

ГКР-активные подложки на основе внедренных наночастиц Ag в объем *c*-Si: моделирование, технология, применение

© А.А. Ермина¹, Н.С. Солодовченко², К.В. Пригода^{1,3}, В.С. Левицкий⁴, С.И. Павлов¹, Ю.А. Жарова^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Национально исследовательский институт ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195221 Санкт-Петербург, Россия

⁴ ООО „НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике“, 194064 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: piliouguina@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 19 июня 2023 г.

Принята к публикации 20 июня 2023 г.

Представлен простой метод получения гибридных наноструктур SiO₂:Ag:Si и Ag:Si. Высокотемпературная обработка островковой пленки Ag на поверхности монокристаллического Si позволяет сохранить плазмонные свойства наночастиц Ag и защитить их от внешнего воздействия за счет покрытия термически выращенным слоем SiO₂. Расчет распределения напряженности электрического поля в структуре с внедренными наночастицами Ag в *c*-Si демонстрирует наличие собственных „горячих точек“ на углах наночастиц, что приводит к высокому коэффициенту усиления ($\sim 10^6$) комбинационного рассеяния света. Численный расчет зависимости спектрального положения локализованного плазмонного резонанса от геометрии структур может служить основой для их проектирования в будущем. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света показала надежное обнаружение метилового оранжевого, концентрация которого в водном растворе $< 10^{-5}$ М.

Ключевые слова: ГКР, наночастицы Ag, *c*-Si, метиловый оранжевый, локализованный плазмонный резонанс.

DOI: 10.21883/FTP.2023.04.55893.07k

1. Введение

Современной тенденцией является объединение наноплазмоники с хорошо развитой полупроводниковой технологией с целью создания новых функциональных гибридных структур для усиления сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) [1,2]. Возбуждение локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) в таких структурах внешней электромагнитной волной приводит к усилению сигнала КРС, а именно к гигантскому комбинационному рассеянию света (ГКР), коэффициент усиления (*KU*) которого может достигать 10^{11} [3]. Метод ГКР — это один из самых чувствительных неразрушающих аналитических методов с высокой скоростью получения отклика, доступных в настоящее время. Данный метод позволяет детектировать и исследовать сверхмалое количество вещества (аналита) вплоть до отдельных молекул, так как поперечное сечение КРС аналита на поверхности или вблизи металла увеличивается на порядки [4]. ГКР-активные подложки на основе кремния и благородных металлов обеспечивают существенное электромагнитное усиление КРС, связанное с возбуждением ЛПР [5–7]. Для достижения максимального усиления необходимо, чтобы положение максимума полосы поглощения аналита было близко к спектральному положению ЛПР, которое в свою очередь

зависит от морфологии структуры и диэлектрической проницаемости окружающей среды. Для практического применения требованиями к ГКР-активным подложкам являются: химическая инертность к аналиту и внешним воздействиям, стабильность и воспроизводимость. Поэтому исследование влияния геометрии ГКР-активных подложек на положение ЛПР установит закономерности, позволяющие путем варьирования структурными параметрами подложек управлять чувствительностью оптического отклика в видимом и ближнем ИК диапазонах. Благодаря всем этим качествам метод ГКР привлек внимание научного сообщества, за последние четыре десятилетия практическое использование ГКР-активных подложек резко возросло в самых разных областях. Например, в медицинской диагностике (изучение вирусов, клеток, тканей и ДНК) [8–10]; в биохимии и фармацевтике [11]; в криминалистике (идентификация запрещенных и опасных веществ, определение подлинности продукции с применением технологии спектральной маркировки) [12,13]; в экологии (обнаружение загрязняющих веществ) [14,15]; в пищевой промышленности (проверка на пестициды и т.д.) [16,17].

В данной работе для исследования усиления КРС мы предлагаем структуры, обладающие плазмонными свойствами, на основе серебряных наночастиц (AgНЧ), внедренных в объем монокристаллического кремния

(*c*-Si) при высокотемпературной обработке. В процессе термообработки происходит одновременное внедрение НЧ в объем *c*-Si подложки и закрытие их слоем термически выращенного SiO₂. Данный слой защищает структуру от внешних воздействий. Структуры на основе такого высокотехнологического материала, как кремний, являются очень перспективными для создания сенсорных чипов [5]. В качестве благородного металла было выбрано серебро, так как теоретические [18] и экспериментальные [19] исследования структур с наночастицами и пленками серебра имеют большее сечение экстинкции и тем самым большее усиление КРС по сравнению с золотыми структурами. Таким образом, на основе исследуемых структур возможна разработка многоазового датчика в качестве ГКР-активной подложки.

2. Методика эксперимента

2.1. Создание структур

В работе использовался *c*-Si *p*-типа с сопротивлением 10 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). После стандартной отмывки кремниевых пластин (рис. 1, п. 1) на их поверхностях методом химического осаждения из раствора (0.02M AgNO₃ + 5M HF, в соотношении 1:1) формировалась островковая пленка Ag в течение 30 с (рис. 1, п. 2). Далее исследуемые структуры подвергались высокотемпературной обработке при 1000°C в парах воды в течение 40 мин (рис. 1, п. 3). На нескольких структурах после термообработки был снят слой SiO₂ в разбавленном растворе плавиковой кислоты (20% HF) (рис. 1, п. 4).

