

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и процессов управления
Дальневосточное отделение Российской академии наук

На правах рукописи



Мицай Евгений Викторович

**ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ
С ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОНТРОЛЕМ
НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ РЕЗОНАНСНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР**

Специальность 1.3.19 – Лазерная физика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук,
А.А. Кучмижак

Владивосток – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Неинвазивные ГРКС-измерения при помощи нанотекстурированной поверхности «чёрного» кремния	32
1.1 Изготовление подложек «чёрного» кремния и их оптическая характеристика	33
1.2 Неинвазивная ГРКС-идентификация аналитов с использованием подложек чёрного кремния	40
1.3 Неинвазивная регистрация конверсии ПАТФ в ДМАБ, катализируемой коллоидным серебром в водном растворе метанола	50
Выводы к главе 1	54
Глава 2. Особенности локального лазерно-индуцированного нагрева кремниевых наноколонн	55
2.1 Изготовление кремниевых наноколонн и их оптическая характеристика	57
2.2 Локальная термометрия лазерно-индуцированного нагрева наноструктур из кристаллического кремния на основе спектроскопии его фононных мод	61
Выводы к главе 2	69
Глава 3. Влияние лазерно-индуцированного нагрева кремний-германиевых наноструктур на интенсивность сигнала адсорбированных молекул аналита в процессе ГРКС-измерения	70
3.1 Изготовление подложек с кремний-германиевыми наночастицами и их оптическая характеристика	72
3.2 КРС спектроскопия термочувствительных фононных мод в сплавных наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	85
3.3 Неинвазивная неразрушающая ГРКС-идентификация аналитов с температурной обратной связью наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	90

Выводы к главе 3	94
Заключение	96
Список литературы	98

Список сокращений

АСМ	–	атомно-силовая микроскопия
ГКРС	–	гигантское комбинационное рассеяние света
ДМАБ	–	4,4'-димеркаптоазобензол
КРС	–	комбинационное рассеяние света
ПАТФ	–	пара-аминотиофенол
ПП	–	показатель преломления
ПЭМ	–	просвечивающий электронный микроскоп
СТМ	–	сканирующая туннельная микроскопия
СЭМ	–	сканирующий электронный микроскоп
b-CuO	–	чёрный оксид меди
b-Si	–	чёрный кремний
EF	–	коэффициент усиления
FDTD	–	метод конечных разностей во временной области
FTIR	–	инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием
NA	–	числовая апертура

Введение

Идентификация органических загрязнителей, а также взрывоопасных и наркотических веществ является актуальной задачей в областях мониторинга окружающей среды, медицинской диагностики и судебного анализа [1-4]. Зачастую, такая задача может быть решена с использованием бесконтактных оптических методов регистрации сигналов [5-7]. Среди них, широкое распространение получили сенсорные устройства, в основе которых лежит эффект комбинационного рассеяния света (КРС), за счёт которого становится возможным идентифицировать сверхмалые концентрации органических молекул, как осаждённых на поверхность, так и растворённых в жидкости [8-14].

Эффект КРС основан на неупругом рассеянии оптического излучения на молекулах анализируемого вещества с изменением частоты излучения (рисунок в 1,а). В случае упругого или Рэлеевского рассеяния, фотоны отклоняются от направления своего движения, не изменяя своей энергии. При неупругом столкновении фотон теряет или приобретает часть энергии (Стоксово и Антистоксово рассеяние, соответственно). Величина изменения энергии фотона ΔE , соответствующая разности энергий двух разрешённых состояний молекулы, равна изменению её колебательной и/или вращательной энергии. Частоты колебаний зависят от массы атомов и силы связей между ними: тяжёлые атомы и слабые связи имеют частотные сдвиги небольшой величины, а лёгкие атомы и прочные связи выражаются в больших сдвигах. Таким образом, в спектре рассеянного монохроматического излучения появляются дополнительные спектральные линии, положение которых определяется молекулярным строением детектируемого вещества, что позволяет идентифицировать его уникальный «химический отпечаток».

Детектирование КРС спектра происходит за счёт облучения исследуемого вещества остросфокусированным лазерным излучением. Часть рассеянного на объекте исследования излучения собирается фокусирующим объективом и

пропускается через режекторной светофильтр, отделяющий слабый КРС сигнал от более интенсивного Рэлеевского, после чего спектральный состав излучения анализируется решёточным спектрометром [15-18].

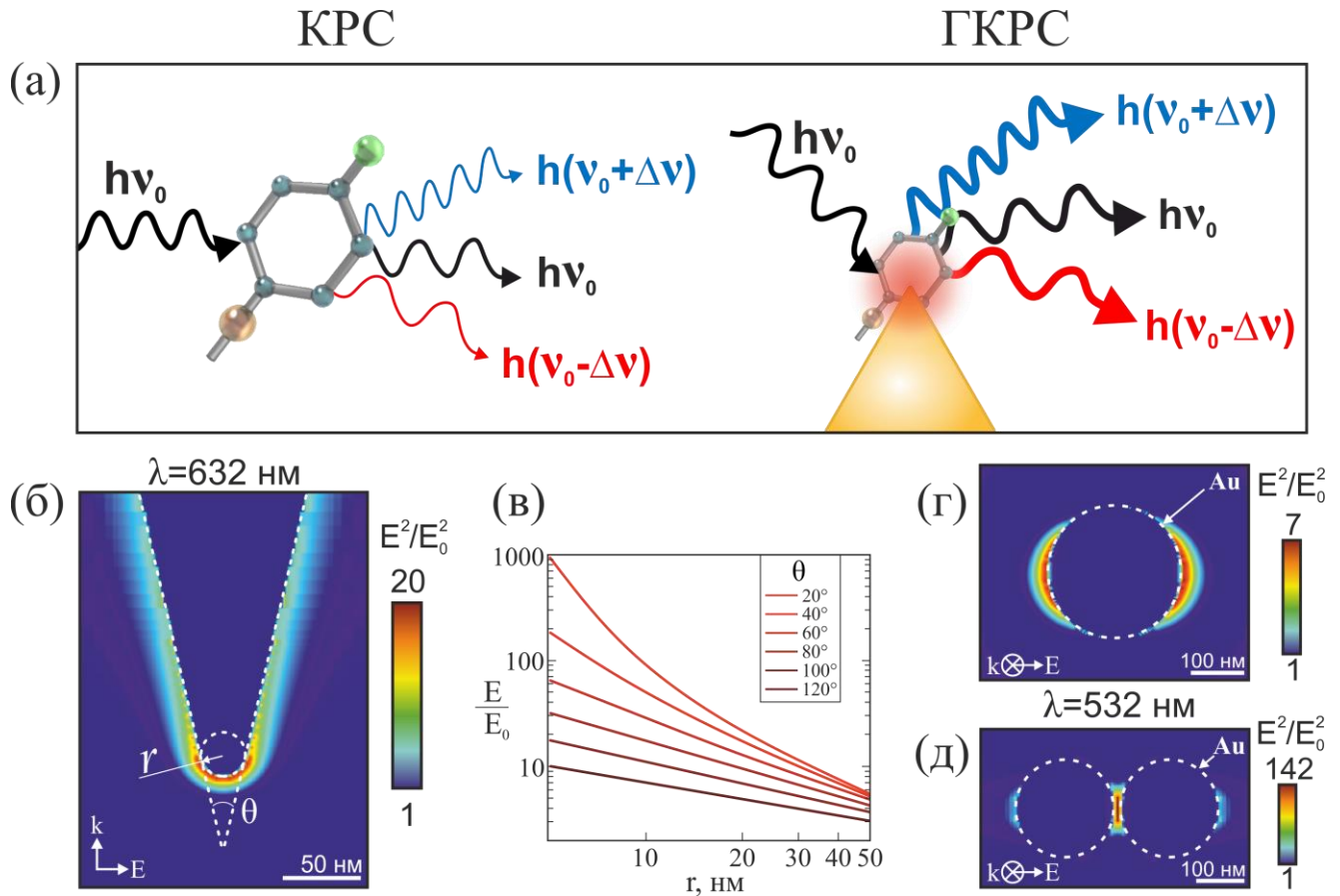


Рисунок в1. Гигантское комбинационное рассеяние света и основные методы получения интенсивных электромагнитных полей, локализованных на субволновых масштабах. (а) Схема комбинационного рассеяния света (КРС) и гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС), индуцированного падающей электромагнитной волной, а также интенсивным электромагнитным полем, локализованным вблизи металлического nanoострия. (б) Распределение нормированной напряжённости электромагнитного поля E_{Loc}/E_0 , рассчитанное вблизи наноразмерного металлического острия с радиусом кривизны наконечника r и полным углом схождения на конус θ . (в) Максимальная величина E_{Loc}/E_0 как функция радиуса кривизны золотого nanoострия r , рассчитанная для различных полных углов схождения на конус θ . (г,д) Распределение нормированной напряжённости электромагнитного поля E_{Loc}/E_0 , рассчитанное вблизи единичной наночастицы золота и димера из двух идентичных наночастиц золота при длине волны падающего лазерного излучения 532 нм.

Выбор длины волны лазера, напрямую влияющий на интенсивность КРС ($I \sim \lambda^{-4}$), зависит от оптических свойств образца и цели исследования [19]. Важно отметить, что коротковолновые источники видимого диапазона могут вызывать значительную флуоресценцию органических молекул [17]. При использовании длинноволновых лазерных источников флуоресценция значительно уменьшается или полностью отсутствует, поскольку энергии фотонов оказывается недостаточно для перевода электронов на значительное количество энергетических уровней в большинстве флуоресцирующих молекул. В частности, КРС микроскопия биологических и медицинских образцов часто реализуется с использованием излучения в красной и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра, в соответствующих окнах прозрачности таких образцов [20-23]. Однако интенсивность КРС на длинных волнах мала, что приводит к увеличению времени накопления сигнала. Также способом избежать флуоресцентного зашумления сигнала является регистрация Антистоксовых сигналов в КРС спектре, несмотря на их более низкие интенсивности, так как флуоресценция перекрывает преимущественно Стоксовую часть спектра [17].

КРС спектроскопия известна минимумом требуемой подготовки образцов, которые могут быть исследованы в ряде физических состояний: в виде твёрдых веществ, жидкостей или паров, в горячем или холодном состояниях, в объёме, в виде микроскопических частиц или поверхностных слоёв. Методы очень разнообразны и обеспечивают решение множества интересных и сложных аналитических задач. Однако, интенсивность КРС в 10^3 раз слабее интенсивности обычного Рэлеевского рассеяния, что ограничивает возможность применения подхода для идентификации сверхмалых концентраций веществ. Данный факт обуславливает гораздо меньшее распространение КРС в сравнении с методами флуоресцентной спектроскопии, которые при использовании люминофоров с высоким квантовым выходом позволяют стабильно проводить обнаружение на уровне единичных молекул [5, 24-26].

Тем не менее, интенсивность КРС сигнала может быть увеличена на несколько порядков за счёт использования эффекта поверхностно-усиленного или гигантского

комбинационного рассеяния света (ГКРС), основанного на взаимодействии молекул аналита с наноразмерными оптически резонансными структурами. Резонансный характер взаимодействия таких наноструктур с лазерным излучением накачки КРС приводит к формированию интенсивных электромагнитных полей, локализованных в непосредственной близости от поверхности структур (рисунок в1,б), вблизи которых также могут оказаться и детектируемые молекулы аналита. В качестве материала для формирования наноструктур в ГКРС спектроскопии зачастую используются химически устойчивые благородные металлы [27-32]. Наноструктуры из таких материалов поддерживают индуцированные падающим излучением когерентные колебания электронов проводимости (плазмонный резонанс), обеспечивающие формирование интенсивных («горячих») электромагнитных полей, пространственно локализованных вблизи поверхности единичных наноструктур и экспоненциально затухающие при удалении от неё [33-35].

