

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Ерминой Анны Андреевны

«Структурные и оптические свойства функционального композита на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа Ерминой А.А. посвящена исследованию структурных и оптических свойств функциональных композитов на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра, разработке методов их формирования, а также изучению особенностей локализованного плазмонного резонанса и гигантского комбинационного рассеяния света в созданных гибридных структурах. Работа направлена на создание и исследование ГКР-активных композитных систем, перспективных для применения в оптической сенсорике, наноплазмонике и высокочувствительном спектральном анализе.

В настоящее время ведутся активные исследования в области наноплазмоники, фотоники и создания функциональных гибридных материалов для задач высокочувствительной оптической диагностики, спектроскопии и сенсорики. Особый интерес представляют композитные структуры на основе полупроводниковых материалов и наночастиц благородных металлов, поскольку они позволяют сочетать уникальные электронные и оптические свойства полупроводников с выраженными плазмонными эффектами металлических наноструктур. Одним из наиболее перспективных направлений является создание плазмонных структур на основе кремния и серебра, обладающих высокой эффективностью локализации электромагнитного поля и способностью существенно усиливать сигнал комбинационного рассеяния света.

В последние годы метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) занимает одно из центральных мест среди современных методов высокочувствительного молекулярного анализа. Благодаря эффекту локализованного плазмонного резонанса интенсивность сигнала молекул, адсорбированных на поверхности металлических наноструктур, может возрастать на многие порядки величины. Это открывает широкие возможности для создания высокочувствительных сенсорных платформ, способных детектировать сверхмалые концентрации различных аналитов.

Особенно перспективным для реализации подобных систем является использование наночастиц серебра, обладающих выраженными плазмонными свойствами в видимой области спектра.

Кремний, в свою очередь, представляет собой один из наиболее технологически развитых и востребованных материалов современной микро- и нанoeлектроники. Использование монокристаллического кремния в качестве основы для формирования плазмонных композитов позволяет не только обеспечить высокую воспроизводимость структур, но и создавать гибридные системы с контролируемыми морфологическими и оптическими характеристиками. Кроме того, применение кремниевых подложек открывает возможности интеграции плазмонных структур в существующие технологии микроэлектроники, фотоники и сенсорных устройств.

Несмотря на значительный интерес к плазмонным композитам на основе благородных металлов и кремния, многие вопросы, связанные с механизмами формирования таких структур, их морфологией, распределением металлических наночастиц, а также особенностями локализованного плазмонного резонанса и усиления сигнала ГКР, остаются недостаточно изученными. В частности, большой интерес представляет исследование влияния геометрии и пространственного распределения серебряных наночастиц на спектральные характеристики композитов, а также анализ вклада отдельных плазмонных мод в формирование оптического отклика сложных гибридных структур.

Особую актуальность приобретают исследования, направленные на создание воспроизводимых и технологически реализуемых ГКР-активных структур, пригодных для практического применения в задачах химического анализа, экологического мониторинга, биомедицинской диагностики и создания сенсорных платформ нового поколения. В связи с этим диссертационная работа Ерминой А.А., посвященная исследованию структурных и оптических свойств функциональных композитов на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра, является безусловно актуальной, современной и представляет значительный научный и практический интерес.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 193 страницы машинописного текста, включая 81 рисунок и 7 таблиц. Библиография содержит 167 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, приведены сведения об апробации результатов, публикациях автора, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту

В первой главе диссертационной работы представлен подробный обзор фундаментальных и прикладных основ наноплазмоники. Рассмотрены физические механизмы взаимодействия электромагнитного излучения с металлическими наноструктурами, описаны особенности возникновения локализованного плазмонного резонанса и его влияние на оптические свойства наночастиц благородных металлов. Особое внимание уделено анализу факторов, определяющих спектральное положение и интенсивность плазмонных резонансов, включая размер, форму, взаимное расположение наночастиц, а также свойства окружающей среды. В главе подробно рассмотрены существующие методы синтеза металлических пленок и наночастиц на поверхности полупроводниковых подложек. Описаны подходы к формированию наночастиц серебра и других благородных металлов на поверхности кремния, включая методы гальванического вытеснения, химического осаждения и металл-стимулированного химического травления. Также рассмотрены методы внедрения металлических наночастиц в полупроводниковую матрицу и особенности формирования гибридных композитных структур на основе кремния и серебра. Кроме того, в первой главе приведен анализ современных литературных данных, посвященных применению плазмонных структур в задачах гигантского комбинационного рассеяния света, сенсорики и нанофотоники. Рассмотрены механизмы усиления сигнала ГКР, обсуждаются электромагнитный и химический вклады в усиление комбинационного рассеяния света, а также особенности использования наноструктур серебра в качестве ГКР-активных подложек. Следует отметить, что литературный обзор выполнен на высоком научном уровне, хорошо структурирован и позволяет сформировать полное представление о современном состоянии исследований в данной области.

Во второй главе диссертационной работы рассмотрены методы формирования композитных структур на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра. Особое внимание уделено процессам получения кремниевых структур с развитой поверхностью, а также особенностям формирования и внедрения серебряных наночастиц в кремниевую матрицу. Представлены основные технологические этапы подготовки образцов, включая металл-стимулированное химическое травление кремния и методы осаждения металлических наночастиц. В главе приведены результаты морфологической и

структурной характеристики полученных композитов с использованием современных методов электронной микроскопии и спектроскопии. Исследовано влияние параметров синтеза на размеры, форму и распределение серебряных наночастиц в кремниевых структурах. Показано, что предложенные методики позволяют формировать воспроизводимые композитные структуры с контролируемыми морфологическими характеристиками. Представленные результаты имеют важное значение для дальнейшего исследования оптических и плазмонных свойств разработанных композитов и позволяют установить взаимосвязь между условиями формирования структур и их функциональными характеристиками.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты исследования морфологии и структуры разработанных композитных систем на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра. Рассмотрены три типа структур: островковые пленки Ag на поверхности c-Si, массивы полусферических серебряных наночастиц на поверхности кремния, а также структуры с наночастицами Ag, внедренными в приповерхностный слой c-Si. В главе подробно проанализированы особенности формирования исследуемых структур, распределение наночастиц серебра, их размеры, форма и морфология поверхности композитов. Для исследования использовались современные методы структурного анализа и электронной микроскопии, что позволило получить детальную информацию о строении сформированных материалов. Особый интерес представляют результаты, связанные с исследованием процессов внедрения серебряных наночастиц в приповерхностный слой монокристаллического кремния и изменением морфологии структур при различных условиях формирования. Показано, что параметры синтеза оказывают существенное влияние на морфологические характеристики композитов и пространственное распределение серебряных наночастиц. Представленные результаты являются важными для дальнейшего понимания взаимосвязи между структурными особенностями композитных систем и их оптическими и плазмонными свойствами.

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты численного исследования оптических свойств композитных структур на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра. Основное внимание уделено анализу механизмов формирования локализованного плазмонного резонанса в структурах различной морфологии, а также исследованию распределения локальных электромагнитных полей вблизи металлических наночастиц. Автором проведено моделирование нескольких типов

композитных систем, включая островковые пленки серебра на поверхности c-Si, массивы полусферических Ag-наночастиц, а также структуры с Ag-наночастицами, внедренными в приповерхностный слой кремния. Численные расчеты выполнялись с использованием современных программных пакетов Ansys Lumerical и COMSOL Multiphysics на основе метода конечных разностей во временной области и метода конечных элементов. Особое внимание в главе уделено исследованию спектров экстинкции и анализу собственных плазмонных мод исследуемых структур с использованием формализма квазинормальных мод. Автором подробно рассмотрен вклад отдельных мод локализованного плазмонного резонанса в формирование спектрального отклика композитов сложной геометрии. Показано, что изменение размеров, формы и пространственного распределения серебряных наночастиц приводит к существенным изменениям распределения локальных электромагнитных полей и положения плазмонных резонансов. В результате численного моделирования были установлены закономерности влияния морфологических параметров композитных структур на их оптические характеристики и ГКР-активность. Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизмов усиления сигнала комбинационного рассеяния света и оптимизации параметров плазмонных структур для сенсорных приложений.

