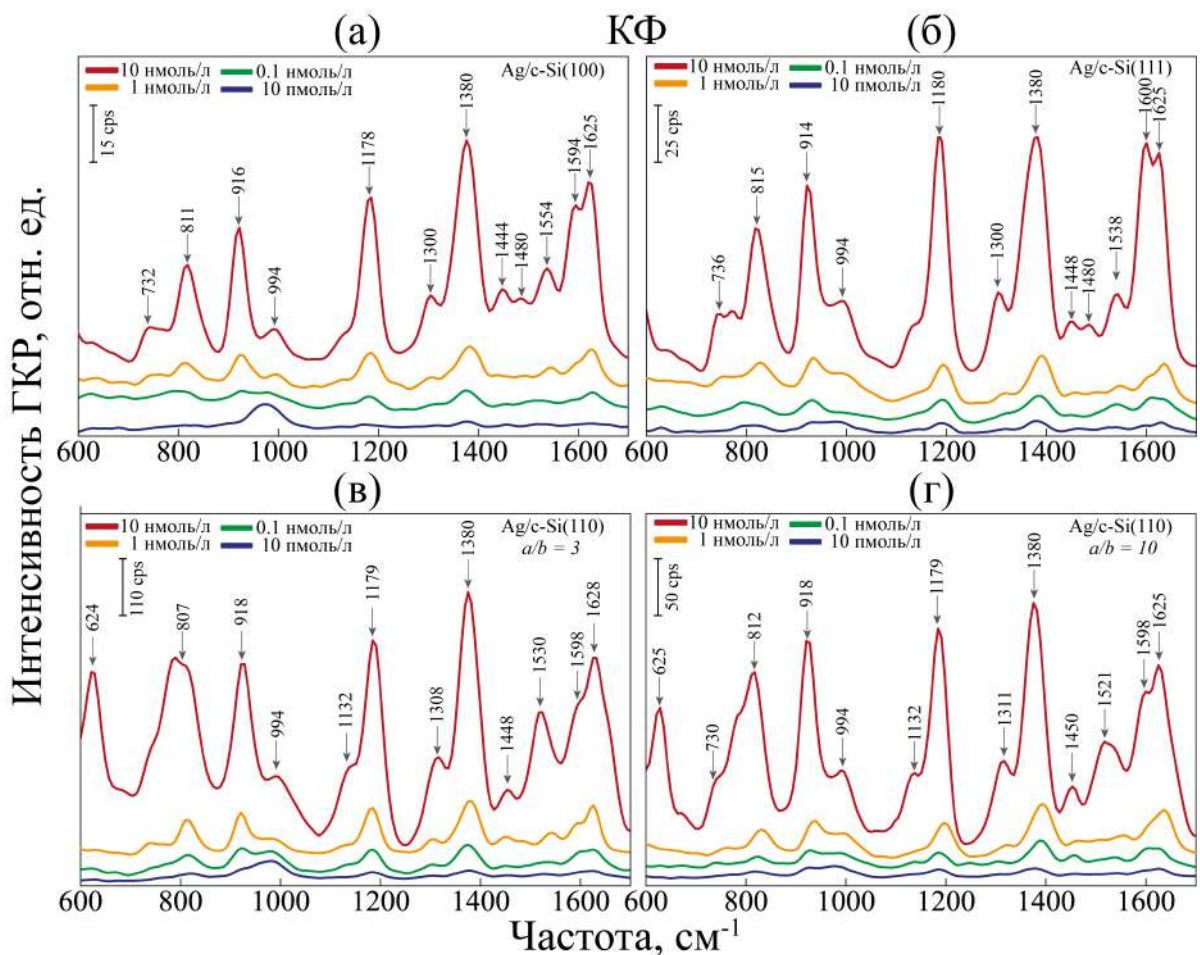


Рисунок 6.11 — Средние значения спектров ГКР от КФ с концентрациями от 10 нмоль/л до 10 пмоль/л на внедренных AgНЧ в c-Si с кристаллографической ориентацией: (а) (100), (б) (111), (в) (110) $a/b = 3$ и (г) (110) $a/b = 6$. Стрелками указаны характерные пики колебаний аналита. Результаты представлены в работе [119]

соответственно, несмотря на самый низкий $KУ$, а также у образца Ag/c-Si(110) ($a/b = 3$) с $RSD = 15\%$ и 16% соответственно.

На основании полученных результатов можно заключить, что пространственная однородность сигнала ГКР зависит от (i) площади лазерного пятна, (ii) среднего размера AgНЧ, (iii) количества возбужденных «горячих точек» на одной AgНЧ, (iv) поверхностного фактора заполнения Ag. Таким образом, структуры на основе внедренных перевернутых пирамид и «лодок» имеют меньшее RSD сигнала ГКР, поскольку перевернутые пирамиды имеют наименьшие средние размеры по сравнению с другими внедренными AgНЧ (Рисунок 3.10), следовательно, больше AgНЧ попадают в область лазерного пятна (в данном

случае ~ 850 нм), при этом четыре «горячие точки» возбуждаются у основания пирамиды; AgНЧ в форме «лодок» имеют большие продольные размеры (a), но меньшие поперечные размеры (b), при этом шесть «горячих точек» возбуждаются в углах. Таким образом, в пределах области лазерного пятна несколько AgНЧ в совокупности вносят вклад в измеренный сигнал ГКР. AgНЧ в форме перевернутых усеченных тетраэдров, благодаря своим большим средним размерам по сравнению с площадью лазерного пятна (Рисунок 3.10) и меньшему количеству «горячих точек» (три «горячие точки» на частицу), имеют худшее RSD сигнала ГКР. Несмотря на низкий поверхностный фактор заполнения Ag ($f < 30$ %) внедренных AgНЧ в c-Si, данные структуры демонстрируют высокие КУ наряду с относительно хорошим RSD сигнала ГКР. Например, в работе [167] был исследован одиночный нанокуб Ag на кремниевой подложке с КУ сигнала ГКР $\sim 4.5 \times 10^6$ для 4-метилбензолтиола. Авторы предполагают, что наиболее активные электромагнитные «горячие точки», вероятно, образуются в углах Ag нанокуба, расположенных близко к поверхности подложки, т.е. на границе раздела Ag–кремний. В аналогичном исследовании [8] была исследована эндотаксиальная структура, состоящая из пирамидальных AgНЧ, внедренных в кремний, в сочетании со сферическими AgНЧ на поверхности кремниевой подложки. Было продемонстрировано усиление КРС \sim в 10^6 раз для родамина 6G при концентрации 0.1 мкмоль/л, что объясняется образованием «горячих точек» на острых углах внедренных AgНЧ. В работе [64] было продемонстрировано усиление КРС \sim в 10^7 раз для КФ при концентрации 0.5 нмоль/л с использованием эндотаксиальной структуры на основе пирамидальных AgНЧ, внедренных в кремниевую подложку. Примечательно, что анализ ПЭМ-изображений показывает, что AgНЧ также демонстрируют низкий поверхностный фактор заполнения.