Вклад таких «горячих» электромагнитных полей в усиление ГКРС сигнала аналита можно оценить посредством коэффициента усиления $EF_{\text{ГКРС}}$ [36]:

$$EF_{\text{ГКРС}} \approx \frac{|E_{\text{Loc}}(\omega_0)|^2}{|E_0|^2} \frac{|E_{\text{Loc}}(\omega_{\text{КРС}})|^2}{|E_0|^2}, \quad (\text{в1})$$

где ω_0 и $\omega_{\text{КРС}}$ — частоты излучения накачки и определённой полосы КРС аналита, соответственно. E_{Loc} и E_0 — напряжённости локального и падающего электромагнитного полей, соответственно. В случае, когда величина Стоксового частотного сдвига КРС $\Omega = |\omega_0 - \omega_{\text{КРС}}|$ меньше спектральной полуширины пика локализованного плазмонного резонанса $\Delta\omega$ наноструктуры, $\omega_0 \approx \omega_{\text{КРС}}$, и коэффициент усиления ГКРС можно записать в упрощённом виде:

$$EF_{\text{ГКРС}} \approx \frac{|E_{\text{Loc}}(\omega_0)|^4}{|E_0(\omega_0)|^4}. \quad (\text{в2})$$

В случае попадания молекул аналита в области локализации электромагнитных полей, соответствующая интенсивность ГКРС сигнала, пропорциональная четвёртой степени

нормированной напряжённости локального электромагнитного поля, возрастает многократно, обеспечивая возможность идентификации единичных молекул по положению характеристических полос КРС в спектре. Это явление известно как электромагнитный механизм усиления ГКРС, который вносит основной вклад в усиление сигнала комбинационного рассеяния света (до $\sim 10^{15}$ раз [37]) и не зависит от химической природы аналита и подложки.

Дополнительное (по отношению к электромагнитному механизму) усиление ГКРС (до 10^3 раз) может достигаться за счёт химического механизма [38, 39], сильно зависящего от локальных электронных структур аналита и подложки. Перенос заряда между адсорбированной молекулой и металлом играет критическую роль в усилении и модификации мод молекулярных колебаний и может существенно влиять на типы и относительные интенсивности переходов, наблюдаемых в спектрах физически сорбированных или хемосорбированных аналитов [40], например, через эффекты молекулярного резонанса [41] или за счёт правил отбора по симметрии [42-44]. Экспериментальные результаты являются специфическими для электронных структур исследуемых молекул аналита и, как результат, не легко поддаются общим выводам. Тем не менее, оба механизма усиления требуют, чтобы молекулы аналита находились вблизи усиливающих поверхностей, и вносят мультипликативный вклад в общее усиление [45].

Простейшим способом контролируемого создания «горячих» электромагнитных полей, локализованных на наномасштабе в заданной точке пространства, являются металлические nanoострия (или nanoиглы). Для таких структур, напряжённость электромагнитного поля E_{Loc} усиливается по мере схождения силовых линий электромагнитного поля (т.н. эффект громоотвода или lightning rod effect, [46, 47]), т.е. наибольшее значение E_{Loc}/E_0 будет достигнуто на самом кончике такого nanoострия. Простейшие расчёты, проведённые с использованием численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области позволяют оценить величину E_{Loc}/E_0 для nanoострия

из золота при его боковой засветке монохроматическим линейно-поляризованным излучением с длиной волны 632 нм, которая ожидаемо растёт с уменьшением радиуса кривизны наконечника r и угла схождения наноострия θ (рисунок в1,б,в). Теоретически локальная напряжённость поля вблизи наконечника наноострия может достигать значений, обеспечивающих электромагнитный фактор усиления ГКРС до 10^{12} , что вполне достаточно для идентификации единичных молекул. Наноострия могут быть получены из различных материалов с использованием нескольких коммерчески доступных технологий (химическое или реактивное ионное травление, вытягивание из расплава и т.д.), хорошо отработанных в контексте изготовления зондов для туннельных, атомно-силовых и ближнепольных оптических микроскопов [48-50]. Следует отметить, что использование системы обратной связи последних, позволяющей с наноразмерной точностью поддерживать наконечник острия над поверхностью и сканировать локализованным электромагнитным полем поверхность образца, привело к разработке методов КРС спектроскопии с субнанометровым пространственным разрешением [51-56]. Такой подход, в частности, был недавно применён для визуализации по пространственно-спектральным картам КРС сигнала основных колебательных мод единичной молекулы тетрафенил-порфирина кобальта на подложке Cu(100) при температуре 6 К с использованием КРС-спектроскопии с зондом криогенного сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа [57].

Ещё одним распространённым способом получения интенсивных электромагнитных полей является использование отдельных наночастиц благородных металлов, изготовление которых может быть реализовано хорошо отработанными методами химического синтеза и жидкофазной лазерной абляции [58, 59]. Численные расчёты локальной напряжённости электромагнитного поля (рисунок в1,в), позволяют оценить величину $EF_{\text{ГКРС}}$ для единичной сферической наночастицы золота при её возбуждении монохроматическим линейно-поляризованным излучением с длиной волны 532 нм (совпадающей с локализованным плазмонным резонансом

наночастицы) в $10^3 - 10^4$ (при $E_{Loc}/E_0 \approx 7$). Существенно больших значений E_{Loc}/E_0 и соответственно более высоких факторов усиления ГКРС можно достичь при использовании наноструктур, разделённых наноразмерным зазором контролируемого размера [60-62]. Наиболее распространёнными примерами таких наноструктур могут служить димеры наночастиц (рисунок в1,г) или массивы наночастиц с межэлементными зазорами. Такой наноразмерный зазор также может быть сформирован моно-слоем, нанесёнными на гладкую металлическую поверхность молекулами аналита, на которые сверху помещаются единичные наночастицы. Численные расчёты показывают, что для такой системы максимальное значение E_{Loc}/E_0 достигается в области нанозазора (при соответствующем направлении поляризации излучения накачки КРС), причём величина E_{Loc}/E_0 экспоненциально растёт с уменьшением размера зазора. Следует отметить, что, несмотря на чрезвычайно малый геометрический размер нанозазора с типичным размером 1–5 нм, ГКРС сигналы молекул, помещённых в сформированные там горячие электромагнитные поля, вносят значительный вклад в общий ГКРС сигнал. Например, «горячая точка» димера наносфер Ag (размер зазора 2 нм) занимает менее 1% от объёма ГКРС-активной области димера, но может вносить более 50% от общего ГКРС сигнала при условии, что молекулы равномерно распределены по поверхности димера [34, 63].

Данные оценки также показывают, что эффективность той или иной ГКРС-активной структуры или подложки полностью определяется вероятностью попадания молекул аналита в наноразмерные области локализации электромагнитного излучения, в то время как увеличение этой вероятности является ключевым подходом к дальнейшему развитию ГКРС-активных структур, предназначенных для обнаружения аналитов в сверхмалых концентрациях. Следует отметить, что для фокусировки лазерного излучения накачки на поверхность объекта исследований, а также сбора ГКРС сигнала, как правило, используются классические фокусирующие объективы. Поэтому латеральный размер области локализации лазерного излучения

накачки на ГКРС-активной структуре определяется дифракционным пределом Аббе как

$$d = \frac{\lambda}{2 n NA}, \quad (B3)$$

где λ — длина волны возбуждающего лазера, NA — числовая апертура объектива, n — показатель преломления (ПП) среды, в которой происходит фокусировка излучения. Простейшие оценки показывают, что при работе в видимом диапазоне и использовании безымерсионных объективов с максимальной числовой апертурой, не превышающей 0.95, латеральный размер фокусировки $d \approx 300$ нм. Таким образом, логичным подходом к оптимизации сенсорных характеристик ГКРС-активных подложек является максимизация количества наноструктур, генерирующих локализованные электромагнитные поля, относительно размера дифракционно-ограниченного лазерного пятна накачки, что схематически проиллюстрировано на рисунке в2,а. При использовании такого подхода вероятность ГКРС-идентификации молекулы возрастает пропорционально плотности «горячих» электромагнитных точек на подложке.

Помимо увеличения плотности «горячих» электромагнитных точек, эффективным подходом к улучшению сенсорных характеристик подложек является локальное увеличение концентрации молекул аналита вблизи ГКРС-активных наноструктур. Стоит упомянуть, что в большинстве текущих исследований в качестве тестового аналита-ориентира всё ещё используются молекулы наиболее изученных органических красителей, обладающих специфическим химическим сродством к благородным металлам, способствующим их адсорбции на поверхности плазмон-активных наноструктур и обеспечивающим усиление ГКРС сигнала за счёт электромагнитного и химического вкладов. Однако, реальные задачи, как правило, требуют идентификации более сложных аналитов, например, слабоконцентрированных газообразных аналитов с высокой подвижностью или

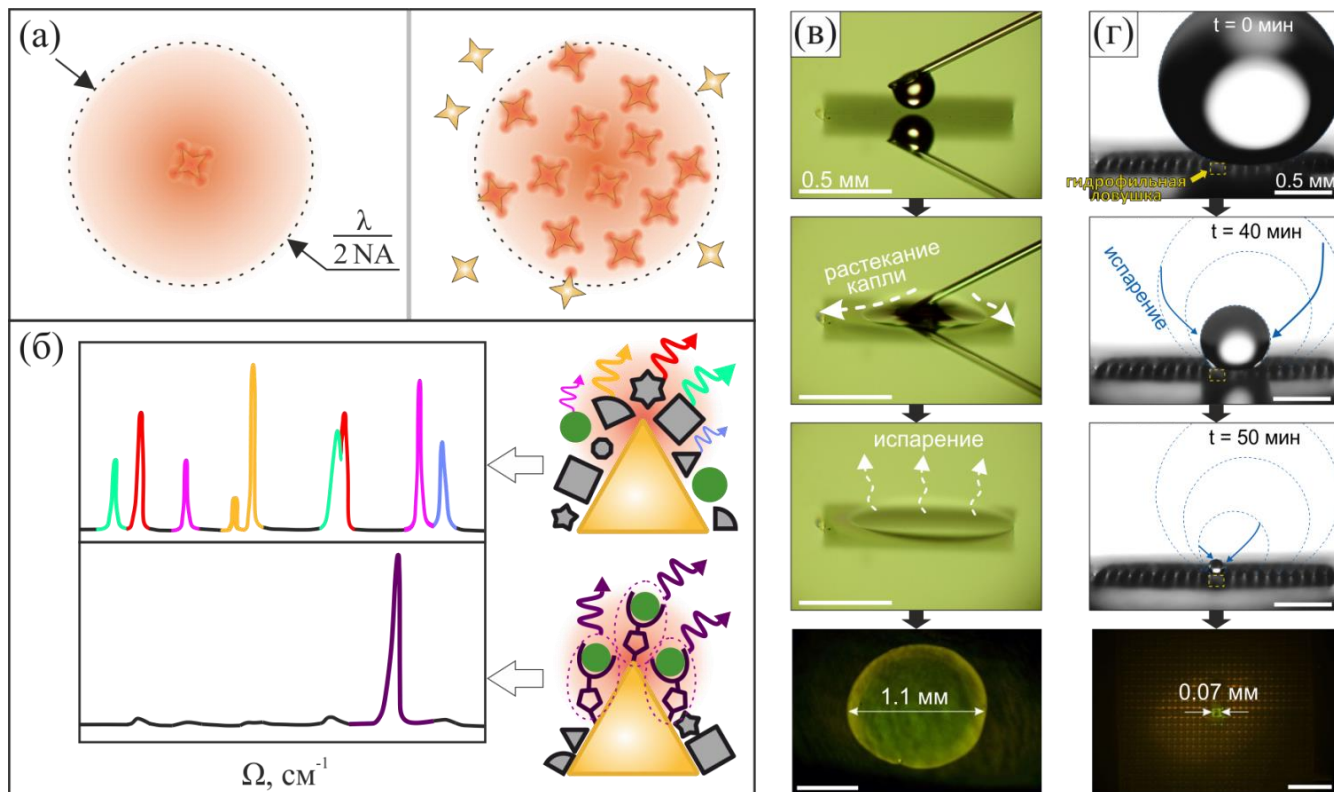


Рисунок в2. Подходы к увеличению эффективности ГКРС методов исследований. (а) Схематическая иллюстрация метода повышения плотности создаваемых наноструктурами горячих электромагнитных точек, приходящихся на площадь дифракционно-ограниченного лазерного пучка накачки ГКРС. (б) Схематическая иллюстрация ГКРС-идентификации молекул, селективно связанных со специальным образом функционализированной наноструктурой. (в) Серия оптических снимков, иллюстрирующих процесс осаждения капли водного раствора, содержащей молекулы Родамина бЖ на супергидрофильную поверхность. Высокая смачиваемость такой поверхности приводит к распределению и неравномерному осаждению (эффект кофейного кольца) аналита на площади около 1 мм^2 . (г) Осаждение капли водного раствора Родамина бЖ на супергидрофобной поверхности, содержащей супергидрофильную «ловушку» в центре. Испарение капли происходит с сохранением постоянного контакта только с ловушкой, что приводит к концентрированию и локальному осаждению на неё всего содержащегося в водной капле аналита в центральной области.