В пятой главе диссертационной работы представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств разработанных композитных структур на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра. Исследованы спектральные характеристики различных типов композитов, включая островковые пленки Ag на поверхности c-Si, массивы полусферических серебряных наночастиц, а также структуры с Ag-наночастицами, внедренными в приповерхностный слой кремния. Для исследования оптических свойств использовался широкий комплекс современных спектроскопических методов, включая спектральную эллипсометрию, спектроскопию полного внутреннего отражения, поляризационную спектрофотометрию и спектроскопию упругого рассеяния света в геометрии темного поля. Проведен детальный анализ спектров отражения, экстинкции и рассеяния света исследуемыми структурами. Особое внимание уделено экспериментальному исследованию локализованного плазмонного резонанса в разработанных композитах. Показано, что положение и интенсивность плазмонных полос существенно зависят от морфологии структур, размеров и формы серебряных наночастиц, а также степени их взаимодействия между собой и с кремниевой подложкой. Для структур с внедренными Ag-наночастицами продемонстрированы особенности спектрального отклика, связанные с изменением диэлектрического окружения металлических наночастиц

и их взаимодействием с полупроводниковой матрицей. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными численного моделирования, представленными в предыдущей главе, что подтверждает корректность использованных моделей и достоверность сделанных выводов. Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь между морфологией композитных структур и их оптическими свойствами, а также определить наиболее перспективные типы структур для дальнейшего использования в качестве ГКР-активных подложек.

В шестой главе работы исследованы функциональные свойства разработанных композитных структур в качестве ГКР-активных подложек. Рассмотрены возможности использования различных типов композитов на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра для усиления сигнала комбинационного рассеяния света и детектирования молекул-аналитов при низких концентрациях. Для исследования ГКР-активности автором использовались различные органические красители, включая бриллиантовый зеленый (БЗ), кристаллический фиолетовый (КФ) и метиловый красный (МК), обладающие различными спектральными характеристиками поглощения. Это позволило исследовать влияние взаимного положения полос локализованного плазмонного резонанса, спектров поглощения молекул и длины волны возбуждающего лазера на эффективность усиления сигнала комбинационного рассеяния света. В главе представлены результаты исследования ГКР-сигналов для структур на основе островковых пленок Ag, массивов полусферических серебряных наночастиц, а также наночастиц серебра, внедренных в приповерхностный слой c-Si. Для ряда структур были построены двумерные карты распределения интенсивности ГКР-сигнала, позволившие оценить пространственную однородность подложек и воспроизводимость сигналов. Показано, что наилучшую пространственную однородность демонстрируют структуры с высоким поверхностным фактором заполнения серебра, при этом относительное стандартное отклонение сигнала (RSD) для отдельных образцов составило около 19 %. Особый интерес представляют результаты, полученные для структур с Ag-наночастицами, внедренными в приповерхностный слой кремния. Для данных композитов была продемонстрирована возможность регистрации ГКР-сигналов от БЗ и КФ вплоть до концентраций 10 пмоль/л, что свидетельствует о высокой чувствительности разработанных подложек. Кроме того, автором проведена оценка коэффициентов усиления сигнала комбинационного рассеяния света для различных структур и аналитов. Следует отметить также исследование воспроизводимости ГКР-сигналов для подложек, изготовленных в разных сериях. Для пяти дополнительных образцов были получены значения относительного стандартного

отклонения сигнала, составившие 7 % для бриллиантового зеленого и 4 % для метилового красного, что свидетельствует о высокой воспроизводимости разработанных ГКР-активных структур. Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал разработанных композитных структур для применения в задачах высокочувствительной оптической сенсорики, аналитической химии и плазмонно-усиленной спектроскопии.