В качестве аналита использовался водный раствор органического красителя метилового оранжевого (МО) (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) с разными концентрациями: 10⁻³, 10⁻⁴ и 10⁻⁵ М. Капли (2 мкл) наносились на каждую подложку, затем сушились на воздухе. Следует отметить, что полосы КРС от МО находятся в области 832–1619 см⁻¹ и не перекрываются с характерным пиком для кремния в области 520 см⁻¹. Поэтому именно МО был выбран в качестве аналита по сравнению с другими известными органическими красителями [20].

Элементный и морфологический анализ гибридных структур проводился на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-7001F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов и при ускоряющем напряжении 5 кэВ, оснащенный рентгенодисперсионным спектрометром. По РЭМ-изображениям и с помощью программы с открытым исходным кодом для анализа и обработки изображений ImageJ проводился статистический анализ наноструктур до и после термообработки, включающий определение размера НЧА_g, плотность покрытия ими поверхности кремниевой пластины (фактор заполнения) и межчастичное расстояние. После термообработки методом РЭМ на поперечном сечении структур были измерены толщины диоксида кремния и поперечные размеры НЧА_g. Методом энергодисперсионной рентгеновской

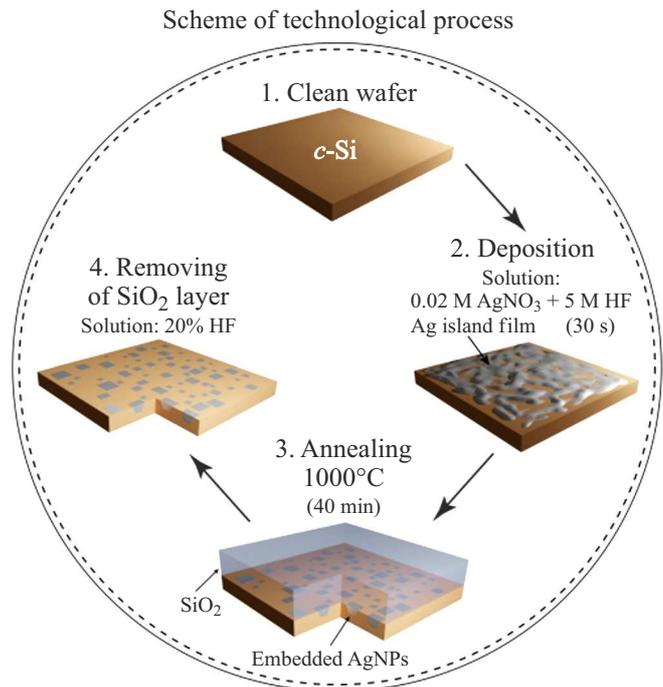


Рис. 1. Схематическое изображение технологических этапов изготовления ГКР-активных подложек.

спектроскопии был проведен микроанализ поперечного сечения полученных структур в режиме отраженных электронов.

Измерения ИК-спектров пропускания проводились на ИК фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 с ИК-микроскопом AIM-8000 (Shimadzu Corp., Япония). Измеряемый спектральный диапазон 1.4–11 мкм.

Спектры КРС были измерены на спектрометре Labram HR800 (HORIBA, Франция), оснащенный лазером, генерирующим излучение на длине волны 532 нм с мощностью 60 мВт для предотвращения повреждения аналита. Во время измерений использовалась решетка 600 штрихов/мм, а для фокусировки луча лазера на поверхности образца в пятно диаметром ~1 мкм применялся объектив Olympus 100× (NA = 0.9).

2.2. Вычислительный метод

Численное моделирование оптических свойств структур было проведено с помощью коммерческого программного обеспечения COMSOL Multiphysics, используя метод конечных элементов (англ. Finite Element Method (FEM)). Для описания основных оптических зависимостей достаточно использовать 2D модель, которая является приближенной к реальным структурам, что позволило нам не прибегать к долгим и высокозатратным вычислениям [21]. Схематическая 2D модель структуры с внедренными НЧА_g в *c*-Si изображена на рис. 2. Вдоль оси *x* использовались периодические граничные условия. Свет падает по оси *y* под нормаль-

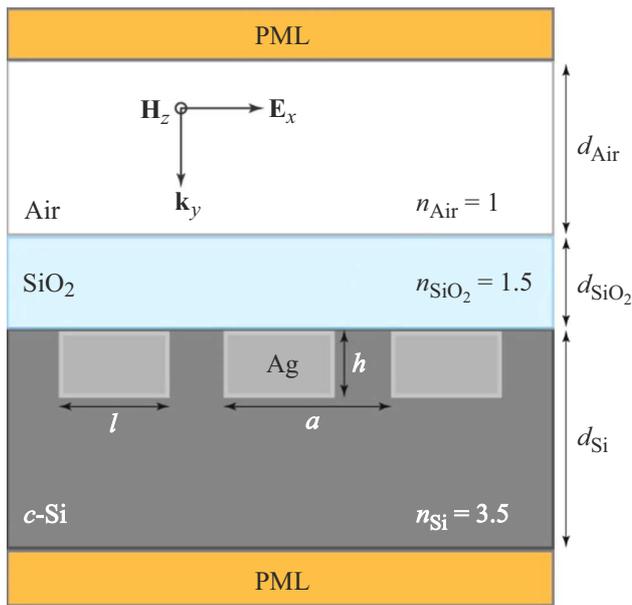


Рис. 2. Схематическая 2D модель, которая использовалась в расчетах для внедренных НЧАg при термообработке в течение 40 мин, где a — период решетки, l — длина НЧАg, h — высота НЧАg, d — толщины и n — показатель преломления слоев.