молекул, не обладающих химическим сродством к ГКРС-активным структурам и содержащихся в различных жидкостях в сверхмалых (фемтомолярных) концентрациях. Эта комплексная проблема препятствует широкому распространению ГКРС-платформ в практических приложениях, поскольку эффективность даже самых оптимально разработанных с точки зрения максимизации электромагнитного вклада наноструктур сводится к нулю, если молекулы аналита не достигают «горячих» электромагнитных точек.

Частично решить эту проблему позволяют методы химической функционализации поверхности ГКРС-подложки с помощью самоорганизующихся монослоёв или веществ-рецепторов [64, 65], которые способствуют селективному связыванию с определёнными видами аналитов (рисунок в2,б). Успешное обнаружение в таком случае основывается на выявлении уникальных пиков в спектре ГКРС, соответствующих захваченным рецепторами молекулам аналита. Такая схема обнаружения особенно полезна для молекул с плохим сродством к плазмонным поверхностям. Вместе с тем, методы химической функционализации не являются универсальными и требуют разработки новых протоколов, учитывающих химическую специфику как материала подложки, так и аналита. С этой точки зрения, более универсальными являются подходы, обеспечивающие локальное увеличение концентрации аналита за счёт управления смачиваемостью ГКРС-подложки. Следует отметить, что зачастую процесс осаждения аналита на подложку происходит из капли жидкости на выходе микрокапилляра. Как правило, нанотекстурированные поверхности благородных металлов обладают хорошей смачиваемостью (т.е. являются гидрофильными), что приводит к распределению жидкости и содержащегося в ней аналита по большой площади, уменьшая эффективную концентрацию молекул в заданной точке на поверхности ГКРС-подложки и усложняя их последующую оптическую идентификацию. В качестве иллюстрации этого эффекта на рисунке в2,в приведена серия оптических снимков, демонстрирующих процесс распределения по гидрофильной поверхности нанотекстурированного

кремния капли дистиллированной воды, содержащей молекулы красителя Родамина 6Ж, а также фотолюминесцентное изображение области осаждения. Напротив, специальным образом спроектированные гидрофобные, супергидрофобные и гибридные поверхности позволяют добиться уменьшения более чем порядок площади осаждения аналита. Это достигается за счёт существенно меньшей начальной области контакта капли жидкости с поверхностью гидрофобной подложки, в сравнении с гидрофильной поверхностью, описанной выше. Именно размер контактной области (или контактный угол смачивания), характеризующийся положением границы линии трёхфазного контакта, определяет результирующий размер области осаждения. По мере испарения капли жидкости на поверхности, размер контактной области изменяется слабо, в то время как концентрация аналита в капле увеличивается по мере уменьшения её объёма. В конечном итоге, при полном испарении капли это приводит к концентрированному осаждению большинства содержащихся в капле молекул в локальной области на поверхности ГКРС-подложки, что проиллюстрировано соответствующей серией оптических изображений на рисунке в2,г. Эффективность данного процесса, как правило, оценивают с использованием фактора пред-концентрирования $k_{\text{конц}}$, определяющегося отношением начального объёма капли жидкости к площади осаждения аналита. Для спроектированных оптимальным образом гидрофильных подложек фактор пред-концентрирования может превышать почти на три порядка значение, измеренное для стандартной ГКРС-подложки на основе нанотекстурированных поверхностей благородных металлов, обеспечивая более воспроизводимую ГКРС-идентификацию аналитов, содержащихся в жидкостях в концентрациях вплоть до аттомолярных [66, 67].

Как указывалось выше, наиболее распространённым материалом для изготовления ГКРС-активных наноструктур являются благородные металлы. Однако, несмотря на вышеперечисленные существенные преимущества таких наноструктур, необходимо отметить и ряд связанных с их использованием недостатков. В частности, наличие существенных омических потерь в благородных металлах приводит к

значительному нагреву наноструктур [68-70]. Стоит отметить, что способность плазмонных наноструктур резонансным образом поглощать излучение оптического спектра и эффективно конвертировать его в локализованное тепло в настоящее время широко используется в таких областях как фототермическая терапия [71, 72], фотохимия [73], фотокатализ [74, 75], нанохирургия [76], создание тепловизоров [77], оптофлюидика [78] и биосенсорика [79]. Однако в контексте ГКРС-измерений, чрезмерный нагрев плазмонных наноструктур может привести к разрушению адсорбированных на них органических молекул, имеющих довольно низкую температуру термического разложения. С этой точки зрения, возможность контроля локальной температуры в системе «аналит-наноструктура» является ключевым параметром, обеспечивающим возможность проведения недеструктивных для анализа измерений и стабильный во времени ГКРС сигнал при непрерывном воздействии на анализ излучения накачки. Однако, в случае использования плазмонных наноструктур такой контроль крайне сложно реализовать на практике без использования дополнительных подходов, которые не всегда совместимы с точными ГКРС-измерениями.

К таким подходам можно, в первую очередь, отнести использование наноразмерных люминофоров, имеющих термочувствительные излучательные переходы. Среди таких квантовых эмиттеров наиболее распространены излучатели на ионах редкоземельных металлов ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), спектр люминесценции которых определяется связанными излучательными энергетическими уровнями, населённость и, соответственно, интенсивность люминесценции которых определяется локальной температурой [80], что схематически показано на рисунке в3,а,б. Относительное изменение интенсивности двух температурно-связанных переходов можно оценить для заданной температуры в измеряемой системе T , используя выражение

$$\frac{I_1}{I_2} = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{12}}{kT}\right), \quad (\text{в4})$$

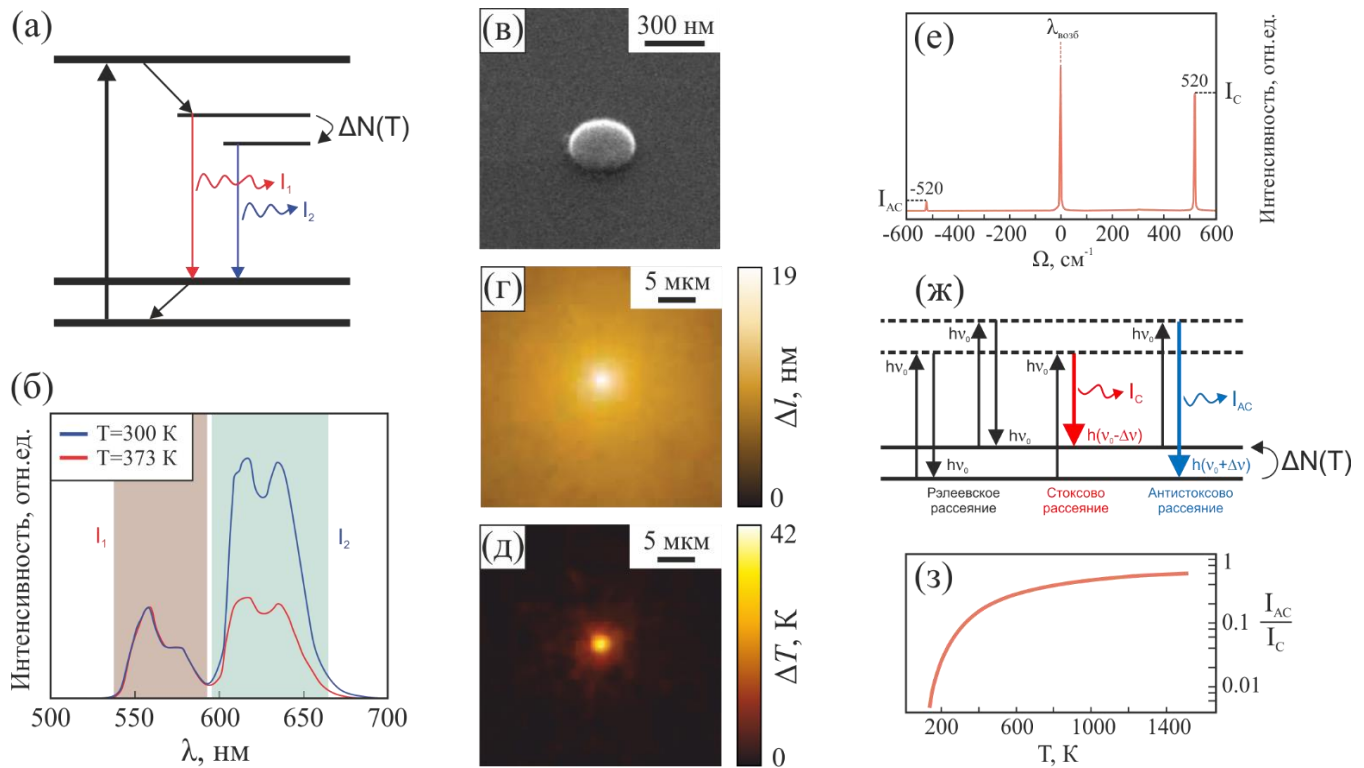


Рисунок в3. Оптические методы детектирования локального изменения температуры. (а) Схематичное обозначение связанных энергетических уровней квантовых эмиттеров с температурно-зависимой населённостью и соответствующих переходов в процессе люминесценции. (б) Спектры люминесценции фторидных аморфных стеклянных наночастиц, допированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, под воздействием лазерного излучения ($\lambda=975\text{ nm}$) при различных температурах. (в) Электронное изображение золотого нанодиска с диаметром 300 нм и высотой 40 нм. (г) Детектируемая карта распределения изменения оптического пути луча Δl при облучении нанодиска лазерным излучением ($\lambda=808\text{ nm}$, $I=12.8\text{ мВт/мкм}^2$). (д) Распределение изменения температуры ΔT , полученное после преобразования Δl с использованием уравнения в5. (е) КРС спектр кристаллического кремния при комнатной температуре. (ж) Схематичное обозначение энергетических уровней и переходов при Рэлеевском, Стоксовом и Антистоксовом рассеянии. (з) Отношение интенсивностей пиков Антистокса и Стокса КРС в зависимости от температуры объекта исследований.

где I_1 и I_2 – интенсивности люминесценции соответствующих переходов, ΔE_{12} – разница энергий между этими уровнями, $k=1.38 \cdot 10^{-23}\text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана, B – эмпирическая константа. Несмотря на отличную чувствительность к локальному изменению температуры (относительное изменение интенсивности люминесценции в

1-2% при изменении температуры системы на 1 К), дополнительные люминесцирующие частицы не всегда возможно внедрить в процесс ГКРС измерений. Так, термочувствительные люминофоры зачастую содержат органические связующие лиганды, имеющие собственные полосы КРС, в то время как интенсивность люминесценции для излучателей с высоким квантовым выходом, как правило, на несколько порядков превышает интенсивность полезного сигнала ГКРС, существенно осложняя анализ.

Локально регистрировать температуру без внедрения дополнительных люминесцирующих наноструктур, можно с использованием оптической интерферометрии, основанной на линейном характере изменения ПП прозрачных сред Δn от вариации температуры ΔT [81, 82]. В приближении точечного источника тепла зависимость изменения температуры ΔT от изменения оптического пути луча Δl , связанного с изменением ПП, задаётся формулой:

$$\Delta T = \frac{P_0}{h} \sinh\left(\frac{\Delta l}{\beta P_0}\right), \quad (B5)$$

где P_0 – нормированная мощность излучения; h и β – эмпирические параметры. Таким образом, использование концепции интерферометрической оптической микроскопии, обеспечивающей точность порядка 1 нм при регистрации разности хода оптических лучей, проходящих через преломляющую среду, позволило проводить локальную термометрию нанообъектов с точностью около 1 К. Перспективность такого подхода была наглядно продемонстрирована в экспериментах по картированию локального распределения температуры вокруг единичного наноразмерного золотого диска, нагреваемого лазерным излучением (рисунок в3,в-д).