Приведенные в диссертационной работе результаты являются несомненно новыми и оригинальными. Их достоверность определяется использованием комплекса современных взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов исследования, включая электронную микроскопию, спектральную эллипсометрию, спектроскопию полного внутреннего отражения, спектроскопию упругого рассеяния света, спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния света, а также численное моделирование с использованием пакетов Ansys Lumerical и COMSOL Multiphysics. Достоверность полученных результатов также подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью результатов моделирования с экспериментом и большим количеством исследованных образцов.

Практическая значимость работы связана с разработкой и исследованием новых функциональных композитных структур на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра, перспективных для применения в качестве высокоэффективных ГКР-активных подложек и плазмонных сенсорных систем. Разработанные структуры обладают высокой чувствительностью, хорошей пространственной однородностью и воспроизводимостью сигнала, что открывает перспективы их применения в задачах высокочувствительного химического анализа, оптической сенсорики, наноплазмоники и создания аналитических платформ нового поколения.

В качестве замечаний можно высказать следующее:

1. В работе приведено обоснование выбора аналитов с различными полосами поглощения для исследования влияния спектрального перекрытия между полосой локализованного плазмонного резонанса и полосой поглощения молекул на коэффициент усиления ГКР. Вместе с тем представляло бы интерес проведение сравнительных исследований с использованием классических SERS-аналитов, обладающих хорошо изученными механизмами адсорбции на поверхности серебра (например, 4-меркаптопиридина или родамина 6G). Это позволило бы более детально разделить вклад электромагнитного и химического механизмов усиления и провести

прямое сопоставление характеристик разработанных подложек с литературными данными.

2. В диссертационной работе проведено подробное численное исследование оптических свойств отдельных Ag-наночастиц различной формы и размера, включая анализ собственных плазмонных мод и распределения локальных электромагнитных полей. Вместе с тем, поскольку экспериментально исследуемые структуры представляют собой разупорядоченные массивы наночастиц с различными межчастичными расстояниями, представляло бы интерес дополнительно провести моделирование систем из нескольких близко расположенных наночастиц или фрагментов массива. Это позволило бы более детально оценить вклад межчастичного плазмонного взаимодействия и формирования «горячих точек» в межчастичных зазорах в усиление сигнала ГКР.
3. В диссертационной работе подробно исследованы коэффициенты усиления ГКР и минимальные концентрации обнаружения аналитов для разработанных композитных структур. При этом оценка чувствительности подложек в основном проводилась на основании регистрации спектров при последовательном уменьшении концентрации аналита и определения минимальной концентрации, при которой сохраняется различимый ГКР-сигнал. Коэффициенты усиления рассчитывались по интенсивности характеристических пиков спектров КРС с использованием сравнительного аналитического выражения. Вместе с тем в работе отсутствует более строгая статистическая оценка предела обнаружения (LOD), широко применяемая в современной аналитической спектроскопии и сенсорике. В частности, не приведены калибровочные зависимости интенсивности сигнала от концентрации аналита, оценка фонового шума и расчет LOD по стандартным критериям, основанным на соотношении сигнал/шум (например, по критерию  $3\sigma/\text{slope}$ ). Проведение подобного анализа позволило бы более корректно сопоставлять характеристики разработанных ГКР-активных подложек с литературными данными и современными требованиями, предъявляемыми к высокочувствительным сенсорным системам.

Отмеченные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Ерминой А.А. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне, позволившее автору успешно решить поставленные в работе задачи.

На основании изложенного читаю, что диссертационная работа Ерминой Анны Андреевны «Структурные и оптические свойства функционального композита на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Ермина Анна Андреевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

**Официальный оппонент:**

кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник МГУ имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, лаборатория физических методов  
биосенсорики и нанотераностики

**Осминкина Любовь Андреевна**

18.05.2026

**Контактные данные:**

Тел.: +7985477162, email: osminkina@physics.msu.ru

**Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:**

01.04.10 – Физика полупроводников

**Адрес места работы:**

Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 2

И.о. декана физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
доктор физико-математических наук, профессор

**Белокуров Владимир Викторович**