Рисунок 6.13 демонстрирует интенсивность сигнала ГКР, измеренных по площади $5 \text{ мкм} \times 5 \text{ мкм}$ от исследуемых образцов при самых интенсивных пи-

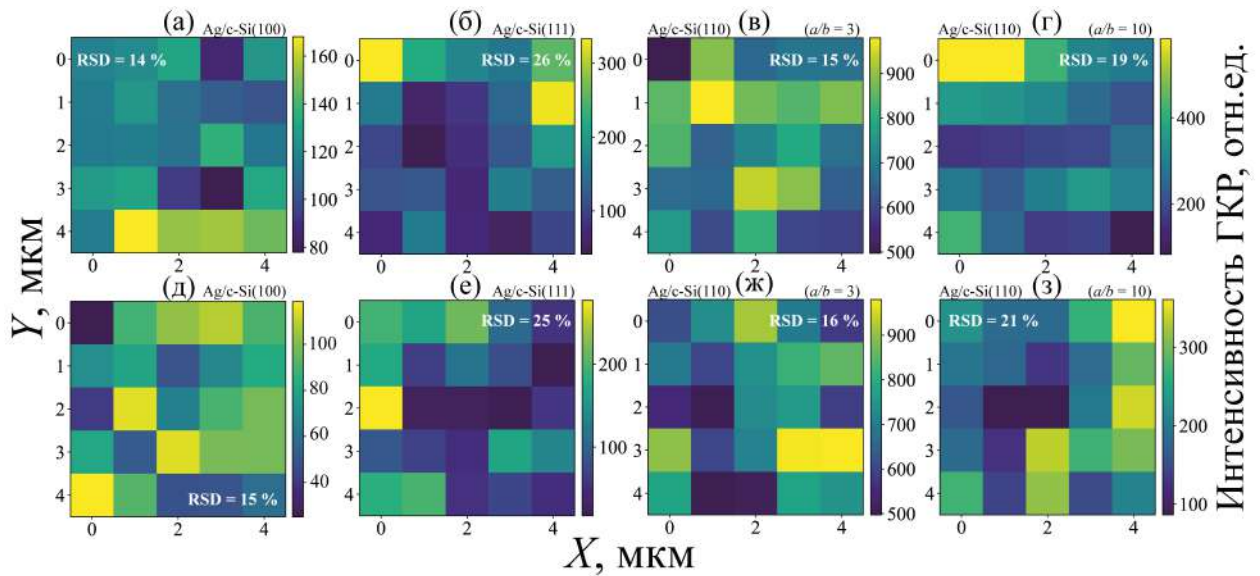


Рисунок 6.12 — 2D-карты интенсивности сигнала ГКР, измеренные по площади 5×5 мкм с шагом 1 мкм образцов с внедренными AgНЧ в с-Si с кристаллографической ориентацией: (а,д) (100), (б,е) (111), (в,ж) (110) ($a/b = 3$) и (г,з) (110) ($a/b = 10$). (а-г) БЗ с концентрацией равной 10 нмоль/л при пике 1630 см^{-1} , (д-з) КФ с концентрацией равной 10 нмоль/л при пике 1380 см^{-1} , с соответствующими RSD. Результаты представлены в работах [119] и [116]

ках 1630 см^{-1} и 1380 см^{-1} в зависимости от концентрации водного раствора БЗ (Рисунок 6.13(а)) и КФ (Рисунок 6.13(б)) со стандартными отклонениями, показанными столбиками погрешностей, и кружками, обозначающими средние значения.

На рисунках 6.14 продемонстрированы спектры ГКР от БЗ на пустых ямках контролируемой формы в с-Si. Предел обнаружения для этих структур равен 1 мкмоль/л. Между тем, ямки в с-Si(100), (111) и (110) демонстрируют средние значения I_s равные 3, 5 и 13 отн.ед. при концентрации 10 мкмоль/л. Таким образом, КУ составили 0.3×10^2 , 0.5×10^2 и 1.3×10^2 для пустых ямок в с-Si в форме перевернутой пирамиды, усеченного тетраэдра и «лодки» ($a/b = 3$) соответственно.

Воспроизводимость результатов ГКР была дополнительно исследована в зависимости от количества нанесений аналита (БЗ с концентрацией 10 нмоль/л) с использованием подложки на основе AgНЧ в форме «лодок», внедренных в

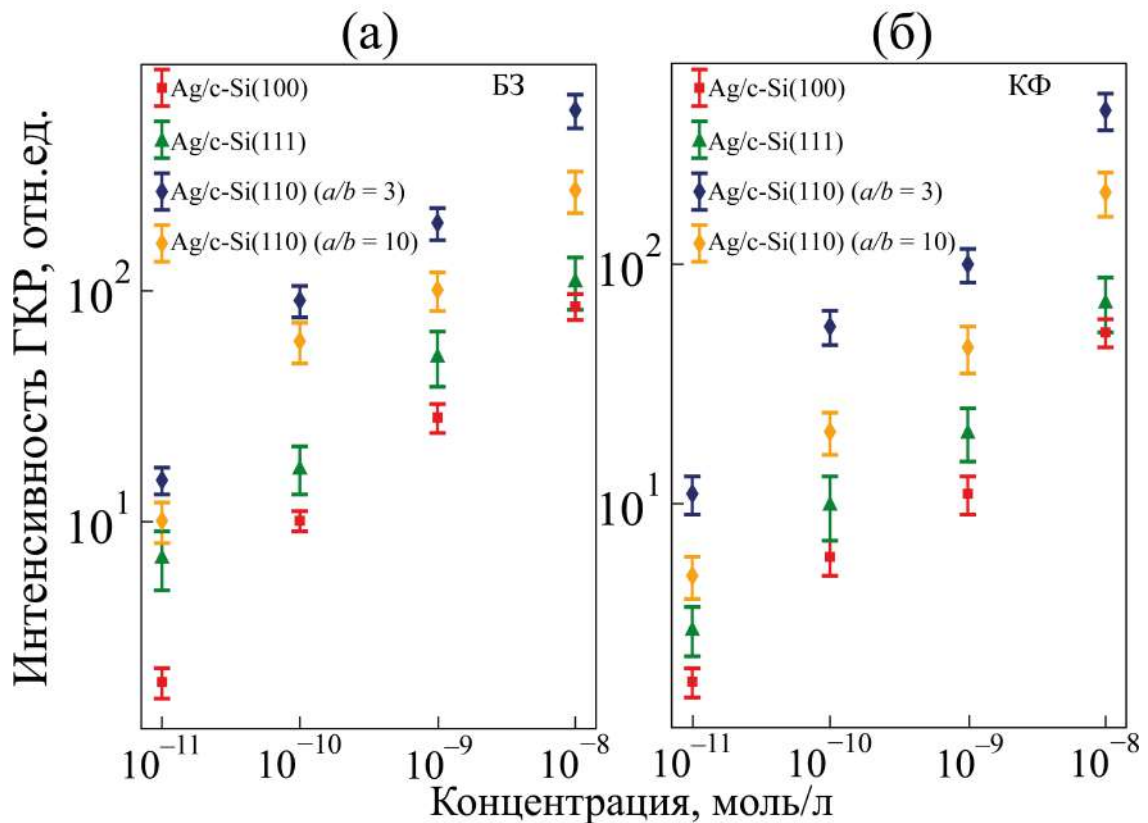


Рисунок 6.13 — Средние значения интенсивностей (квадраты, треугольники и ромбы) сигнала ГКР в зависимости от концентрации (а) БЗ и (б) КФ со стандартными отклонениями — планками погрешностей. Результаты представлены в работах [119] и [116]