ным углом падения. Сверху и снизу модели использовался идеально согласованный слой (англ. Perfectly Matched Layer (PML)), чтобы не учитывать отражение волны от границ. Геометрические параметры 2D модели структуры были получены из анализа РЭМ-изображений структур (см. таблицу).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Численные расчеты

В процессе проведения численного моделирования исследовалось влияние геометрических параметров структур (периода (a), размера (l), высоты (h) НЧАg, а также толщины слоя SiO₂ (d_{SiO_2})) на положение низкочастотного (дипольной моды) ЛППР. На первом этапе необходимо было определить при каком соотношении межчастичного расстояния (периода) к размеру наночастиц положение ЛППР будет меняться незначительно, т.е. будет происходить слабое взаимодействие между наночастицами. Это необходимо, чтобы исключить из

Морфологические параметры структур после термической обработки в течение 40 мин

Размер l , нм	223 ± 106
Аспектное отношение l/h	1.76 ± 0.34
Межчастичное расстояние a , нм	297 ± 92
Фактор заполнения, %	39
Толщина SiO ₂ , нм	510

расчетов сложное взаимодействие между частицами и исследовать только влияние геометрии наноструктур на положение ЛППР. На рис. 3, *a* представлены зависимости положения ЛППР от аспектного отношения периода к размеру наночастиц без покрывающего слоя SiO₂ ($d_{SiO_2} = 0$), определяемые по максимуму коэффициента поглощения в спектрах.

Расчеты, представленные на рис. 3, сделаны для размеров (l) наночастиц 100, 150, 200 и 250 нм. Вертикальной пунктирной линией на рис. 3, *a* ($a/l = 1.5$) разделены области, где положение ЛППР сильно зависит от аспектного отношения (coupling region) и где изменение положения ЛППР незначительно (weak coupling region)

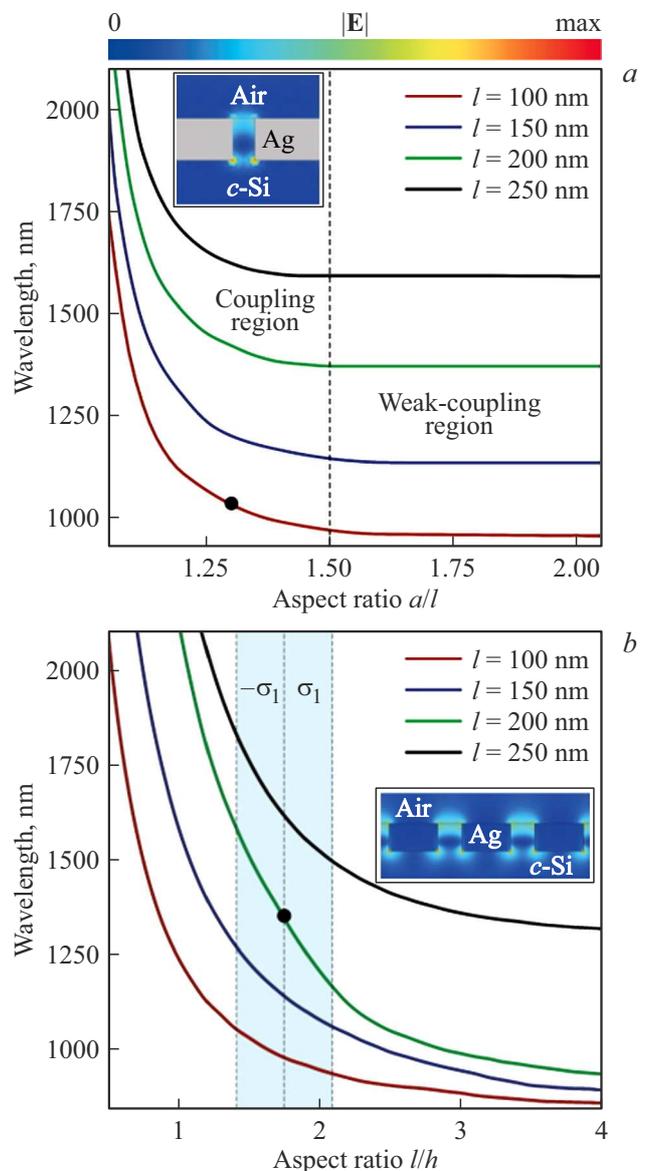


Рис. 3. *a* — зависимости положения ЛППР от аспектного отношения a к l (100, 150, 200, 250 нм) НЧАg; *b* — зависимости положения ЛППР от аспектного отношения l (100, 150, 200, 250 нм) к h НЧАg. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

region). Для дальнейших расчетов положения ЛППР в зависимости от аспектного отношения фиксировалось значение $a/l = 1.5$, при котором имеется слабый вклад межчастичного взаимодействия. На вставке изображено распределение напряженности электрического поля $|\mathbf{E}|$ между двумя НЧАг с $l = 100$ нм для аспектного отношения a/l , представленного черной точкой в области взаимодействия между частицами.