Локальную термометрию можно реализовать с использованием спектроскопии КРС за счёт одновременной регистрации Стоксова и Антистоксова сигналов. Расположение соответствующих Стоксовых и Антистоксовых пиков образует симметричную картину вокруг частоты возбуждающего лазера (рисунок в3,е),

поскольку они соответствуют разности энергий между одинаковыми верхним и нижним резонансными состояниями, интенсивности которых, тем не менее, отличаются. Они зависят от населённости начальных состояний материала, которые, в свою очередь, зависят от температуры. При условии термодинамического равновесия нижнее состояние будет более населённым, чем верхнее в соответствии с распределением Больцмана. Однако по мере роста температуры системы, населённость верхнего уровня будет расти, увеличивая тем самым интенсивность Антистоксового рассеяния I_{AC} относительно интенсивности Стоксового пика I_C (энергетическая схема изображена на рисунке в3,ж). Соотношение их интенсивностей зависит от температуры (рисунок в3,з) и, следовательно, может быть использовано для её локального измерения с точностью до 5 К [83-85]:

$$\frac{I_C}{I_{AC}} = \frac{(v_0 - v_1)^3}{(v_0 + v_1)^3} \exp\left(\frac{hv_1}{kT}\right) \quad \text{при } kT \gg hv_1. \quad (\text{вб})$$

где v_0 – частота возбуждающего лазерного излучения, v_1 – величина сдвига частоты КРС полосы, $h=6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Несмотря на универсальность и простоту такого подхода, в ГКРС-экспериментах с реальными аналитами не всегда удаётся реализовать детектирование относительного изменения интенсивности Стоксового и слабого Антистоксового сигналов, т.к. интенсивность последнего зачастую оказывается ниже уровня шумов спектроскопического оборудования.

Помимо сложности обеспечения контроля уровня нагрева металлических наноструктур при измерении ГКРС спектров также важнейшей особенностью плазмон-активных поверхностей является их способность стимулировать различные каталитические процессы и химические реакции, которые могут изменять химическую структуру адсорбированных молекул. В частности, химическая активность нанотекстурированных поверхностей, покрытых благородными металлами, была обнаружена при ГКРС-детектировании молекул пара-аминотиофенола (ПАТФ), трансформирующихся в процессе измерения в

4,4'-димеркаптоазобензол (ДМАБ) посредством плазмонного каталитического окисления [86, 87] (рисунок в4). Аналогичные каталитические процессы были также обнаружены для ряда других значимых аналитов. Таким образом, был сделан вывод о способности наноструктур благородных металлов искажать результаты ГКРС-идентификации посредством химического взаимодействия с молекулами аналита, в результате чего в спектрах могут быть обнаружены следы молекул, которых не было при исходном осаждении. В этом отношении, ключевое значение имеет поиск альтернативных химически инертных ГКРС-наноструктур и подложек, позволяющих с высокой чувствительностью проводить «неинвазивную» (т.е. не изменяющую структуру молекул) биоидентификацию.

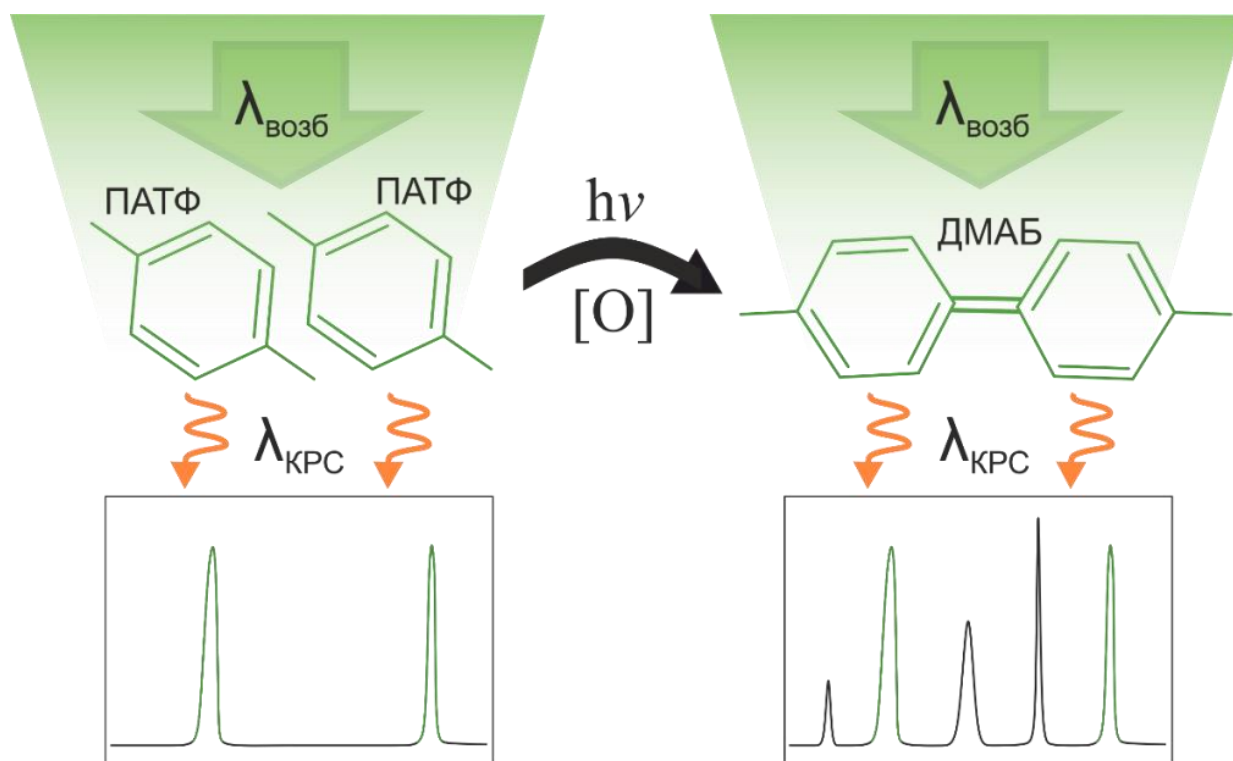


Рисунок в4. Схематическое изображение процесса превращения молекул ПАТФ в ДМАБ посредством индуцированного лазерным излучением накачки плазмонного каталитического окисления, приводящего к изменению характеристического ГКРС спектра детектируемых молекул.

Потенциальной альтернативой плазмонным ГКРС подложкам могут выступить активно изучающиеся в настоящее время наноструктуры, изготовленные из полупроводниковых и диэлектрических материалов с высоким ПП и низкими омическими потерями в видимой области спектра. Такие наноструктуры могут поддерживать различные типы размерных резонансов Ми как электрической, так и магнитной природы [88-92], позволяющие добиться существенной локализации напряжённости электромагнитного поля как внутри самой наноструктуры, так и в непосредственной близости от её поверхности. В качестве примера, на рисунке в5,а приведены результаты численного расчёта распределения напряжённости электромагнитного поля вблизи единичной сферической кремниевой наночастицы диаметром 120 нм при её возбуждении плоской линейно-поляризованной волной с длиной волны 532 нм, соответствующей положению её магнитного дипольного резонанса. Видно, что, как и в случае металлических наночастиц, возможно достичь сравнимых факторов усиления напряжённости поля, локализованного вблизи поверхности единичной наночастицы. Аналогично плазмонным наноструктурам, существенное усиление напряжённости электромагнитного поля можно также получить в зазоре между двумя Ми-резонансными наночастицами или дисками, что проиллюстрировано соответствующим расчётом, приведённым на рисунке в5,б.

Несмотря на то, что теория Ми, предсказывающая резонансный характер поглощения и рассеяния электромагнитных волн субволновыми частицами с высоким ПП, существует уже более столетия, лишь недавно возник огромный интерес к оптическим свойствам таких наноструктур. Главным образом, это вызвано существенным прогрессом в изготовлении одиночных Ми-резонансных наноструктур сферической формы с контролируемыми геометрическими параметрами, а также упорядоченных массивов таких наноструктур [93-96]. В ГКРС измерениях всё чаще начинают использоваться подложки, на основе наноструктур из кремния и диоксида титана [97-104]. Основными преимуществами таких структур являются их

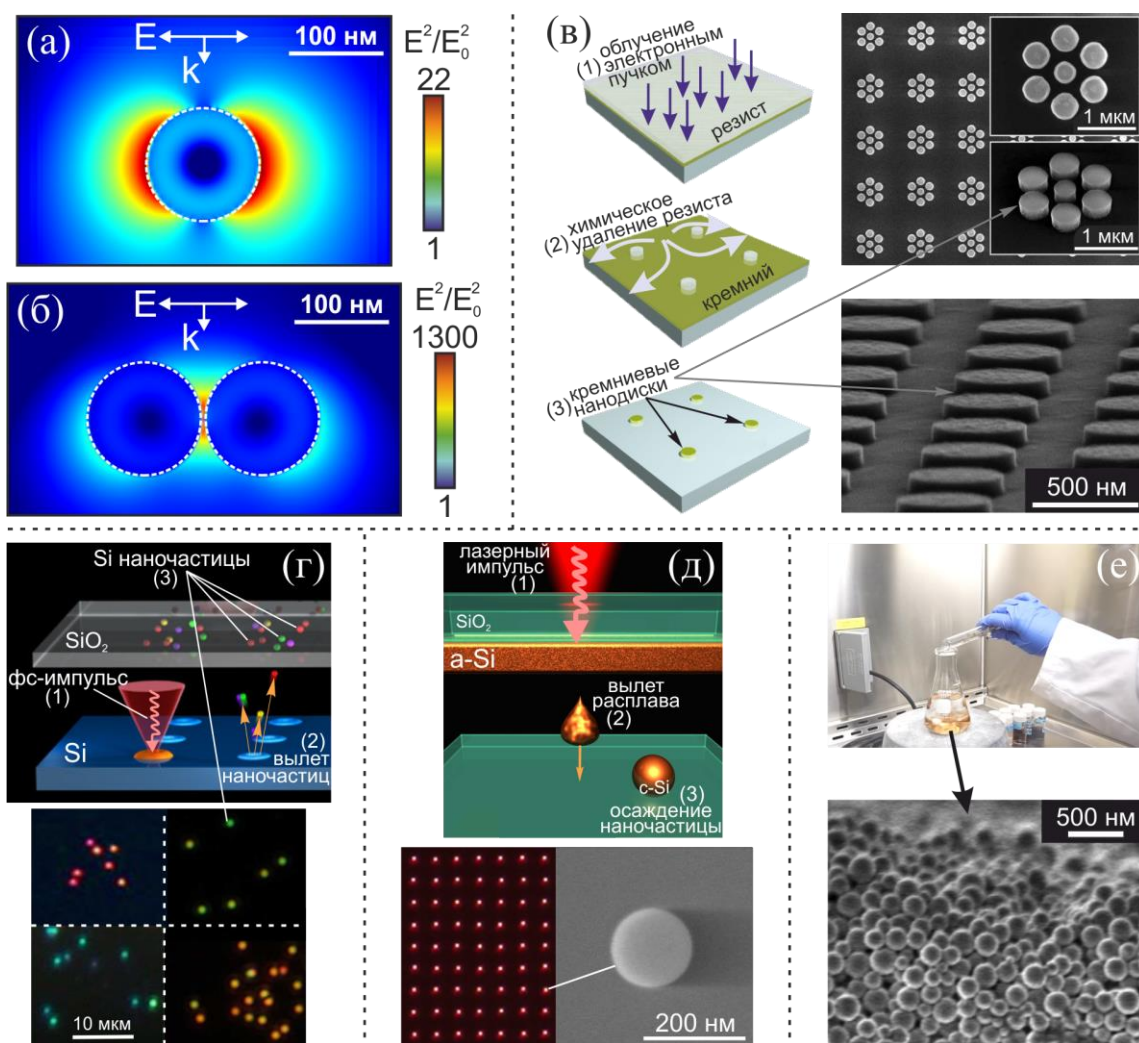


Рисунок в5. Локальное усиление электромагнитного поля в полупроводниковых наноструктурах и основные технологии их изготовления. (а,б) Распределение квадрата напряжённости электромагнитного поля, нормированного на напряжённость поля возбуждающей плоской волны с $\lambda=532$ нм, вблизи полупроводниковой наносферы и димера полупроводниковых наносфер диаметром 160 нм. (в-е) Основные методы изготовления полупроводниковых наночастиц: (в) электронно-лучевая литография и соответствующие электронные изображения изготовленных массивов нанодисков; (г) лазерная абляция объёмной кремниевой мишени, сопровождающаяся выбросом и переносом на подложку-акцептор множественных сферических кремниевых наночастиц, а также тёмнопольные оптические изображения этих наночастиц, изготовленных при разной пиковой плотности энергии в импульсе; (д) прецизионная лазерная абляция тонкой плёнки аморфного кремния на стеклянной подложке, обеспечивающая перенос единичной наночастицы в заданную точку на подложке-акцепторе, а также тёмнопольное изображение упорядоченного массива наночастиц; (е) методы химического синтеза, позволяющие получать коллоидные Ми-резонансные наночастицы из различных материалов.