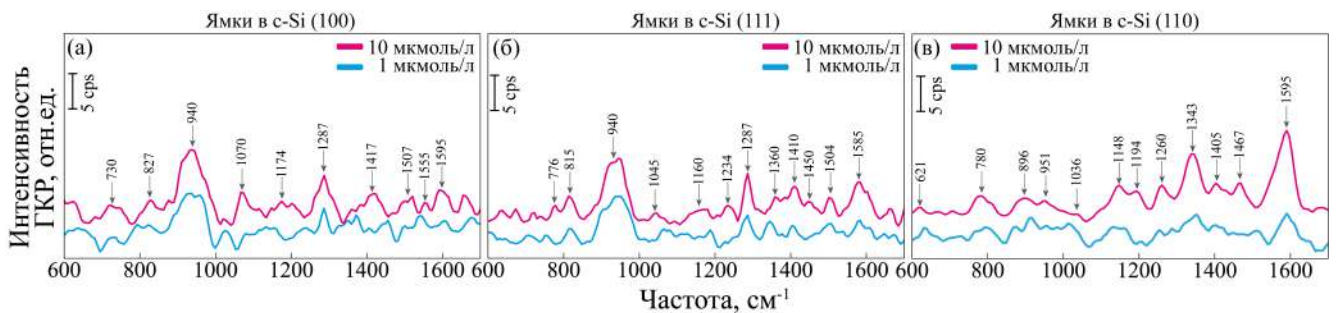


Рисунок 6.14 — Средние значения спектров ГКР от БЗ с концентрациями 10 $\mu\text{mol/L}$ и 1 $\mu\text{mol/L}$ на пустых ямках в c-Si с кристаллографической ориентацией: (а) (100), (б) (111), (в) (110) $a/b = 3$. Стрелками указаны характерные пики колебаний аналита. Результаты представлены в работе [116]

c-Si(110), которая продемонстрировала наилучшие характеристики ГКР (Рисунок 6.15). После второго нанесения аналита интенсивность сигнала ГКР уменьшилась примерно в 4 раза. После пятого нанесения аналита интенсивность сигнала уменьшилась примерно в 12 раз, что объясняется структурной

деградацией подложки в процессе удаления аналита. Перед каждым нанесением аналита подложку очищали от остатков аналита путем последовательного погружения в ацетон на 3 мин, деионизированную воду на 30 с, этанол на 5 мин и деионизированную воду еще на 30 с, после чего высушивали сжатым воздухом. Тем не менее, аналит оставался обнаруживаемым даже после пятого нанесения.

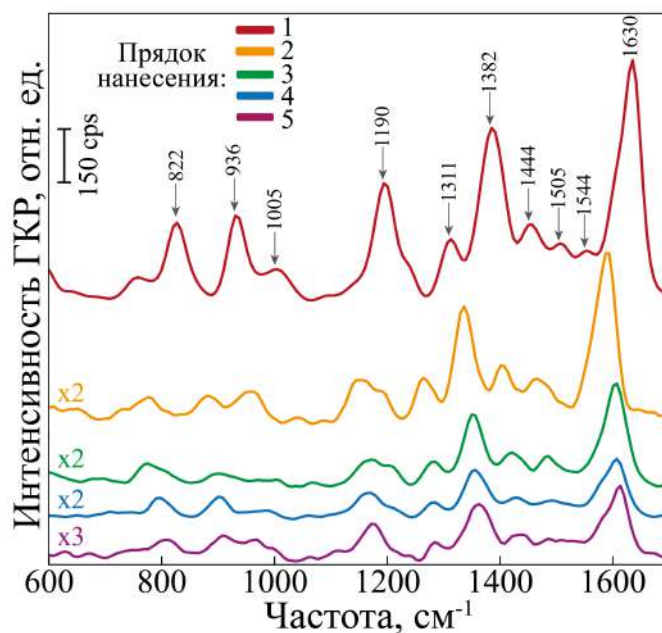


Рисунок 6.15 — Воспроизводимость сигнала ГКР, полученного от подложки на основе AgNC в форме «лодок», внедренных в c-Si(110), от водного раствора БЗ (10 нмоль/л), в зависимости от пяти нанесений. Стрелками указаны характерные колебательные пики аналита. Результаты представлены в работе [116]

Также было исследовано распознавание смешанного водного раствора на основе БЗ и КФ в концентрации 10 нмоль/л. Трудность распознавания такого смешанного раствора возникает из-за значительного перекрытия полос КРС, демонстрируемых БЗ и КФ, особенно в спектральных областях, связанных с валентным колебанием в кольце, поскольку оба соединения являются структурно похожими катионными трифенилметановыми красителями. Основное различие заключается в том, что для КФ наиболее интенсивный пик находится на частоте 1380 см^{-1} , тогда как для БЗ — на 1630 см^{-1} (Рисунок 6.16(a)).