На рис. 3, *b* представлены зависимости положения ЛППР от аспектного отношения размера наночастицы к ее высоте (l/h). Голубой области соответствует среднеквадратичное отклонение (σ_1) по аспектному отношению (l/h), равное 0.34 (см. таблицу). В расчетах для размеров наночастиц > 200 нм наблюдается дифракционная мода, которая искажает низкочастотную моду ЛППР, что хорошо показывает поведение кривой для $l = 250$ нм при аспектном отношении $l/h > 1.76$. На вставке к рис. 3, *b* изображено распределение напряженности электрического поля $|\mathbf{E}|$ между внедренными НЧАг с аспектным отношением, равным 1.76, указанным в черной точке.

Также были проведены расчеты зависимости положения ЛППР от толщины покрывающего SiO_2 -слоя. Расчет показал слабо выраженные синусоидальные отклонения положения ЛППР от положения ЛППР без SiO_2 .

С помощью зависимостей, представленных на рис. 3, можно проектировать структуры заданных размеров, ожидать проявление низкочастотного ЛППР и, как следствие, усиление КРС в определенных диапазонах длин волн. Такой прогноз важен для создания ГКР-активных подложек.

Для качественного изучения оптических свойств внедренных НЧАг в *c*-Si подложку нами была разработана 3D модель ($d_{\text{SiO}_2} = 0$) в COMSOL Multiphysics с периодическими граничными условиями. Был выбран промежуточный размер внедренной наночастицы $l = 150$ нм с аспектными отношениями $a/l = 1.5$ и $l/h = 1.76$. Коэффициент усиления ($KV_{\text{Ag/Si}}$) представленной системы оценивался как [22,23]

$$EF_{\text{Ag/Si}} = \frac{1}{S} \iint_S \frac{|\mathbf{E}_{\text{Ag/Si}}|^4}{|\mathbf{E}_0|^4} dS, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_{\text{Ag/Si}}$ и \mathbf{E}_0 — локальный и падающий векторы напряженности электрического поля соответственно; S — поверхность интегрирования, расположенная на расстоянии 0.1 нм от границы воздух — Ag/Si.

Таким образом, максимальный коэффициент усиления от структуры составил $KV_{\text{Ag/Si}} = 1.1 \cdot 10^6$ на длине волны 795 нм. Наличие прямых углов у металлической наночастицы приводит к сильной локализации поля на данных углах, а именно к образованию собственных „горячих точек“ (англ. „hot spots“). В результате рассеянное поле от молекул МО, прикрепленных к поверхности ГКР-подложки, сильно возрастает. На длине волны 532 нм, что соответствует излучению лазера в эксперименте, $KV_{\text{Ag/Si}} = 1.4 \cdot 10^3$. Для сравнения был рассчитан KU от кремниевой подложки без внедренных

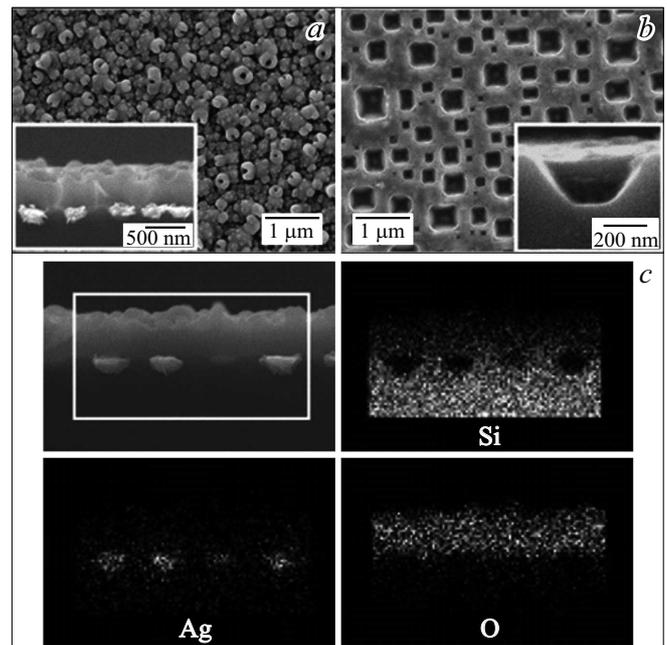


Рис. 4. РЭМ-изображения структуры после термической обработки: *a* — вид сверху (вставка — поперечное сечение); *b* — вид сверху после удаления НЧАг (вставка — поперечное сечение); *c* — поперечное сечение структуры, рамкой выделен участок, по которому проводился энергодисперсионный рентгеновский анализ элементов.

НЧАг, который равен $KV_{\text{Si}} = 0.03$. Для структуры с толстым слоем SiO_2 (~ 500 нм) $KV_{\text{SiO}_2/\text{Ag/Si}} \sim 10$.

3.2. Морфология полученных структур

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения структур после термической обработки островковой пленки Ag на 1000°C в течение 40 мин.

В таблице представлены значения размеров (l), аспектные отношения размера к высоте (l/h), межчастичное расстояние (a), фактор заполнения НЧАг поверхности *c*-Si, толщина слоя SiO_2 .