химическая инертность, настраиваемость оптического отклика, возможность переработки, а также широкие возможности для поверхностной функционализации посредством ковалентного связывания селективных рецепторов для обеспечения молекулярного распознавания [105, 106]. Кроме того, использование кристаллических полупроводниковых материалов (например, кремния или германия), позволяет использовать КРС спектроскопию их термочувствительных фононных мод (как Стоксовских, так и Антистоксовских) для измерения и контроля локальной температуры непосредственно в процессе ГКРС-идентификации адсорбированного аналита [83, 109]. Это обеспечивает простой способ поддержания термостабильности измерений, позволяющий избежать перегрева (или необратимого изменения) как наноструктур, так и молекул аналита при их лазерной накачке в процессе КРС измерений [92, 109].

Стоит отметить, что Ми-резонансные наноструктуры заданной геометрии и размера могут быть изготовлены с использованием хорошо отработанных методов электронно- и ионно-лучевой литографии [89, 110-115], обеспечивающих контроль формы получаемых наноструктур и высокую воспроизводимость (рисунок в5,в). Однако, несмотря на перечисленные преимущества, применительно к задачам широкомасштабного изготовления наноструктур для рутинных ГКРС-исследований, которые, как правило, требуют использования новых подложек для каждого последующего измерения [116-119], планарные методы литографии оказываются чрезмерно дорогостоящими. Кроме того, такие методы изготовления не подходят для создания представляющих большой практический интерес сферических наночастиц. К относительно простым методам создания Ми-резонансных наноструктур сферической формы можно отнести методы, использующие интенсивное импульсное лазерное излучение. Воздействие такого излучения на объёмную мишень материала, из которого требуется изготовить наноструктуры, приводит к его плавлению и абляционному выбросу расплавленного материала, формирующего сферические наночастицы [120, 121]. Результатом воздействия лазерной абляции мишеней

являются хаотически разбросанные по её поверхности сферические наночастицы различного размера (см. рисунок в5,г) или дисперсии наночастиц – в случае, когда лазерное облучение мишени происходит в жидкости. Описанный подход предоставляет возможность изготовления Ми-резонансных наночастиц с идеальной сферической формой, однако контролировать размер полученных наноматериалов и их упорядочение на подложке без дополнительной постобработки практически невозможно. Упорядоченные в массивы сферические наночастицы можно изготовить с использованием сложно реализуемого на практике метода лазерно-индуцированного переноса небольшого объёма расплавленного вещества с подложки донора на подложку акцептор [122] (рисунок в5,д). Однако, ввиду сложности экспериментальной реализации данный метод не получил существенного распространения. Методы химического синтеза (рисунок в5,е) являются дешёвыми и высокопроизводительными [123-125]. Однако таким методам присущи характерные недостатки: химические отходы и возможное загрязнение изготовленных наноматериалов, а также дополнительные этапы при изготовлении наноструктур. Приведённый анализ существующих методик показывает, что поиск простых в применении, дешёвых и высокопроизводительных методов изготовления Ми-резонансных наноструктур и подложек под ГКРС-измерения всё ещё остаётся актуальным.

Несмотря на существенный прогресс в области ГКРС-активных сенсоров на основе резонансных полупроводниковых наноструктур, достигнутый за последние 5 лет, до сих пор детальные исследования, направленные на изучение индуцированного лазерным излучением химического взаимодействия полупроводниковых наноструктур с адсорбированным на их поверхности молекулами аналита, не проводились. Такие исследования позволили бы обосновать возможность использования резонансных полупроводниковых наноструктур не только для неинвазивной (т.е. не изменяющей структуры адсорбированных молекул в процессе измерения) ГКРС-идентификации аналитов, но и в качестве инертных хемосенсорных

платформ для регистрации динамики химических процессов. Кроме того, особенности локальной нанотермометрии резонансных полупроводниковых наноструктур, а также ГКРС-идентификации адсорбированных аналитов с одновременным контролем температуры в системе «наноструктура-аналит» в настоящее время исследовались в единичных работах и только для единичных Ми-резонансных сферических кремниевых наночастиц субмикронного размера [92, 109]. Указанные наночастицы являются идеальным инструментом для лабораторных «proof-of-concept» экспериментов, однако существующие технологии их изготовления не отвечают требованиям воспроизводимости и масштабируемости производства ГКРС-активных подложек, требующихся в больших количествах для различных рутинных измерений.

Целью настоящей работы является исследование физических принципов создания химически инертных термочувствительных ГКРС платформ на основе оптически резонансных полупроводниковых наноструктур.

В связи с вышеизложенным, в настоящей работе решаются следующие **задачи**:

1. Разработать высокопроизводительные и гибкие методы изготовления оптически резонансных наноструктур, позволяющие контролировать их морфологию и химический состав.
2. С использованием методов ГКРС спектроскопии исследовать особенности химического взаимодействия органических молекул модельных аналитов с полупроводниковыми и плазмон-активными наноструктурами, в том числе в жидкостях. На основе проведённых исследований проверить предположение о химической инертности подложек на основе резонансных полупроводниковых наноструктур и возможности их применения для неинвазивного детектирования протекания химических реакций в жидкостях.
3. С использованием КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод исследовать особенности локального лазерно-индуцированного нагрева

системы, состоящей из резонансной полупроводниковой наноструктуры и адсорбированных на её поверхности молекул аналита, а также возможность контроля эффективности нагрева за счёт вариации размера и химического состава наноструктур.

4. Исследовать влияние лазерно-индуцированного нагрева резонансных полупроводниковых наноструктур на интенсивность ГКРС сигнала, регистрируемого от адсорбированных молекул аналита.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Использование химически инертных нанотекстурованных кремниевых поверхностей (без дополнительного покрытия из плазмон-активного материала) позволяет методом ГКРС спектроскопии неинвазивно идентифицировать сверхмалые концентрации модельных аналитов с пределом обнаружения 10^{-6} моль и средним фактором усиления ГКРС сигнала в 10^3 , а также даёт возможность наблюдать в режиме реального времени кинетику каталитической конверсии пара-аминотиофенола в 4,4'-димеркаптоазобензол, осуществляемой в растворе (метанол/вода) под воздействием широкополосного оптического излучения, имитирующего солнечный свет, в присутствии катализатора на основе наночастиц серебра.
2. Регистрация собственного спектра КРС кремниевых резонансных наноструктур в процессе детектирования адсорбированных на них молекул позволяет картировать локальное распределение температуры в системе наноантенна-аналит с точностью 20 К и латеральным разрешением до 150 нм.
3. Управление концентрацией германия в полностью сплавных кремний-германиевых наноструктурах позволяет контролировать эффективность их лазерно-индуцированного нагрева. Спектроскопия термочувствительных фононных мод сплавных кремний-германиевых наночастиц позволяет поддерживать температуру адсорбированных на поверхности молекул аналита

ниже порога их термического разложения, что обеспечивает увеличение на порядок интенсивности ГКРС сигнала и его стабильный уровень в течение как минимум 3-х минут лазерного воздействия.

Научная новизна работы

В результате проведённых в работе исследований получен ряд новых научных результатов по созданию и характеристике резонансных полупроводниковых наноструктур, а также реализации на их основе химически инертных сенсорных платформ, обеспечивающих идентификацию сверхмалых концентраций адсорбированного аналита методом ГКРС с локальным контролем температуры в процессе измерения:

1. Впервые на примере нанотекстурированных подложек «чёрного» кремния обоснована возможность использования резонансных полупроводниковых наноструктур для неинвазивной (т.е. не изменяющей структуры адсорбированных молекул в процессе измерения) ГКРС-идентификации аналитов, а также для регистрации динамики стимулированных внешним катализатором химических процессов в жидкостях.
2. С использованием метода КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод впервые продемонстрирована возможность картирования локального распределения температуры в неравномерно нагретых лазерным излучением накачки кремниевых наноклоннах с латеральным разрешением до 150 нм.
3. На основе сплавных кремний-германиевых наночастиц, обеспечивающих возможность локальной оптической термометрии, впервые исследована зависимость интенсивности и стабильности ГКРС сигнала адсорбированных на наночастицах молекул аналита от температуры в системе «наноструктура-аналит».

Практическая значимость. В рамках проведённых исследований был разработан ряд перспективных с точки зрения практического использования высокопроизводительных методов изготовления оптически резонансных полупроводниковых наноструктур, позволяющих контролировать их морфологию и химический состав. С использованием полученных полупроводниковых наноструктур реализованы хемосенсорные платформы, обеспечивающие предел обнаружения аналитов до 10^{-6} моль, а также возможность дистанционного контроля и поддержания температуры в системе «наноструктура-аналит» на уровне, обеспечивающим недеструктивные и стабильные во времени измерения. Разработанные хемосенсорные платформы могут найти применение в таких областях как фармакология и биомониторинг, где требуется высокоточная и достоверная ГКРС-идентификации различных веществ, содержащихся в сверхмалых концентрациях, в том числе в жидких средах. Полученные в ходе выполнения работы результаты обеспечивают более глубокое понимание принципов организации новых хемосенсорных платформ на основе резонансных полупроводниковых наноструктур, позволяя, в конечном итоге, существенно расширить аналитические возможности существующих методов ГКРС спектроскопии.

Апробация результатов работы проводилась на следующих международных конференциях:

- 7^й Российский семинар по волоконным лазерам (Новосибирск, Россия, 2016).
- 15th Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, (Хабаровск, Россия, 2016).
- VI International conference «Modern nanotechnologies and nanophotonics for science and industry» (Suzdal, Russia, 2017).
- XV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (Самара, Россия, 2017).

- Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, Россия, 2018, 2020).
- School on Advanced Light-Emitting and Optical Materials (Vladivostok, Russia, 2021).

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 18-79-10091.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием многократно апробированных теоретических моделей и экспериментальных методов. Изложенные в работе экспериментальные результаты согласуются с результатами расчётов и результатами других исследователей. Обоснованность результатов работы подтверждается экспертными оценками рецензентов высокорейтинговых научных журналов, в которых они были опубликованы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей [172, 174-178] в журналах, входящих в список ВАК и индексируемых базами Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора. Все экспериментальные результаты получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Обсуждение результатов и написание статей и тезисов докладов выполнено в соавторстве при его участии.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Объём работы составляет 118 страниц, включая список цитируемой литературы из 178 наименований. Работа содержит 30 рисунков.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, а также показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приводится обзор существующих видов подложек для измерения спектров комбинационного рассеяния света, обсуждаются их достоинства и недостатки. Представлены положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе приводятся экспериментальные результаты ГКРС-исследований динамики реакции конверсии молекул модельного анализата пара-аминотиофенола (ПАТФ) в 4,4'-димеркаптоазобензол (ДМАБ), адсорбированных в сверхмалых концентрациях на нанотекстурированной («чёрной») поверхности чистого и покрытого тонким слоем золота кремния (b-Si). Демонстрируется применение подложек b-Si без металлического покрытия для регистрации динамики превращения ПАТФ-ДМАБ под воздействием широкополосного оптического излучения, имитирующего солнечный свет, в водном растворе метанола, содержащем катализатор на основе диспергированных наночастиц серебра. Делается вывод о перспективности использования химически инертных подложек для неинвазивного исследования кинетики каталитических реакций в растворах.

Во второй главе обсуждается применение методов КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод кристаллического кремния для регистрации процессов неравномерного лазерно-индуцированного нагрева единичных кремниевых наноколонн. Обосновывается принципиальная возможность неинвазивного контроля температуры в процессе ГКРС-идентификации адсорбированных на резонансных кремниевых структурах молекул.

В третьей главе демонстрируется, что за счёт допирования наноструктур из кремния германием (Ge), обладающим существенно большей мнимой частью ϵ''

диэлектрической проницаемости в видимой области спектра, можно контролировать эффективность лазерно-индуцированного нагрева полученных сплавных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наночастиц. С использованием метода конечных элементов проводится оценка эффективности индуцированного лазерным излучением нагрева единичных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наночастиц, имеющих различный диаметр и различную относительную концентрацию германия. Полученные выводы подтверждаются экспериментальными результатами КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод в единичных сплавных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наночастицах. На основе сравнительных результатов ГКРС-идентификации аналита ПАТФ, адсорбированного на поверхности сплавных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наноструктур, при разных интенсивностях накачки делается вывод о важности контроля температуры в процессе оптических измерений.