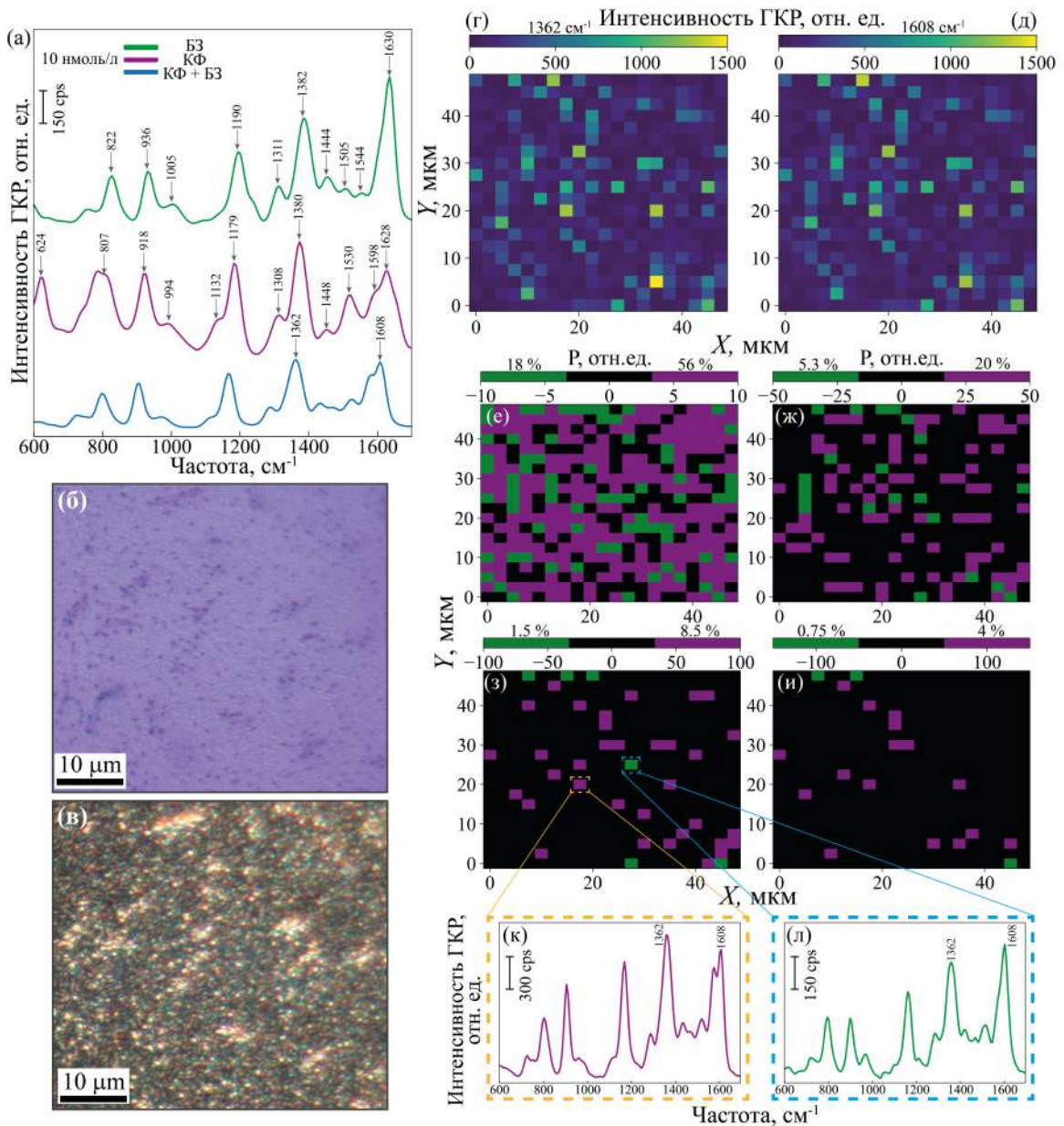


Рисунок 6.16 — (а) Средняя интенсивность сигнала ГКР от БЗ, КФ и смешанного раствора (КФ + БЗ) при концентрации 10 нмоль/л на AgНЧ в форме «лодки», внедренных в *c*-Si(110). Стрелками указаны характерные колебательные пики. (б, в) Изображения в светлом и темном полях (масштаб: 10 мкм) соответственно. (г, д) 2D-карты интенсивности сигнала ГКР, измеренные в области, представленной на (б,в), при пиках 1362 и 1608 см^{-1} соответственно. (е-и) 2D-карты, демонстрирующие области с КФ (фиолетовый) и БЗ (зеленый) в зависимости от разницы (P) интенсивности сигнала ГКР при пиках 1632 и 1608 см^{-1} ($P = I(1632 \text{ см}^{-1}) - I(1608 \text{ см}^{-1})$). (к,л) Спектры ГКР из областей, указанных на карте (з), для КФ (фиолетовая линия) и БЗ (зеленая линия) соответственно. Результаты представлены в работе [116]

Усредненный спектр ГКР смешанного раствора также показан на рисунке 6.16(а), где видно смещение наиболее интенсивных пиков на частотах 1362 и 1608 см^{-1} . Наблюдаемые смещения полос колебаний в смешанном растворе можно объяснить конкурентной адсорбцией на поверхности металла, которая изменяет молекулярную ориентацию, локальную электромагнитную среду и межмолекулярные взаимодействия. Эти эффекты в совокупности возмущают константы колебательной силы, что приводит к небольшим, но воспроизводимым сдвигам частоты. Для наглядности, на рисунке 6.16(б,в) представлены изображения рабочей области в светлом и темном поле, по которой был изменен сигнал ГКР (Рисунок 6.16(г,д)). На рисунке 6.16(г,д) продемонстрированы 2D-карты ($50 \times 50 \text{ мкм}^2$ с шагом 2.5 мкм) для двух наиболее интенсивных пиков. Для классификации аналитов было предложено использовать дифференциацию спектров по разности (P) между двумя наиболее интенсивными пиками ($P = I(1362 \text{ см}^{-1}) - I(1608 \text{ см}^{-1})$). На рисунке 6.16(е-и) представлены 2D-карты, на которых P разделен на три области, так, что для $|P| > X/3$, где 3 — количество областей, а X — цветовой предел разности интенсивностей, классификация БЗ, если P отрицательная, и КФ, если значения положительные. В случае, когда $|P| < X/3$, спектр нечетко определен и отмечен черным цветом. Было рассмотрено четыре варианта интервалов $X = 10, 50, 100, 150$. Таким образом, при небольшой разнице $X = 10$ (Рисунок 6.16(е)) было однозначно обнаружено 56 % КФ и 18 % БЗ. При $X = 50$ (Рисунок 6.16(ж)) было обнаружено 20 % КФ и 5.3 % БЗ. При больших разницах $X = 100$ (Рисунок 6.16(з)) и $X = 150$ (Рисунок 6.16(и)) было обнаружено 8.5 % КФ и 1.5 % БЗ, а также 4 % КФ и 0.75 % БЗ соответственно. Эти результаты показывают, что КФ можно обнаружить более эффективно, чем БЗ, в смешанных растворах, главным образом из-за более сильной хемосорбции на серебряных поверхностях, что связано с присутствием аминогруппы [64], которая подавляет сигнал от БЗ. Хотя БЗ относится к классу трифенилметановых красителей и структурно

аналогичен КФ, его сильная окраска и катионная природа могут ввести в заблуждение, создавая впечатление наличия аминогрупп. На самом деле атомы азота в БЗ присутствуют исключительно в виде третичных аминов, и в молекуле отсутствуют первичные или вторичные аминofункциональные группы. Например, на рисунке 6.16(к,л) показаны спектры ГКР из областей, указанных на 2D-карте (Рисунок 6.16(з)), для КФ (фиолетовая линия) и БЗ (зеленая линия) соответственно.

6.4 Выводы к Главе 6

В таблице 6.4 представлены итоговые сравнения коэффициентов усиления и пределов обнаружения водного раствора бриллиантового зеленого для пяти конфигураций исследуемых композитных структур. Откуда можно сделать вывод, что наибольший коэффициент усиления и наименьший предел обнаружения демонстрируют структуры с сильно выраженной анизотропией (форма «лодки», $a/b = 3$).