На рис. 4, *c* видно, что при термообработке в течение 40 мин НЧАг полностью погружаются в объем кремниевой пластины и покрываются слоем SiO_2 . Надо отметить, что НЧАг, внедряясь в кремниевую пластину, приобретают форму обратно перевернутой пирамиды (рис. 4, *b*). Это связано с локальным изменением скоростей роста SiO_2 под НЧАг и проявлением анизотропии окисления при высокотемпературной обработке кремния. Грани пирамиды представляют собой плоскости (111) с наименьшей скоростью окисления, а НЧАг полностью заполняют образовавшиеся пустоты.

3.3. Оптические свойства полученных структур

Результаты эллипсометрических исследований НЧАг на поверхности *c*-Si после химического осаждения по-

дробно рассмотрены нами в работах [24,25]. Островковые пленки Ag с толщиной слоя ~ 50 нм проявляют резонансную особенность в спектрах диэлектрической функции — плазмонный резонанс в продольной моде ($E = 3.9$ эВ), причем комплексная диэлектрическая функция ϵ близка к характеристике объемного Ag.

Исследования спектров пропускания полученных структур представлены на рис. 5. Кремний обладает хорошей прозрачностью в диапазоне от 1.2 мкм и более, в отличие от видимого спектрального диапазона, в котором невозможно измерить спектры пропускания. В диапазоне от 1.6 до 2.5 мкм для образцов после высокотемпературной термической обработки наблюдается минимальное пропускание ($< 7\%$), по сравнению со спектром *c*-Si, и его значение приближается к значению островковой пленки Ag. Возможно, это связано с частичным поглощением излучения на НЧАг. Полоса ~ 9.1 мкм на рис. 5 характеризуется кислородным поглощением. Такой провал в пропускании связан с толстым слоем SiO₂ (~ 510 нм) на структуре.

Чтобы избежать возможного перекрытия полос КРС аналита характерными полосами КРС изготовленных образцов, были проведены измерения, представленные на рис. 6. Спектры КРС исходных пластин: чистой кремниевой подложки, островковой пленки Ag и структур после термической обработки в течение 40 мин. На всех спектрах наблюдается линия в области 520 см⁻¹, соответствующая рассеянию на оптических фонах 1-го порядка кристаллической решетки *c*-Si и менее интенсивная полоса КРС 2-го порядка для Si (940–980 см⁻¹) [26]. Также на спектре от образца с островковой пленкой Ag (зеленая линия) отчетливо видна интенсивная полоса при ~ 240 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связей Ag–N [27].

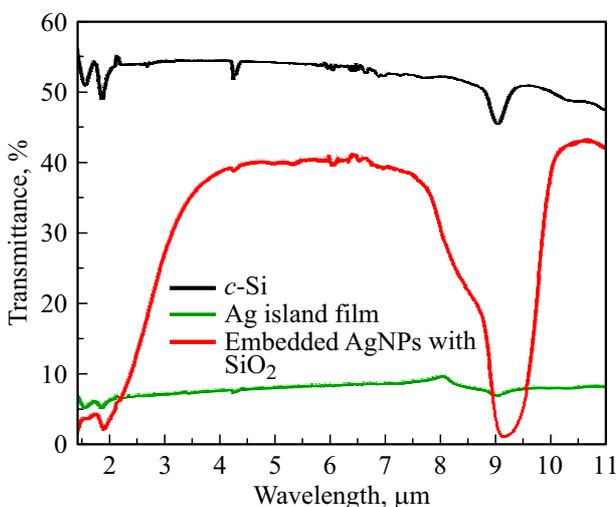


Рис. 5. Спектры пропускания исследуемых структур: черная линия — *c*-Si; зеленая линия — островковая пленка Ag; красная линия — внедренные НЧАг, покрытые слоем SiO₂.

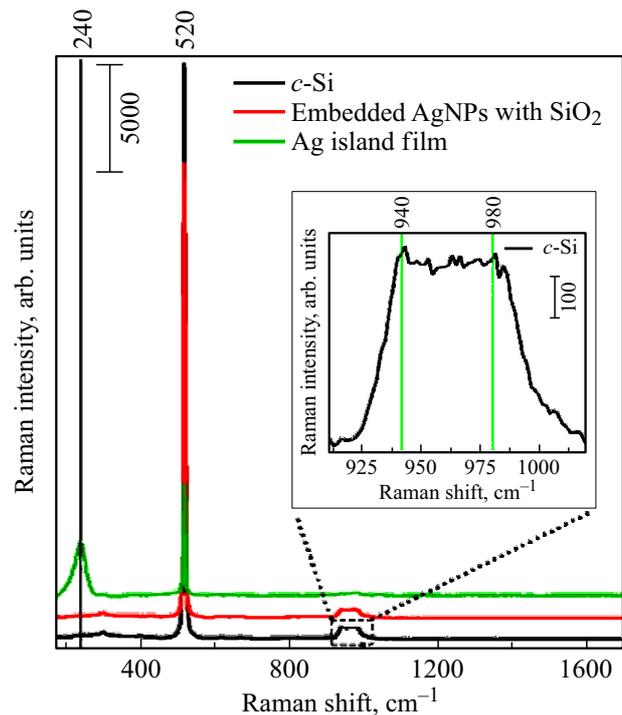


Рис. 6. Спектры КРС образцов без МО: черная линия — спектр КРС чистой *c*-Si пластины; красная линия — спектр КРС структуры с внедренными НЧАг, покрытыми слоем SiO₂; зеленая линия — спектр КРС островковой пленки Ag.