В заключении подводятся итоги проделанной работы и приводятся важнейшие результаты, полученные в ходе диссертационного исследования.

Глава 1. Неинвазивные ГРКС-измерения при помощи нанотекстурированной поверхности «чёрного» кремния

В первой главе описывается высокопроизводительная технология изготовления нанотекстурированных подложек «чёрного» кремния (b-Si), состоящего из массива случайно расположенных конусообразных наноструктур, а также демонстрируется применение таких подложек для неинвазивной ГРКС-идентификации молекул ПАТФ, растворённых в жидкостях при низких микромолярных концентрациях. Приводятся сравнительные результаты ГРКС-регистрации каталитической конверсии ПАТФ в ДМАБ с использованием подложек чистого и покрытого плазмон-активными металлами (серебром и золотом) b-Si, обосновывается применимость подложек «чёрного» кремния без металлического покрытия для сверхчувствительного неинвазивного ГРКС-обнаружения ПАТФ при его изначальной концентрации в растворе до 10^{-6} моль/л. Путём детектирования конверсии ПАТФ в ДМАБ на химически активной поверхности чёрного оксида меди (b-CuO), а также аналогичной конверсии, катализируемой коллоидным серебром в водном растворе метанола, делается вывод о химически невозмущающем характере ГРКС исследований с использованием неметаллических подложек b-Si.

1.1 Изготовление подложек «чёрного» кремния и их оптическая характеристика

В качестве платформы для проведения ГКРС измерений был выбран нанотекстурированный (т.н. «чёрный») кремний, изготовленный методом реактивного ионного травления коммерчески доступных пластин кристаллического кремния Si(100) в газовой смеси O_2/SF_6 (рисунок 1.1,а). При использовании такой смеси радикалы фтора обеспечивают химическое травление поверхности кремния, а её ионная бомбардировка — физическое удаление материала. Кислород вводится для формирования пассивирующего слоя $Si_xO_yF_z$. Наноморфология на поверхности кремния образуется из-за случайных эффектов микромаскирования от поверхностного оксида кремния, пыли и повторного осаждения удалённого материала. Стоит отметить, что термин «чёрный кремний» включает ряд различных по морфологии нанотекстур, обеспечивающих поверхности кремния исключительные антиотражающие и светопоглощающие характеристики во всём видимом спектральном диапазоне, которые и определяют тёмный внешний вид поверхности [126]. В результате реактивного ионного травления на атомарно гладкой поверхности монокристаллического кремния формируются однородно распределённые нано-шипы с характерными расстояниями между соседними структурами существенно меньше длины волны видимого излучения [127-130]. Слой нано-шипов, имеющих конусообразную геометрию и субволновое расположение (расстояние между соседними структурами существенно меньше длины волны видимого диапазона), может быть рассмотрен как диэлектрическая среда с градиентным показателем преломления, который плавно изменяется в направлении от поверхности вглубь материала от показателя преломления воздуха до значения, соответствующего объёмному кремнию. Такой поверхностный слой с толщиной, превышающей длину волны видимого света, позволяет существенно уменьшить Френелевское отражение от поверхности в широком спектральном диапазоне. Следует отметить, что метод

изготовления имеет ряд преимуществ. Например, морфология полученной при травлении поверхности не зависит от кристаллографической ориентации или легирования кремниевой подложки и может контролироваться посредством регулировки параметров процесса травления.

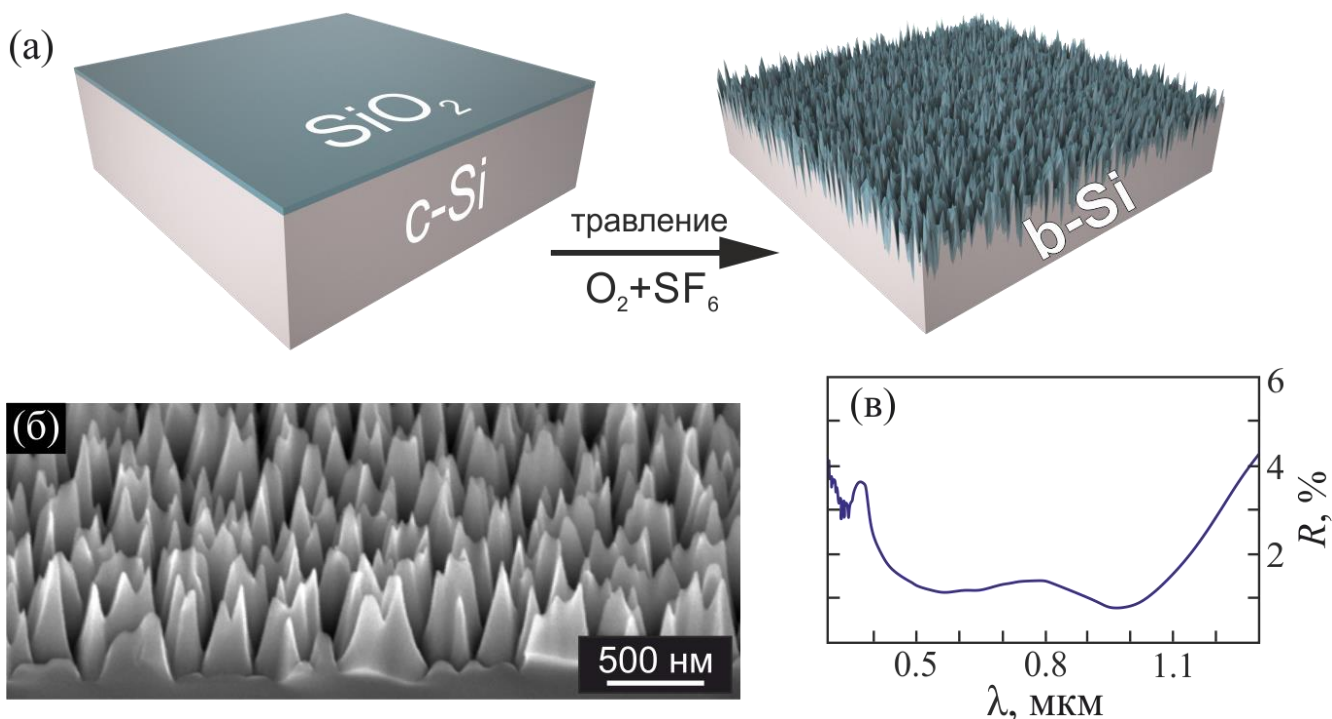


Рисунок 1.1. (а) Схематическое изображение процесса изготовления чёрного кремния методом реактивного ионного травления в кислородо- и фторосодержащей газовой смеси. (б) Электронное изображение поверхности чёрного кремния (под углом 45° относительно нормали к поверхности). (в) Зависимость коэффициента отражения b-Si от длины волны света в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах.

Нанотопография полученной поверхности b-Si исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ; Carl Zeiss, Ultra55+). Для более наглядной визуализации геометрии единичных нано-шипов были изготовлены поперечные разрезы за счёт травления фокусируемым пучком ионов Ga^+ при ускоряющем напряжении 30 кВ и током в диапазоне от 50 до 200 пА (Carl Zeiss, CrossBeam 1540). СЭМ-изображение такого поперечного разреза поверхности b-Si , изготовленной при реактивном травлении поверхности монокристаллического

кремния в течение 30 минут, приведено на рисунке 1.1,б. Как видно, поверхность b-Si состоит из случайно расположенных нано-шипов со средней плотностью около 60 шт/мкм², высотой около 600±150 нм, углом схождения на конус около 30° и радиусом кривизны наконечника острия менее 10 нм.

Такая морфология поверхности является перспективной в контексте ГКРС-исследований, т.к. при использовании сфокусированного лазерного излучения накачки, даже для объективов с высокой числовой апертурой в фокальном пятне всегда будет находиться как минимум 10-20 случайно расположенных остроконечных наноструктур. Сформированный поверхностный нанорельеф позволяет поверхности практически полностью поглощать излучение в видимом спектральном диапазоне, что иллюстрируется соответствующими измерениями коэффициента отражения, приведёнными на рисунке 1.1,в. В частности, на длине волны лазера 532 нм, используемой далее для ГКРС-исследований, соответствующий коэффициент отражения b-Si, измеренный при помощи интегрирующей сферы оптического спектрометра (Varian, Cary 5000), не превышает 1.5%.

На основе численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain, FDTD; пакет Lumerical Solutions) была рассчитана структура электромагнитных полей вблизи поверхности единичных кремниевых нано-шипов (рисунок 1.2). При моделировании, трёхмерная геометрическая форма нано-шипов была воспроизведена с использованием соответствующих электронных изображений полученных поперечных разрезов (рисунок 1.1,б). Зависимость диэлектрической проницаемости кремния от длины волны аппроксимировалась на основе библиотечных экспериментальных данных [131]. Для возбуждения единичных наноструктур использовался линейно-поляризованный Гауссов источник света с поперечным размером, соответствующим размеру реального фокального пятна (≈ 0.41 мкм²) лазерного пучка в ГКРС экспериментах.

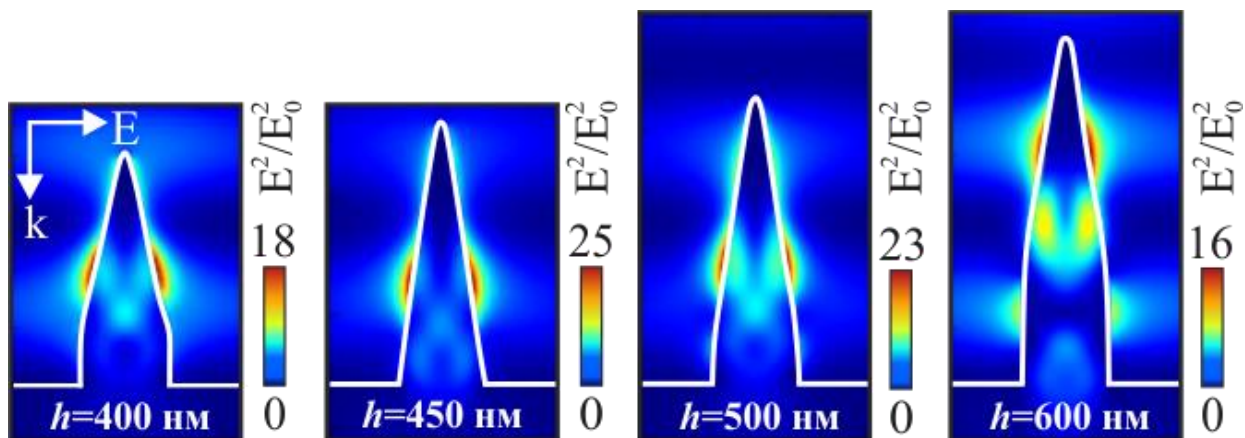


Рисунок 1.2. Распределение нормированного квадрата напряжённости электрического поля E^2/E_0^2 в окрестности изолированных остроконечных кремниевых нано-шипов высотой h от 400 до 600 нм при их облучении линейно-поляризованной плоской волной с длиной волны 532 нм.

Проведённые для различных геометрий нано-шипов численные расчёты продемонстрировали, что значение квадрата напряжённости электрического поля E^2/E_0^2 , нормированного на напряжённость падающего поля, в некоторых точках вблизи поверхности нано-шипов может достигать значения 25 (рисунок 1.2). При этом положение областей локализации и усиления электромагнитного поля (т.н. «горячих» точек) и максимальная амплитуда зависят от размера структуры (рисунок 1.2). В то же время, для исследуемого образца поверхности b-Si со средней высотой наноструктур 550 ± 150 нм, величина E^2/E_0^2 не опускается ниже 15. Наличие таких «горячих» электромагнитных точек, наряду с антиотражающими свойствами поверхности b-Si, указывает на перспективность применения подложек на его основе для задач ГКРС-идентификации адсорбированных молекул аналита, для которой электромагнитный вклад в усиление интенсивности ГКРС пропорционален E^4/E_0^4 . Примечательно, что согласно проведённым расчётам, в некоторых случаях усиление поля внутри наноконусов достигает $E^2/E_0^2 \approx 12$, что указывает на то, что такие изолированные структуры могут поддерживать различные типы резонансов Ми [96, 132, 133].