Таблица 6.4 — Сравнения КУ и LOD исследуемых образцов с БЗ в качестве аналита

Образец	КУ	LOD, моль/л
Островковая пленка Ag	4.3×10^5	10^{-8}
Полусферические AgНЧ	6.2×10^6	10^{-10}
Ямки в форме «лодки» ($a/b = 3$)	1.3×10^2	10^{-6}
AgНЧ в форме пирамиды	1×10^7	10^{-11}
AgНЧ в форме усеченного тетраэдра	1.7×10^7	10^{-11}
AgНЧ в форме «лодки» ($a/b = 3$)	9×10^7	10^{-11}

Результаты Главы 6 опубликованы в статьях [A2–A5, A8, A9] и представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях [T5–T11, T13], перечисленных во Введении.

Заключение

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 водяного пара. Предложен механизм внедрения AgНЧ, который происходит за 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 $\text{AgNO}_3:\text{HF}$. 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 де-

монстрируют оптическую анизотропию. При азимутальном повороте образца на 90° происходит изменение ориентации электрического поля волны относительно оси наночастиц с продольной на поперечную, что приводит к сдвигу спектрального положения ЛПР ~ 100 нм (~ 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 $\sim 10^7$. Полученные результаты указывают на перспективность разработанных композитных структур в качестве высокочувствительных сенсоров.

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.

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 литературы

1. *Stockman M. I.* Nanoplasmonics: The physics behind the applications // *Physics Today*. — 2011. — Т. 64, № 2. — С. 39—44.
2. Roadmap on plasmonics / М. I. Stockman [и др.] // *Journal of Optics*. — 2018. — Т. 20, № 4. — С. 043001.
3. *Hutter E., Fendler J. H.* Exploitation of localized surface plasmon resonance // *Advanced Materials*. — 2004. — Т. 16, № 19. — С. 1685—1706.
4. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment / К. L. Kelly [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Т. 107, № 3. — С. 668—677.
5. *Kreibig U., Zacharias P.* Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles // *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. — 1970. — Т. 231. — С. 128—143.
6. 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.
7. *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.
8. *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.

9. *Faraday M. X.* The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light // Philosophical transactions of the Royal Society of London. — 1857. — № 147. — C. 145—181.
10. *Maxwell G. J.* Colours in metal glasses and in metallic films // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. — 1904. — T. 203. — C. 385—420.
11. *Wood R. W.* XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 1902. — T. 4, № 21. — C. 396—402.
12. *Fano U.* The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves) // Journal Of The Optical Society Of America. — 1941. — T. 31, № 3. — C. 213—222.
13. *Ritchie R. H.* Plasma losses by fast electrons in thin films // Physical Review. — 1957. — T. 106, № 5. — C. 874.
14. *Powell C., Swan J.* Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum // Physical Review. — 1959. — T. 115, № 4. — C. 869.
15. *Stern E., Ferrell R.* Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas // Physical Review. — 1960. — T. 120, № 1. — C. 130.
16. *Otto A.* Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. — 1968. — T. 216, № 4. — C. 398—410.
17. *Kretschmann E.* Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächenplasmaschwingungen // Zeitschrift für Physik. — 1971. — T. 241, № 4. — C. 313—324.

18. *Kretschmann E., Raether H.* Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1968. — T. 23, № 12. — С. 2135—2136.
19. *Cunningham S., Maradudin A., Wallis R.* Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve // Physical Review B. — 1974. — T. 10, № 8. — С. 3342.
20. *Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J.* Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // Chemical Physics Letters. — 1974. — T. 26, № 2. — С. 163—166.
21. *Bergman D. J., Stroud D.* Physical properties of macroscopically inhomogeneous media. — 1992.
22. *Bergman D. J., Stockman M. I.* Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems // Physical Review Letters. — 2003. — T. 90, № 2. — С. 027402.
23. *Johnson P. B., Christy R.-W.* Optical constants of the noble metals // Physical Review B. — 1972. — T. 6, № 12. — С. 4370.
24. Plasmonics: fundamentals and applications. Т. 1 / S. A. Maier [и др.]. — Springer, 2007.
25. *Coronado E. A., Encina E. R., Stefani F. D.* Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale // Nanoscale. — 2011. — T. 3, № 10. — С. 4042—4059.
26. *Novotny L., Hecht B.* Principles of nano-optics. — Cambridge university press, 2012.
27. *Stockman M. I., Faleev S. V., Bergman D. J.* Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems: can one state have both

- characteristics? // *Physical Review Letters*. — 2001. — T. 87, № 16. — C. 167401.
28. *Jackson J. D.* Classical electrodynamics. — John Wiley & Sons, 1998.
29. *Palik E. D.* Handbook of optical constants of solids. T. 3. — Academic press, 1998.
30. *Bohren C. F., Huffman D. R.* Absorption and scattering of light by small particles. — John Wiley & Sons, 2008.
31. *Yang J., Hugonin J.-P., Lalanne P.* Near-to-far field transformations for radiative and guided waves // *ACS Photonics*. — 2016. — T. 3, № 3. — C. 395—402.
32. *Yee K.* Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. — 1966. — T. 14, № 3. — C. 302—307.
33. *Jin J.-M.* The finite element method in electromagnetics. — John Wiley & Sons, 2015.
34. *Mie G.* Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Annalen der Physik*. — 1908. — T. 330, № 3. — C. 377—445.
35. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. T. 25. — Springer Science & Business Media, 2013.
36. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles / J. R. Krenn [и др.] // *Physical Review Letters*. — 1999. — T. 82, № 12. — C. 2590.
37. *Stockman M., Pandey L., George T.* Inhomogeneous localization of polar eigenmodes in fractals // *Physical Review B*. — 1996. — T. 53, № 5. — C. 2183.
38. *Murray W. A., Barnes W. L.* Plasmonic materials // *Advanced Materials*. — 2007. — T. 19, № 22. — C. 3771—3782.

39. *Yadav T. P., Yadav R. M., Singh D. P.* Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites // *Nanoscience and Nanotechnology*. — 2012. — Т. 2, № 3. — С. 22–48.
40. *Mattox D. M.* Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. — William Andrew, 2010.
41. *Pierson H. O.* Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications. — William Andrew, 1999.
42. Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride / Т. Sugimoto [и др.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2000. — Т. 164, № 2/3. — С. 183–203.
43. *Guzmán M. G., Dille J., Godet S.* Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*. — 2009. — Т. 2, № 3. — С. 104–111.
44. *Komarneni S.* Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods // *Current Science*. — 2003. — С. 1730–1734.
45. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties / Y. Yang [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — Т. 111, № 26. — С. 9095–9104.
46. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their activity against pathogenic fungi in combination with fluconazole / M. Gajbhiye [и др.] // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. — 2009. — Т. 5, № 4. — С. 382–386.