Важно отметить, что на структурах, полученных после термической обработки, не наблюдается других полос, кроме характерных линий для *c*-Si. При этом для островковой пленки Ag полоса 520 см⁻¹ сильно подавлена и практически полностью отсутствует полоса (940–980 см⁻¹). Для структур после термообработки отмечено незначительное уменьшение интенсивности характерных полос для *c*-Si на 520 и 940–980 см⁻¹.

На рис. 7 представлен спектр исходного материала МО в виде порошка (оранжевая линия), на котором хорошо видны все характерные пики МО. Пики КРС порошка МО: 832, 922, 1032, 1117, 1143, 1197, 1312, 1364, 1389, 1417, 1444, 1590, 1619 см⁻¹ (рис. 7), что явно совпадает с данными [28]. Полоса на 922 см⁻¹ $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Me}}$ указывает на метильную группу, а 1032 см⁻¹ относится к ароматическим кольцам [28]. Согласно источнику [29], пики на 1197 см⁻¹/1117 см⁻¹ проявляют $\nu(\text{Ph}-\text{N}) + \delta(\text{C}-\text{H})$ валентные и деформационные колебания (где Ph — фенильная группа). Полосы на 1143 см⁻¹ — за счет $\delta(\text{C}-\text{H})$ деформационного колебания. На 1364 см⁻¹ имеются $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Me}} + \delta(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})$ валентные и деформационные колебания. На 1417 см⁻¹/1389 см⁻¹ проявляются $\nu(\text{N}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})$ валентные и деформационные колебания. На 1444 см⁻¹ $\nu(\text{C}-\text{C})$ валентное колебание. На 1590 см⁻¹/1619 см⁻¹ — за счет $\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{C})$ валентного и деформационного ко-

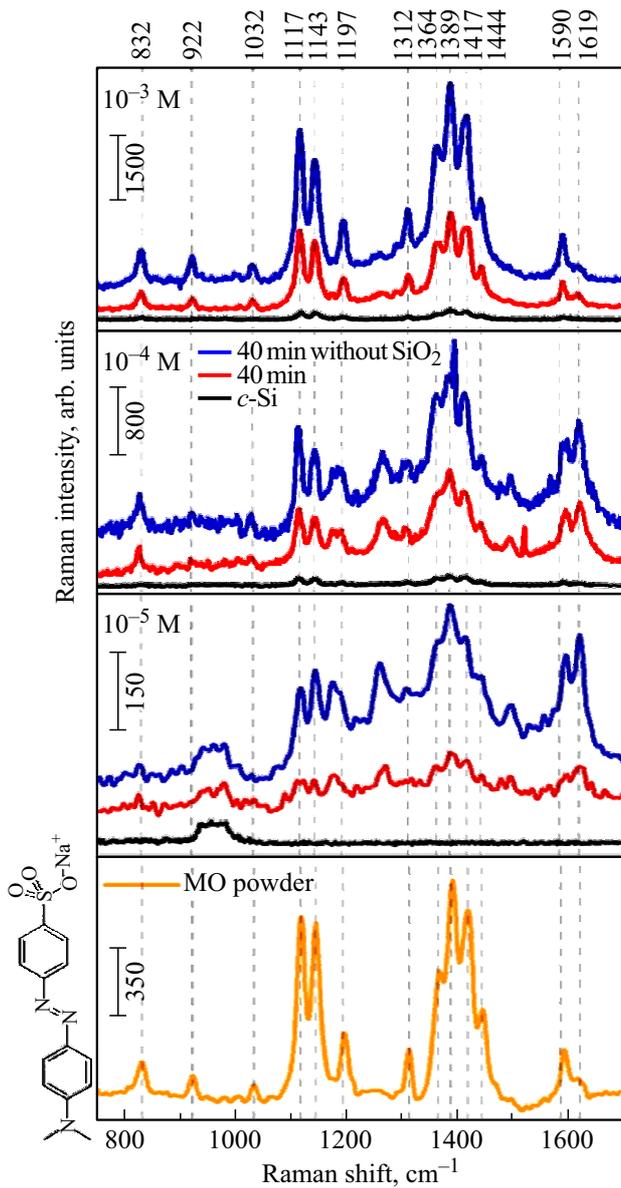


Рис. 7. ГРК спектры МО разной концентрации 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} М и спектр КРС порошка МО на кварцевой подложке. Черная линия — исходная *c*-Si подложка, красная линия — внедренные НЧАг под слоем SiO_2 , синяя линия — внедренные НЧАг с удаленным слоем SiO_2 .

лебаний. Абсорбция молекулы МО на поверхности с Ag осуществляется через группу $\text{N}=\text{N}$, поэтому на $1417\text{ см}^{-1}/1389\text{ см}^{-1}$ наблюдаются самые интенсивные полосы из-за очень сильного валентного колебания $\nu(\text{N}=\text{N})$ [29].