Для демонстрации возбуждения различных размерно-зависимых резонансов Ми были проведены аналогичные FDTD расчёты спектров обратного рассеяния изолированных остроконечных кремниевых структур, помещённых на объёмную кремниевую подложку (рисунок 1.3). В расчётах спектров рассеяния в видимой области спектра моделировались структуры с переменной высотой в диапазоне от 200 до 500 нм и фиксированным углом схождения на конус в 25° , что хорошо согласуется с реальной морфологией исследуемой поверхности (вставка рисунка 1.3). Для облучения структур по нормали к поверхности подложки использовался широкополосный источник видимого излучения.

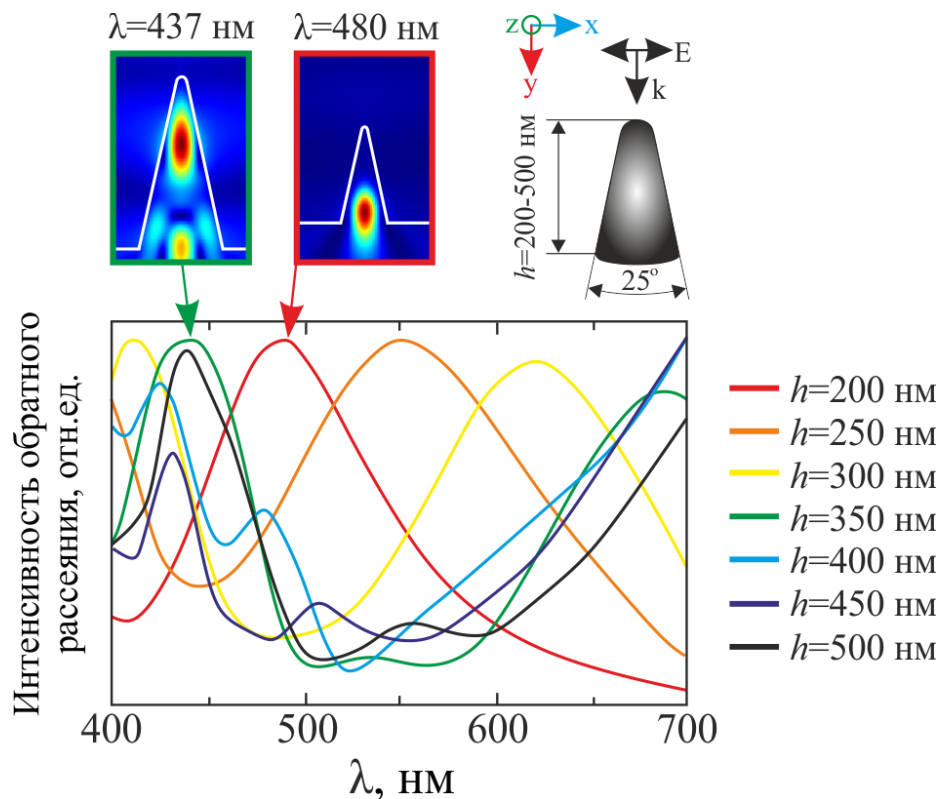


Рисунок 1.3. Нормированные на максимальное значение спектры обратного рассеяния, рассчитанные для изолированных остроконечных кремниевых резонаторов с фиксированным углом схождения на конус в 25° и различной высотой h в диапазоне от 200 до 500 нм. На вставках показаны расчётная геометрия структур, а также характеристическое распределение интенсивности магнитного поля H/H_0 в двух кремниевых резонаторах с $h=200$ и 350 нм, полученное при их возбуждении на длинах волн $\lambda=437$ и 480 нм.

Проведённые численные расчёты продемонстрировали, что для конусообразных кремниевых наноструктур в видимой области спектра наблюдается пик рассеяния, связанный с возбуждением в них дипольных резонансов Ми электрической и магнитной природы. По сравнению со всесторонне изученными сферическими кремниевыми наночастицами, демонстрирующими наличие в спектре рассеяния хорошо идентифицируемых дипольных резонансов электрической и магнитной природы, для конусообразного кремниевого нанорезонатора, помещённого на кремниевую подложку, наличие только одного связанного с дипольными модами пика рассеяния может свидетельствовать об их спектральном перекрытии. Данная особенность может быть обусловлена как несимметричной геометрией самой наноструктуры, так и существенным эффектом подложки с высоким показателем преломления, оказывающим влияние на структуру электромагнитных полей и положение резонансов. Данный вывод, в целом, согласуется со структурой нормированной амплитуды магнитного поля H/H_0 , рассчитанной для случая резонансного возбуждения кремниевой наноструктуры ($h=200$ нм, $\lambda=480$ нм; вставка рисунка 1.3), демонстрирующей, с одной стороны, типичное для дипольных мод распределение, а также смещение максимума поля в направлении подложки, с другой стороны. Вместе с тем, оценка вклада резонансов различной природы в спектры рассеяния конусообразных кремниевых наноструктур на подложке требует проведения более комплексных численных расчётов, которые выходят за рамки данного исследования. При увеличении высоты конусообразной структуры от 200 до 500 нм наблюдается смещение резонансного пика рассеяния с сторону больших длин волн, что подтверждает явный «геометрический» характер резонансов. Для структур с высотой более 300 нм в спектрах рассеяния видимого спектрального диапазона появляются резонансы более высокого порядка. Пример структуры нормированной амплитуды магнитного поля внутри кремниевой наноструктуры при условии её резонансного возбуждения ($h=350$ нм, $\lambda=437$ нм) приведён на вставке рисунка 1.3.

Представленные расчёты демонстрируют, что плотное расположение нанопипов и вариация их геометрических размеров обеспечивают возможность получения «горячих» электромагнитных полей при использовании различных длин волн лазерной накачки. В этом отношении, поверхность b-Si можно рассматривать как неупорядоченный массив плотно расположенных остроконечных резонаторов Ми. Поскольку расстояние между соседними структурами достаточно мало (рисунок 1.1,б), локализация электромагнитного поля в зазорах между структурами может обеспечить дополнительное увеличение электромагнитного вклада в интенсивность ГКРС сигнала, пропорционального E^4/E_0^4 . Высокая плотность расположения структур обеспечивает широкополосное возбуждение в видимом спектральном диапазоне, гарантируя, что при фиксированном отклонении размера кремниевых резонаторов на поверхности по меньшей мере несколько из них резонансно возбуждятся видимым лазерным излучением даже при условии использования острой фокусировки лазерного излучения на поверхность подложки.

1.2 Неинвазивная ГКРС-идентификация аналитов с использованием подложек чёрного кремния

В данном разделе приводятся результаты исследований оптической идентификации методом ГКРС молекул пара-аминотиофенола (ПАТФ), адсорбированных на чистых и покрытых благородными металлами подложках b-Si, а также нанотекстурированных подложках оксида меди. Данный модельный адсорбат имеет интенсивный сигнал КРС, обладает химическим сродством к плазмон-активным материалам, а также достаточно интенсивно изучался в контексте конверсии в 4,4'-димеркаптоазобензол (ДМАБ), индуцированной непосредственно в процессе ГКРС-исследований лазерным излучением и влиянием плазмон-активных структур. Данная каталитическая реакция, схематически проиллюстрированная на рисунке 1.4, происходит, согласно опубликованным данным, посредством окисления кислородом воздуха, индуцированного высокоэнергетическими «горячими» электронами, генерируемыми плазмонными наноструктурами [134, 135].

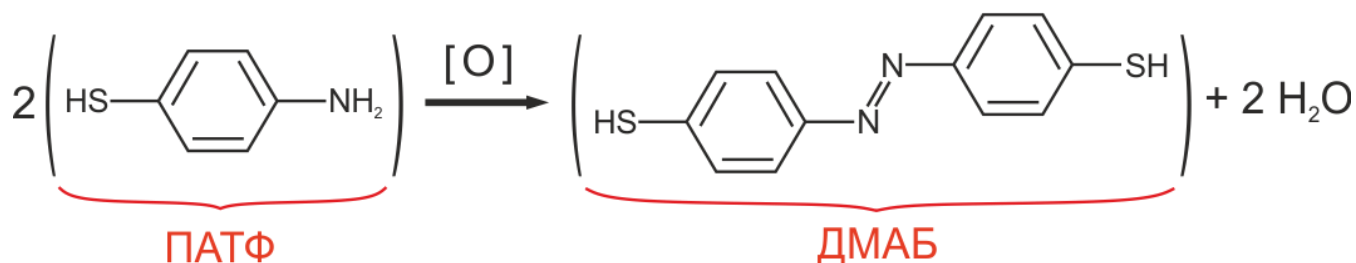


Рисунок 1.4. Схема реакции каталитической конверсии ПАТФ в ДМАБ, проходящей на плазмон-активной подложке в присутствии кислорода.

ГКРС измерения проводились с использованием коммерческого микроскопа, включающего непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм. Линейно-поляризованное лазерное излучение фокусируется микрообъективом (100×, Carl Zeiss) с числовой апертурой (NA) 0.9, обеспечивая возбуждение локального

участка ($\approx 0.41 \text{ мкм}^2$) поверхности. Глубина фокуса микрообъектива, которую можно приблизительно оценить как удвоенную длину Рэлея z_R в воздухе [136]

$$2z_R = \frac{2\lambda}{NA^2} \approx 1.3 \text{ мкм}, \quad (1.2.1)$$

превышает среднюю высоту кремниевых нано-шипов, обеспечивая их равномерное облучение. Интенсивность лазерного излучения в фокальном пятне варьировалась в диапазоне от 13.1 до 650 мкВт/мкм² с помощью встроенного аттенюатора. КРС сигнал адсорбированных молекул в фокальном объёме собирался с помощью того же микрообъектива и анализировался с помощью спектрометра решётчатого типа (дифракционная решётка, имеющая 1800 штрихов/мм), оборудованного ПЗС-камерой с электрическим охлаждением.

Капли спиртового раствора ПАТФ с молярной концентрацией 10^{-6} моль/л осаждались на исследуемые поверхности, а измерения спектров ГКРС производились после полного испарения капли. Измерения ГКРС спектров с временным разрешением показывают, что для подложек b-Si без металлического покрытия надёжно идентифицируются только два пика с частотами 1078 и 1587 см⁻¹ (выделены синим на рисунке 1.5,а), соответствующие, согласно литературным данным, основным КРС модам $\nu_{CS}(a_1)$ и $\nu_{CC}(a_1)$ молекул ПАТФ [137, 138]. При этом, положение и интенсивность обоих пиков не меняется в течение нескольких минут измерений, а также при увеличении интенсивности лазера накачки. Примечательно, что даже пятидесятикратное увеличение интенсивности облучения или более длительное накопление сигнала не позволило обнаружить ПАТФ на гладкой поверхности кристаллического кремния (верхний спектр на рисунке 1.5,а). Для обоих пиков ПАТФ поверхность b-Si обеспечивает усреднённый коэффициент усиления сигнала $\approx 10^3$ по сравнению с гладкой поверхностью кристаллического кремния, что указывает на выраженный эффект ГКРС для подложек b-Si.