47. *Mohanty U.* Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals // *Journal of Applied Electrochemistry*. — 2011. — T. 41. — С. 257—270.
48. *Carraro C., Maboudian R., Magagnin L.* Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes // *Surface Science Reports*. — 2007. — T. 62, № 12. — С. 499—525.
49. *Ghosh T., Karmakar P., Satpati B.* Electrochemical Ostwald ripening and surface diffusion in the galvanic displacement reaction: control over particle growth // *RSC Advances*. — 2015. — T. 5, № 114. — С. 94380—94387.
50. *Johnson R.* Immersion plating of the platinum group metals // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1961. — T. 108, № 7. — С. 632.
51. Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H₂O₂ concentration / Y. Liu [и др.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2012. — T. 7, № 1. — С. 663.
52. Film growth studies with intrinsic stress measurement: polycrystalline and epitaxial Ag, Cu, and Au films on mica (001) / D. Winau [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 1991. — T. 70, № 6. — С. 3081—3087.
53. *Plieth W.* The work function of small metal particles and its relation to electrochemical properties // *Surface Science*. — 1985. — T. 156. — С. 530—535.
54. *Henglein A., Mulvaney P., Linnert T.* Chemistry of Ag_n aggregates in aqueous solution: non-metallic oligomeric clusters and metallic particles // *Faraday Discussions*. — 1991. — T. 92. — С. 31—44.
55. Formation of Ag nanoparticles in Si (100) wafers by single and multiple low energy Ag ions implantation / A. Modrić-Šahbazović [и др.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2019. — T. 377. — С. 124913.

56. *Canham L.* Handbook of porous silicon. — Springer International Publishing Berlin, Germany, 2014.
57. Metal-assisted electrochemical etching of silicon / Z. Huang [и др.] // *Nanotechnology*. — 2010. — Т. 21, № 46. — С. 465301.
58. Localized plasmon field effect of gold clusters embedded in nanoporous silicon / R. Wu [и др.] // *Advanced Optical Materials*. — 2021. — Т. 9, № 9. — С. 2002119.
59. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review: in memory of Prof. Ulrich Gösele / Z. Huang [и др.] // *Advanced Materials*. — 2011. — Т. 23, № 2. — С. 285—308.
60. Self-assembled shape-and orientation-controlled synthesis of nanoscale Cu_3Si triangles, squares, and wires / Z. Zhang [и др.] // *Nano Letters*. — 2008. — Т. 8, № 10. — С. 3205—3210.
61. Shape-controlled fabrication of micro/nanoscale triangle, square, wire-like, and hexagon pits on silicon substrates induced by anisotropic diffusion and silicide sublimation / H. Wang [и др.] // *Acs Nano*. — 2010. — Т. 4, № 5. — С. 2901—2909.
62. *Wang H., Wu T.* A general lithography-free method of microscale/nanoscale fabrication and patterning on Si and Ge surfaces // *Nanoscale Research Letters*. — 2012. — Т. 7. — С. 1—7.
63. *Jung Jung S., Lutz T., Boland J. J.* Anisotropic etching induced by surface energy driven agglomeration // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2011. — Т. 29, № 5.
64. Coherently embedded Ag nanostructures in Si: 3D imaging and their application to SERS / R. Juluri [и др.] // *Scientific Reports*. — 2014. — Т. 4, № 1. — С. 4633.

65. Physical assembly of Ag nanocrystals on enclosed surfaces in monocrystalline Si / M. S. Martin [и др.] // *Scientific Reports*. — 2014. — Т. 4, № 1. — С. 6744.
66. Tailoring the optical constants in single-crystal silicon with embedded silver nanostructures for advanced silicon photonics applications / P. Akhter [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — Т. 117, № 12.
67. Optical second harmonic generation from silicon with embedded silver nanostructures / G. Bhowmik [и др.] // *Nanophotonic Materials XV*. Т. 10720. — SPIE. 2018. — С. 31–39.
68. *Лякишев Н.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ // В. — 1996. — Т. 3. — С. 992.
69. *Bonev I.* On the terminology of the phenomena of mutual crystal orientation // *Foundations of Crystallography*. — 1972. — Т. 28, № 6. — С. 508–512.
70. Substrate symmetry driven endotaxial silver nanostructures by chemical vapor deposition / R. Juluri [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Т. 117, № 25. — С. 13247–13251.
71. Creation and plasmon anisotropy spectroscopy of wedge-shaped gold nanoclusters conditioned by GaAs (001) surface / V. Berkovits [и др.] // *Surface Science*. — 2024. — Т. 742. — С. 122437.
72. *Freund L. B., Suresh S.* Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. — Cambridge University Press, 2004.
73. The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films / J. Floro [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — Т. 89, № 9. — С. 4886–4897.

74. *Cammarata R., Trimble T., Srolovitz D.* Surface stress model for intrinsic stresses in thin films // *Journal of Materials Research*. — 2000. — Т. 15, № 11. — С. 2468—2474.
75. *Koch R., Hu D., Das A.* Compressive stress in polycrystalline Volmer-Weber films // *Physical Review Letters*. — 2005. — Т. 94, № 14. — С. 146101.
76. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films / E. Chason [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2002. — Т. 88, № 15. — С. 156103.
77. *Friesen C., Thompson C.* Reversible Stress Relaxation during Precoalescence Interruptions of Volmer-Weber Thin Film Growth // *Physical Review Letters*. — 2002. — Т. 89, № 12. — С. 126103.
78. Morphology evolution of thermally annealed polycrystalline thin films / A. González-González [и др.] // *Physical Review B*. — 2011. — Т. 84, № 15. — С. 155450.
79. *Olesinski R., Gokhale A., Abbaschian G.* The Ag-Si (silver-silicon) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1989. — Т. 10, № 6. — С. 635—640.
80. *Irene E. A., Massoud H., Tierney E.* Silicon oxidation studies: Silicon orientation effects on thermal oxidation // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1986. — Т. 133, № 6. — С. 1253.
81. *Revesz A., Mrstik B., Hughes H.* Thermal oxidation of silicon // *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂*. — 1988. — С. 297—306.
82. *Deal B. E.* The oxidation of silicon in dry oxygen, wet oxygen, and steam // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1963. — Т. 110, № 6. — С. 527.
83. *Deal B. E., Grove A.* General relationship for the thermal oxidation of silicon // *Journal of Applied Physics*. — 1965. — Т. 36, № 12. — С. 3770—3778.