Далее на структуры, исследуемые в данной работе, наносился водный раствор органического красителя МО, детали нанесения описаны в разд. 2.1. Проводились измерения ГРК в зависимости от концентрации анализата (синие, красные и черные линии на рис. 7). Измерения проводились в разных точках по всей площади образцов для воспроизводимости измерений и провер-

ки равномерности свойств структур по площади. На рис. 7 представлены усредненные спектры, отклонение от среднего составляет $< 10\%$, что подтверждает высокую воспроизводимость результатов, несмотря на разупорядоченную структуру и разброс размеров НЧАг. Для сравнительного анализа водные растворы МО были также нанесены на исходную чистую *c*-Si подложку (черная линия на рис. 7). На чистых *c*-Si подложках невозможно обнаружить четкий сигнал от МО для всех исследуемых концентраций, так как отсутствует локальное усиление электромагнитного поля. Несмотря на то что для концентрации МО 10^{-5} М (рис. 7) основные полосы МО отчетливо видны на структурах с НЧАг, также наблюдается широкая полоса на $940\text{--}980\text{ см}^{-1}$, характерная для *c*-Si. При увеличении концентрации МО от 10^{-4} до 10^{-3} М мы видим полное исчезновение полос *c*-Si и усиление сигнала КРС МО. Стоит отметить, что при толщине слоя $\text{SiO}_2 \sim 510$ нм, покрывающей НЧАг, интенсивность сигнала КРС резко падает, что связано с уменьшением чувствительности, так как не происходит контакта анализата с собственными „горячими точками“, большинство пиков МО становятся менее выраженными и сильно размытыми. В то же время самые интенсивные полосы МО, связанные с сильными валентными колебаниями $\nu(\text{N}=\text{N})$ на $1417\text{ см}^{-1}/1389\text{ см}^{-1}$, четко просматриваются. Полосы на $1197\text{ см}^{-1}/1312\text{ см}^{-1}$ для концентраций 10^{-4} и 10^{-5} М размываются и сдвигаются, что, возможно, связано с длинами химических связей анализата. Более короткая длина связи МО вызывает сдвиг в сторону более высоких волновых чисел и наоборот. Соответственно, если длина химической связи МО изменяется, будет наблюдаться сдвиг КРС [28].

Экспериментальное значение $K_{\text{Ag/Si}}$ составило $K_{\text{У,exp}} = 2.5 \cdot 10^3$, порядок которого совпадает с численно рассчитанным $K_{\text{У}}$, представленным в разд. 3.1. Было рассмотрено отношение значений одного и того же пика, например, на 1389 см^{-1} (рис. 7) для структуры с внедренными НЧАг с МО и *c*-Si подложки с МО той же концентрации.

4. Заключение

В результате данной работы были получены ГРК-активные подложки на основе монокристаллического кремния и серебряных наночастиц. Гибридные структуры были сформированы при высокотемпературной обработке (1000°C) исходной структуры — островковой пленки Ag, которая формировалась методом химического осаждения. Таким образом, были получены структуры с внедренными частицами Ag в *c*-Si, средний размер которых составил 223 ± 106 нм. Толщина термически выращенного слоя SiO_2 , который защищает НЧАг от внешнего воздействия, составила ~ 510 нм.

Численные расчеты показали, что такие структуры обладают наличием ЛПР в широком (ближнем ИК) спектральном диапазоне в зависимости от размера НЧАг

и их межчастичного расстояния. В то же время из-за сильной локализации электромагнитного поля именно на металлической наночастице структуры с большим слоем SiO₂ могут оказаться менее эффективными в качестве ГКР-активных подложек из-за резкого падения чувствительности. Также расчеты показали, что структуры с заданным периодом внедренных НЧАг без защитного слоя SiO₂ демонстрируют максимальный коэффициент усиления ГКР $\sim 10^6$.

Исследования ГКР МО демонстрируют высокую степень обнаружения аналита на изготовленных структурах без SiO₂. Наличие размытых пиков и уменьшение интенсивности для структур с наличием SiO₂, возможно, можно будет решить, оптимизируя толщину SiO₂, размеры НЧАг и межчастичные расстояния. Из численных расчетов и экспериментальных данных однозначно видно, что перспективным в развитии таких структур является создание упорядоченных структур, что резко увеличит наличие собственных „горячих точек“ на углах наночастиц и, как следствие, приведет к резкому увеличению коэффициента усиления ГКР. Объединение полупроводниковой технологии и наноплазмоники позволит создавать в одном технологическом цикле чипы для применения в качестве ГКР-активных подложек.