84. *Lewis E., Irene E.* The effect of surface orientation on silicon oxidation kinetics // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1987. — Т. 134, № 9. — С. 2332.
85. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications / М. Rycenga [и др.] // *Chemical Reviews*. — 2011. — Т. 111, № 6. — С. 3669—3712.
86. *Wang L., Hasanzadeh Kafshgari M., Meunier M.* Optical properties and applications of plasmonic-metal nanoparticles // *Advanced Functional Materials*. — 2020. — Т. 30, № 51. — С. 2005400.
87. *Aizpurua J., Hillenbrand R.* Localized surface plasmons: basics and applications in field-enhanced spectroscopy // *Plasmonics: from basics to advanced topics*. — Springer, 2012. — С. 151—176.
88. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine / Р. К. Jain [и др.] // *Accounts of Chemical Research*. — 2008. — Т. 41, № 12. — С. 1578—1586.
89. *Qin Z., Bischof J. C.* Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating // *Chemical Society Reviews*. — 2012. — Т. 41, № 3. — С. 1191—1217.
90. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications / E. Boulais [и др.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. — 2013. — Т. 17. — С. 26—49.
91. Off-resonance plasmonic enhanced femtosecond laser optoporation and transfection of cancer cells / J. Baumgart [и др.] // *Biomaterials*. — 2012. — Т. 33, № 7. — С. 2345—2350.
92. Tunable, biodegradable gold nanoparticles as contrast agents for computed tomography and photoacoustic imaging / R. Cheheltani [и др.] // *Biomaterials*. — 2016. — Т. 102. — С. 87—97.

93. Analysis of photoacoustic response from gold–silver alloy nanoparticles irradiated by short pulsed laser in water / A. Hatef [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Т. 119, № 42. — С. 24075–24080.
94. Wide-field hyperspectral 3D imaging of functionalized gold nanoparticles targeting cancer cells by reflected light microscopy / S. Patskovsky [и др.] // *Journal of Biophotonics*. — 2015. — Т. 8, № 5. — С. 401–407.
95. *Jeon H. B., Tsalu P. V., Ha J. W.* Shape effect on the refractive index sensitivity at localized surface plasmon resonance inflection points of single gold nanocubes with vertices // *Scientific Reports*. — 2019. — Т. 9, № 1. — С. 13635.
96. Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review / M. Bauch [и др.] // *Plasmonics*. — 2014. — Т. 9. — С. 781–799.
97. *Atwater H. A., Polman A.* Plasmonics for improved photovoltaic devices // *Nature Materials*. — 2010. — Т. 9, № 3. — С. 205–213.
98. Ag/Au alloyed nanoislands for wafer-level plasmonic color filter arrays / C. S. H. Hwang [и др.] // *Scientific Reports*. — 2019. — Т. 9, № 1. — С. 9082.
99. Plasmonic nanopillar arrays encoded with multiplex molecular information for anti-counterfeiting applications / Y. Liu [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2016. — Т. 4, № 19. — С. 4312–4319.
100. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) / K. Kneipp [и др.] // *Physical Review Letters*. — 1997. — Т. 78, № 9. — С. 1667.
101. SERS: Materials, applications, and the future / B. Sharma [и др.] // *Materials Today*. — 2012. — Т. 15, № 1/2. — С. 16–25.
102. Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level / K. Kneipp [и др.] // *Chemical Physics*. — 1999. — Т. 247, № 1. — С. 155–162.

103. *Das R. S., Agrawal Y.* Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications // *Vibrational Spectroscopy*. — 2011. — Т. 57, № 2. — С. 163—176.
104. *Weaver G. C., Norrod K.* Surface enhanced Raman spectroscopy: A novel physical chemistry experiment for the undergraduate laboratory // *Journal of Chemical Education*. — 1998. — Т. 75, № 5. — С. 621.
105. Surface-enhanced Raman scattering: comparison of three different molecules on single-crystal nanocubes and nanospheres of silver / M. Rycenga [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2009. — Т. 113, № 16. — С. 3932—3939.
106. Present and future of surface-enhanced Raman scattering / J. Langer [и др.] // *ACS Nano*. — 2019. — Т. 14, № 1. — С. 28—117.
107. Enhancement of second-harmonic generation from silicon stripes under external cylindrical strain / J.-H. Zhao [и др.] // *Optics Letters*. — 2009. — Т. 34, № 21. — С. 3340—3342.
108. *Catchpole K., Polman A.* Plasmonic solar cells // *Optics Express*. — 2008. — Т. 16, № 26. — С. 21793—21800.
109. *Kern W.* Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology // *RCA Review*. — 1970. — Т. 31, № 2. — С. 187—206.
110. 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.
111. Dendritic Ag@ c-Si structure for influenza A virus detection by SERS and machine learning / K. Prigoda [и др.] // *Optical Materials*. — 2024. — Т. 149. — С. 114977.

112. Detection of adenovirus using dendritic silver substrates combined with SERS and random forest algorithms / A. Tabarov [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2025. — Т. 682. — С. 161771.
113. *Снарский А. А., Безсуднов И. В., Севрюков В. А.* Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах: от теории среднего поля до перколяции // М.: Издательство ЛКИ. — 2007.
114. Plasmonic disordered array of hemispherical AgNPs on SiO₂@c-Si: their optical and SERS properties / A. A. Ermina [и др.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2024. — Т. 169. — С. 107861.
115. 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.
116. Shape-controlled embedded silver nanoparticles and nanopits in silicon substrates (100), (110), (111): A comparative study of potential SERS application / A. Ermina [и др.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2026. — Т. 207. — С. 110462.
117. Plasmonic hemispherical Ag nanoparticles on silicon substrate: A comprehensive study of optical properties / A. A. Ermina [и др.] // *Optical Materials*. — 2024. — Т. 157. — С. 116315.
118. *Dinnebier R. E., Billinge S. J.* Powder diffraction: theory and practice. — Royal Society of Chemistry, 2015.
119. Boat-shaped Ag nanoparticles embedded in c-Si (110): From fabrication to potential SERS application / A. Ermina [и др.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2025. — С. 113384.
120. Difference in anisotropic etching characteristics of alkaline and copper based acid solutions for single-crystalline Si / W. Chen [и др.] // *Scientific reports*. — 2018. — Т. 8, № 1. — С. 3408.

121. Surface free energy model of silicon anisotropic etching / P. J. Hesketh [и др.] // Journal of The Electrochemical Society. — 1993. — Т. 140, № 4. — С. 1080.
122. Etching pits and dislocations in Si {111} / A. Nijdam [и др.] // Sensors and Actuators A: Physical. — 2000. — Т. 86, № 3. — С. 238—247.
123. COMSOL Inc. — <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>.
124. Lumerical Inc. — <https://www.ansys.com/products/optics>.
125. Light interaction with photonic and plasmonic resonances / P. Lalanne [и др.] // Laser & Photonics Reviews. — 2018. — Т. 12, № 5. — С. 1700113.
126. Modelling the optical response of gold nanoparticles / V. Myroshnychenko [и др.] // Chemical Society Reviews. — 2008. — Т. 37, № 9. — С. 1792—1805.
127. 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.
128. Modal analysis of electromagnetic resonators: user guide for the man program / T. Wu [и др.] // Computer Physics Communications. — 2023. — Т. 284. — С. 108627.
129. *Yan W., Faggiani R., Lalanne P.* Rigorous modal analysis of plasmonic nanoresonators // Physical Review B. — 2018. — Т. 97, № 20. — С. 205422.
130. *Sauvan C.* Quasinormal modes expansions for nanoresonators made of absorbing dielectric materials: study of the role of static modes // Optics Express. — 2021. — Т. 29, № 6. — С. 8268—8282.
131. *Sehmi H. S., Langbein W., Muljarov E. A.* Optimizing the Drude-Lorentz model for material permittivity: Method, program, and examples for gold, silver, and copper // Physical Review B. — 2017. — Т. 95, № 11. — С. 115444.

132. *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.
133. Disordered optical metasurfaces: basics, design and applications / P. Lalanne [и др.] // *Advances in Optics and Photonics*. — 2025. — Т. 17, № 1. — С. 45—112.
134. Tailoring iridescent visual appearance with disordered resonant metasurfaces / A. Agreda [и др.] // *ACS Nano*. — 2023. — Т. 17, № 7. — С. 6362—6372.
135. The visual appearances of disordered optical metasurfaces / K. Vynck [и др.] // *Nature Materials*. — 2022. — Т. 21, № 9. — С. 1035—1041.
136. Controlling the optical scattering of plasmonic nanoparticles using a thin dielectric layer / A. Powell [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Т. 113, № 18.
137. Mie calculation of electromagnetic near-field for a multilayered sphere / K. Ladutenko [и др.] // *Computer Physics Communications*. — 2017. — Т. 214. — С. 225—230.
138. Short-and long-range sensing using plasmonic nanostructures: experimental and theoretical studies / E. Galopin [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Т. 113, № 36. — С. 15921—15927.
139. Surface-enhanced Raman spectroscopy / P. L. Stiles [и др.] // *Annual Review of Analytical Chemistry*. — 2008. — Т. 1. — С. 601—626.
140. *Aspnes D. E.* Optical properties of thin films // *Thin Solid Films*. — 1982. — Т. 89, № 3. — С. 249—262.

141. Thickness dispersion of surface plasmon of Ag nano-thin films: Determination by ellipsometry iterated with transmittance method / J. Gong [и др.] // Scientific Reports. — 2015. — Т. 5, № 1. — С. 9279.
142. *Toropov A. A., Shubina T. V.* Plasmonic effects in metal-semiconductor nanostructures. Т. 19. — OUP Oxford, 2015.
143. *Azzam R. M., Bashara N. M., Ballard S. S.* Ellipsometry and polarized light. — 1978.
144. *Losurdo M., Hingerl K.* Ellipsometry at the Nanoscale. Т. 268. — Springer, 2013.
145. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. — John Wiley & Sons, 2007.
146. Shape matters: plasmonic nanoparticle shape enhances interaction with dielectric substrate / P. Albella [и др.] // Nano Letters. — 2011. — Т. 11, № 9. — С. 3531—3537.
147. *Noguez C.* Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Т. 111, № 10. — С. 3806—3819.
148. *Chandler-Horowitz D., Amirtharaj P. M.* High-accuracy, midinfrared ($450\text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 4000\text{ cm}^{-1}$) refractive index values of silicon // Journal of Applied physics. — 2005. — Т. 97, № 12.
149. *Boyd I., Wilson J. I.* A study of thin silicon dioxide films using infrared absorption techniques // Journal of Applied Physics. — 1982. — Т. 53, № 6. — С. 4166—4172.
150. Low-temperature growth of silicon dioxide films: a study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy / G. Lucovsky [и др.] //

- Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. — 1987. — Т. 5, № 2. — С. 530—537.
151. Spectroscopic characteristics of SiO and SiO₂ solid films: Assignment and local field effect influence / I. Shaganov [и др.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2001. — Т. 12. — С. 351—355.
152. Optical anisotropy of boat-shaped silver nanoparticles embedded in silicon (110) / Y. A. Zharova [и др.] // Physics of Metals and Metallography. — 2025. — Т. 126, № 14. — С. 1768—1775.
153. *Uchinokura K., Sekine T., Matsuura E.* Raman scattering by silicon // Solid State Communications. — 1972. — Т. 11, № 1. — С. 47—49.
154. *Chowdhury J., Ghosh M.* Concentration-dependent surface-enhanced Raman scattering of 2-benzoylpyridine adsorbed on colloidal silver particles // Journal of Colloid and Interface Science. — 2004. — Т. 277, № 1. — С. 121—127.
155. Surface enhanced Raman scattering of brilliant green on Ag nanoparticles and applications in living cells as optical probes / Y. Wang [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Т. 111, № 45. — С. 16833—16839.
156. Surface enhanced Raman scattering of brilliant green: Packing density and stabilizing effect of the cationic surfactant CTAB on the “hotspot” spacing / G. N. Mathioudakis [и др.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2021. — Т. 610. — С. 125912.
157. 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.
158. Surface-enhanced Raman scattering substrate based on a Ag coated monolayer array of SiO₂ spheres for organic dye detection / M.-C. Wu [и др.] // RSC Advances. — 2014. — Т. 4, № 20. — С. 10043—10050.

159. *Hwang G. B., Allan E., Parkin I. P.* White light-activated antimicrobial paint using crystal violet // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2016. — Т. 8, № 24. — С. 15033—15039.
160. DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet / M. V. Canamares [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Т. 112, № 51. — С. 20295—20300.
161. Determination of chloramphenicol and crystal violet with surface enhanced Raman spectroscopy / K. Lai [и др.] // *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*. — 2011. — Т. 5. — С. 19—24.
162. *Šimáková P., Kočíšová E., Procházka M.* “Coffee Ring” Effect of Ag Colloidal Nanoparticles Dried on Glass: Impact to Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) // *Journal of Nanomaterials*. — 2021. — Т. 2021, № 1. — С. 4009352.
163. *Premasiri W., Lee J., Ziegler L.* Surface-enhanced Raman scattering of whole human blood, blood plasma, and red blood cells: cellular processes and bioanalytical sensing // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2012. — Т. 116, № 31. — С. 9376—9386.
164. Vibrational spectroscopy in protein research: from purified proteins to aggregates and assemblies / Y. Ozaki [и др.]. — Academic Press, 2020.
165. *Bisset A., Dines T. J.* Resonance Raman spectroscopic study of Methyl Red and Ethyl Red adsorbed on silica // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1995. — Т. 91, № 3. — С. 499—505.
166. *Si M., Kang Y., Liu R.* Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra of three kinds of azo-dye molecules on silver nanoparticles prepared by electrolysis // *Applied Surface Science*. — 2012. — Т. 258, № 15. — С. 5533—5537.

167. Generation of hot spots with silver nanocubes for single-molecule detection by surface-enhanced Raman scattering / M. Rycenga [и др.] // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. — 2011. — Т. 50, № 24. — С. 5473.