Благодарности

Авторы признательны А.А. Красилину за обсуждение материалов статьи.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (Проект № 0040-2019-0012).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Langer, et. al. *ACS Nano*, **149** (1), 28 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>
- [2] R. Wu, T. Mathieu, C.J. Storey, Q. Jin, J. Collins, L.T. Canham, A. Kaplan. *Adv. Optical Mater.*, **9**, 2002119 (2021). <https://doi.org/10.1002/adom.202002119>
- [3] C. Zong, M. Xu, L.-J. Xu, T. Wei, X. Ma, X.-S. Zheng, R. Hu, B. Ren. *Chem. Rev.*, **118** (10), 4946 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00668>
- [4] L. Xie, H. Zeng, J. Zhu, Z. Zhang, W. Xia. *Nano Res.*, **15**, 4374 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12274-021-4017-4>
- [5] Q. Zou, S. Mo, X. Pei, Y. Wang, T. Xue, M. Mayilam, G. Qin. *AIP Advances*, **8**, 085302 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5039600>
- [6] J. Wang, Z. Jia, C. Lv. *Opt. Express*, **26**, 6507 (2018). <https://doi.org/10.1364/OE.26.006507>
- [7] A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, K.V. Prigoda, V.S. Levitskii, V.O. Bolshakov, M.Yu. Maximov, Yu.M. Koshtyal, S.I. Pavlov, V.A. Tolmachev, Yu.A. Zharova. *Appl. Surf. Sci.*, **608**, 155146 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155146>
- [8] Z. Zhang, J. Wang, K.B. Shanmugasundaram, B. Yeo, A. Möller, A. Wuethrich, L.L. Lin, M. Trau. *Small*, **16**, 1905614 (2020). <https://doi.org/10.1002/smll.201905614>
- [9] S. Bamrungsap, A. Treetong, C. Apiwat, T. Wuttikhun, T. Dharakul. *Microchim. Acta*, **183**, 249 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1639-9>
- [10] W. Kim, S.H. Lee, J.H. Kim, Y.J. Ahn, Y.-H. Kim, J.S. Yu, S. Choi. *ACS Nano*, **12** (7), 7100 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02917>
- [11] D. Zhang, P. Liang, Z. Yu, J. Xia, D. Ni, D. Wang, Y. Zhou, Y. Cao, J. Chen, J. Chen, S. Jin. *J. Hazard. Mater.*, **382**, 121023 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121023>
- [12] W. Fan, S. Yang, Y. Zhang, B. Huang, Z. Gong, D. Wang, M. Fan. *ACS Sensors*, **5** (11), 3599 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01908>
- [13] T. Liyanage, A. Rael, S. Shaffer, S. Zaidi, J.V. Goodpaster, R. Sardar. *Analyst*, **143**, 2012 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8AN00008E>
- [14] H. Sun, X. Li, Z. Hu, C. Gu, D. Chen, J. Wang, B. Li, T. Jiang, X. Zhou. *Appl. Surf. Sci.*, **556**, 149748 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149748>
- [15] X. He, X. Zhou, Y. Liu, X. Wang. *Sensors Actuators B: Chem.*, **311**, 127676 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127676>
- [16] Z. Deng, X. Chen, Y. Wang, E. Fang, Z. Zhang, X. Chen. *Anal. Chem.*, **87** (1), 633 (2015). <https://doi.org/10.1021/ac503341g>
- [17] J. Chen, Y. Huang, P. Kannan, L. Zhang, Z. Lin, J. Zhang, T. Chen, L. Guo. *Anal. Chem.*, **88** (4), 2149 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03735>
- [18] E. Galopin, J. Niedziółka-Jönsson, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, A. Noual, R. Boukherroub, S. Szunerits. *J. Phys. Chem. C*, **114** (27), 11769 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp1023839>
- [19] K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp. *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2006). <https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6>
- [20] M.-C. Wu, M.-P. Lin, S.-W. Chen, P.-H. Lee, J.-H. Li, W.-F. Su. *RSC Advances*, **4**, 10043 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3RA45255G>
- [21] E. Galopin, A. Noual, J. Niedziółka-Jönsson, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, A. Noual, R. Boukherroub, S. Szunerits. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15921 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp905154z>
- [22] R.P. Van Duyne (ed. by C.B. Moore). (N. Y., Academic Press, 1979) p. 101.
- [23] P. Hildebrandt, M. Stockburger. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5935 (1984). <https://doi.org/10.1021/j150668a038>
- [24] V.A. Tolmachev, E.V. Gushchina, I.A. Nyapshaev, Yu.A. Zharova. *Thin Sol. Films*, 139352 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139352>
- [25] Y. Zharova, A. Ermina, S. Pavlov, Y. Koshtyal, V. Tolmachev. *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1900318 (2019). <https://doi.org/10.1002/pssa.201900318>
- [26] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer Series in Materials Science, 1995). doi:10.1007/978-3-662-09109-8

- [27] J. Chowdhury, M. Ghosh. *J. Colloid Interface Sci.*, **277**, 121 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.030>
- [28] A. Zarei, A. Shafiekhani. *Mater. Chem. Phys.*, **242**, 122559 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122559>
- [29] M.Z. Si, Y.P. Kang, Z.G. Zhang. *Appl. Surf. Sci.*, **255** (11), 6007 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.055>

Редактор А.Н. Смирнов

SERS-active substrates based on embedded Ag nanoparticles in *c*-Si: modeling, technology, application

A.A. Ermina¹, N.S. Solodovchenko², K.V. Prigoda^{1,3}, V.S. Levitskii⁴, S.I. Pavlov¹, Yu.A. Zharova¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University, School of Physics and Engineering

197101 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

195221 St. Petersburg, Russia

⁴ RnD Center TFTE

194064 St. Petersburg, Russia

Abstract A simple method for obtaining SiO₂:Ag:Si and Ag:Si hybrid nanostructures is presented. High temperature annealing of an Ag island film on a single-crystal Si surface makes it possible to preserve the plasmonic properties of Ag nanoparticles and protect them from further external influences by coating them with a thermally grown layer of SiO₂. The calculation of the electric field strength distribution in the structure with embedded Ag nanoparticles in Si demonstrates the presence of its own „hot spots“ at the corners of the nanoparticles, which leads to a high enhanced factor ($\sim 10^6$) of Raman scattering. The numerically calculated dependences of the localized plasmon resonance position on the geometry of the structures can serve as a basis for designing such structures in the future. Surface-enhanced Raman spectroscopy of the obtained structures showed reliable detection of an aqueous solution of methyl orange the concentration of which is below 10^{-5} M.