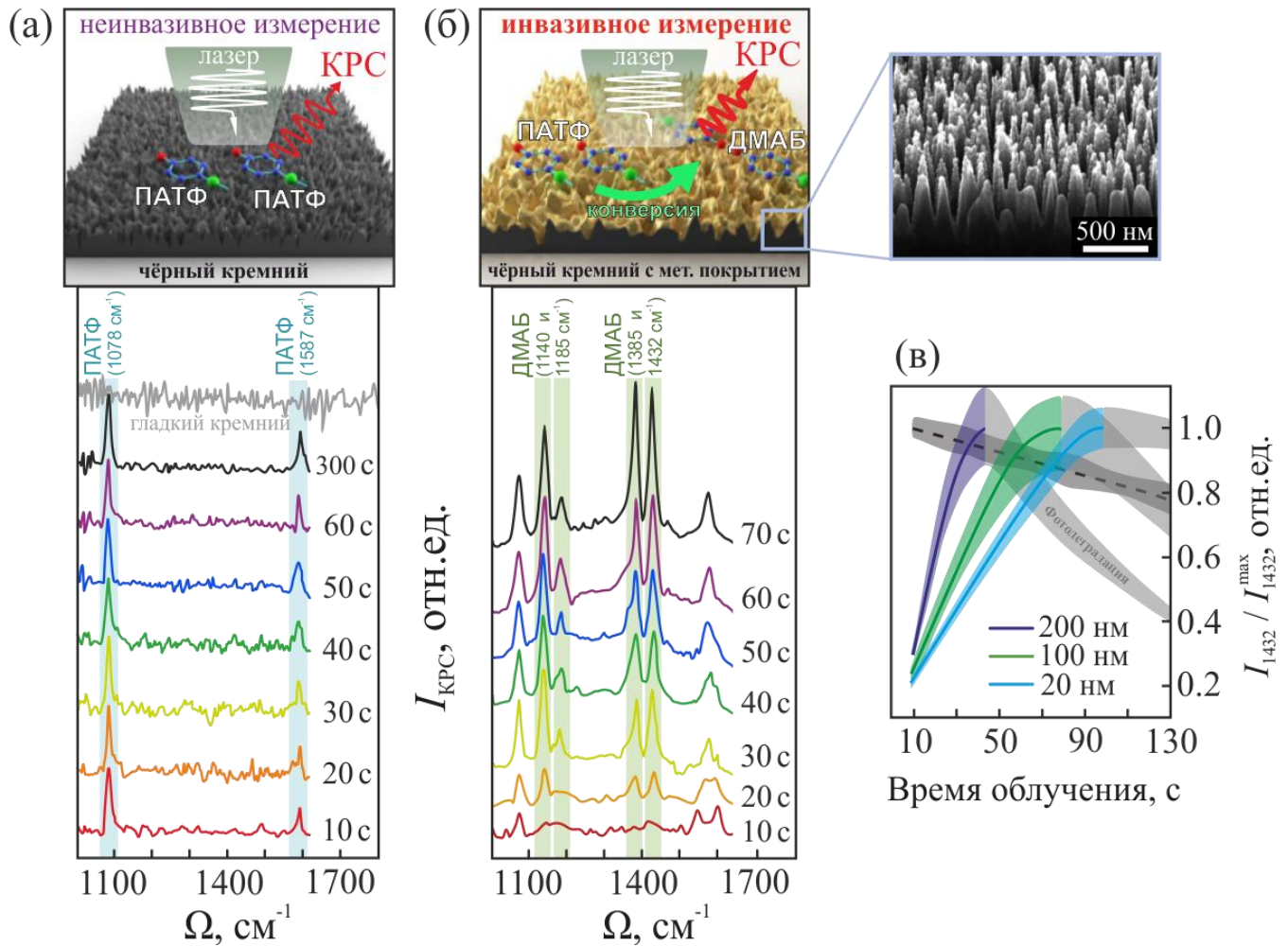


Рисунок 1.5. Серия ГКРС спектров молекул ПАТФ, измеренных в различные временные интервалы на поверхности b-Si без металлического покрытия (а) и с серебряным покрытием (б). Для каждого спектра указано общее время облучения поверхности лазером накачки. Время накопления сигнала для каждого спектра составляет 10 с. Характерные полосы КРС ПАТФ и ДМАБ выделены синими и зелёными областями, соответственно. Все представленные серии спектров были получены при интенсивности излучения 13.1 мкВт/мкм^2 и смещены по вертикальной оси для лучшего отображения. На вставке рисунка 1.5,б показано СЭМ-изображение поверхности b-Si с серебряным покрытием (под углом 45° относительно нормали к поверхности). (в) Нормированная на максимальное значение интенсивность характеристической полосы КРС ($I_{1432}/I_{1432}^{\text{max}}$) ДМАБ 1432 см^{-1} как функция длительности лазерного облучения, измеренная для подложек b-Si с серебряным покрытием толщиной 20, 100 и 200 нм и интенсивности лазерного облучения 13.1 мкВт/мкм^2 . Аналогичная зависимость, измеренная при 120 мкВт/мкм^2 для b-Si с серебряной плёнкой толщиной 20 нм, показана пунктирной кривой. Серые области показывают временные интервалы, соответствующие фотодеградация аналита.

Аналогичные ГКРС измерения были проведены для подложек b-Si, на которые методом электронно-лучевого испарения наносились плёнки плазмон-активных металлов — золота и серебра — с различной толщиной, варьирующейся в диапазоне от 20 до 200 нм. Осаждение плёнок осуществлялось при постоянной скорости в 1 нм/с при непрерывном вращении держателя образцов, что обеспечивало равномерное нанесение плазмон-активных покрытий на поверхность b-Si. Стоит отметить, что осаждение таких тонких металлических покрытий на подложки b-Si с развитой морфологией поверхности не позволяет сформировать на ней сплошной металлический слой. Вместо этого, кремниевые нано-иглы оказываются покрытыми небольшими металлическими нанокластерами и наночастицами (вставка на рисунке 1.5,б).

Измерения ГКРС спектров ПАТФ с временным разрешением, проведённые на подложках b-Si с серебряной плёнкой толщиной 100 нм, демонстрируют, что уже после первых 10 секунд лазерного облучения наблюдается появление и монотонный рост интенсивности ещё 4-х дополнительных пиков (1140, 1185, 1385 и 1432 cm^{-1} ; рисунок 1.5,б), что указывает на конверсию молекул ПАТФ в ДМАБ. Конверсия происходит посредством окисления кислородом воздуха, индуцированного «горячими» электронами серебра. Следует подчеркнуть, что b-Si без металлического покрытия ожидаемо обеспечивает примерно на 2 порядка меньшую интенсивность ГКРС сигнала от ПАТФ по сравнению с металлизированным b-Si. Очевидно, это связано с отсутствием механизмов химического усиления ГКРС, протекающих посредством взаимодействия адсорбированных на поверхности молекул аналита с плазмон-активными наночастицами через механизм переноса заряда. В то же время, проведённые сравнительные ГКРС-измерения показывают, что конверсия ПАТФ в ДМАБ на неметаллической поверхности чёрного кремния полностью отсутствует, указывая на неинвазивный (т.е. не меняющий химической структуры аналита) характер оптической идентификации.

Предполагается, что концентрация ДМАБ постепенно увеличивается посредством конверсии до определённого максимального значения в пределах облучённого лазером фокального объёма на поверхности b-Si. Для оценки скорости конверсии ПАТФ-ДМАБ в процессе лазерного облучения в данной работе использовалось относительное изменение интенсивности одной из наиболее интенсивных полос КРС ДМАБ с максимумом около 1432 см^{-1} . На рисунке 1.5,в показана нормированная на максимальное значение интенсивность этой характеристической полосы КРС (I_{1432}/I_{1432}^{max}) как функция длительности лазерного облучения, измеренная для подложек b-Si с серебряным покрытием толщиной 20, 100 и 200 нм при интенсивности лазерного облучения в 13.1 и 120 мкВт/мкм². В первую очередь, стоит отметить монотонный рост сигнала I_{1432}/I_{1432}^{max} , наблюдающийся в течение первых 50-90 секунд облучения при слабоинтенсивном лазерном воздействии в 13.1 мкВт/мкм². При достижении максимального значения, интенсивность характеристической полосы КРС ДМАБ начинает уменьшаться, очевидно, вследствие фотодеградации аналита и растущего вклада фона люминесценции от вновь образованных химических комплексов. Этот процесс проиллюстрирован серыми областями на графиках рисунка 1.5,в. Переход между двумя режимами указывает на завершение преобразования ПАТФ-ДМАБ в пределах облучаемой лазерным пятном площади поверхности, в которой расположено фиксированное количество исходных молекул ПАТФ. В то же время, почти на порядок более высокая интенсивность лазерного излучения в 120 мкВт/мкм² приводит к почти мгновенной конверсии всех молекул ПАТФ в ДМАБ в течение уже первых 10 секунд лазерного воздействия (пунктирная кривая на рисунке 1.5,в). Вследствие этого, для высоких интенсивностей накачки впоследствии удаётся наблюдать только процесс фотодеградации молекул аналита. Примечательно, что большая интенсивность характерных полос КРС ПАТФ и ДМАБ, а также более высокие скорости реакции и фотодеградации соответствуют более толстым серебряным плёнкам, что указывает на ключевую роль металла в усилении ГКРС, преобразовании ПАТФ в ДМАБ и процессах фотодеградации [139].

На рисунке 1.6,а,б показаны сравнительные времяразрешённые ГКРС спектры молекул ПАТФ, нанесённые из раствора с молярной концентрацией 10^{-6} моль/л на подложках b-Si с золотым и серебряным покрытием толщиной 20 нм. Плёнки такой толщины, как правило, не формируют сплошных покрытий на нанотекстурированной поверхности кремния, и осаживаются на неё в виде отдельных нанокластеров и

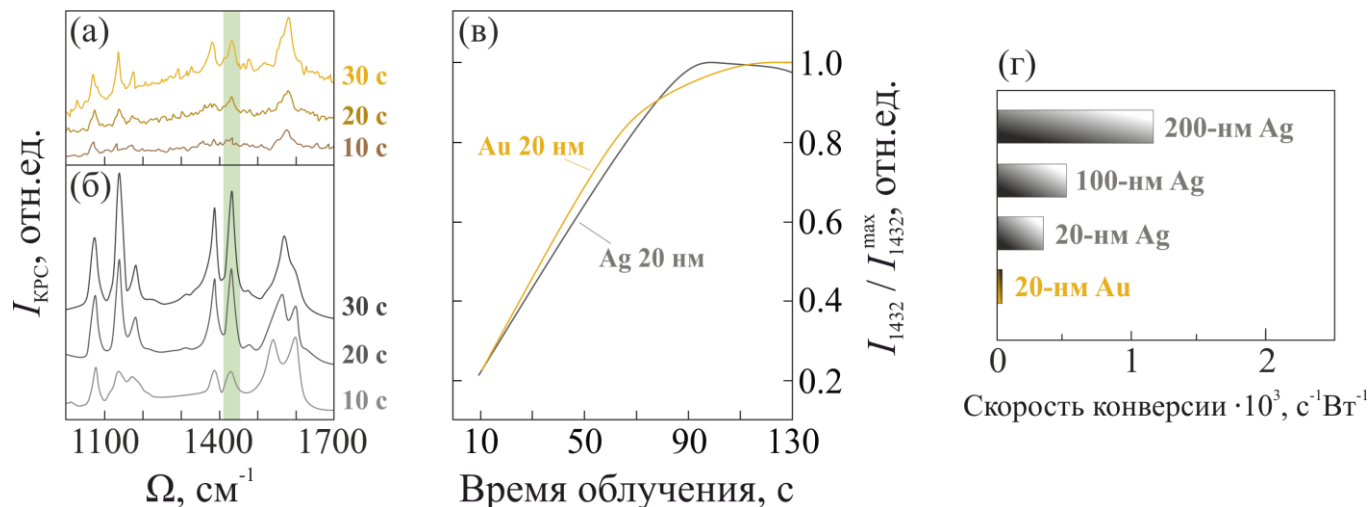


Рисунок 1.6. ГКРС спектры с разрешением по времени молекул ПАТФ, адсорбированных на b-Si с золотым (а) и серебряным (б) покрытием толщиной 20 нм. Общее время облучения указано около каждого спектра, время накопления сигнала для каждого спектра составляет 10 с. (в) Нормированная на максимальное значение интенсивность характеристической полосы КРС ($I_{1432}/I_{1432}^{\text{max}}$) ДМАБ 1432 см^{-1} как функция длительности лазерного облучения, измеренная для b-Si с серебряной и золотой плёнками толщиной 20 нм. (г) Расчётная скорость конверсии ПАТФ-ДМАБ для b-Si с серебряной и золотой плёнками различной толщины. ГКРС спектры и соответствующие результаты конверсии для Ag/b-Si были получены при интенсивности облучения 13.1 мкВт/мкм^2 , а для Au/b-Si — при более высокой интенсивности 120 мкВт/мкм^2 .

наночастиц, как это указывалось выше. Результаты таких измерений показывают, что серебряное покрытие обеспечивает на порядок более высокую интенсивность ГКРС сигнала от характеристических полос ПАТФ и ДМАБ. Это можно объяснить более высокой амплитудой электромагнитного поля вблизи плазмон-активных серебряных нанокластеров и частиц при их возбуждении на длине волны 532 нм , в сравнении с

возбуждением золотых наночастиц аналогичного размера, для которых взаимодействие с кремниевой подложкой приводит к спектральному смещению положения локализованного плазмонного резонанса в красную область спектра. Интенсивный сигнал ГКРС позволяет отслеживать преобразование ПАТФ в ДМАБ на покрытых серебром подложках при низкой интенсивности лазерной накачки в 13.1 мкВт/мкм^2 , при которой сигнал КРС от молекул аналита на золотой поверхности не поднимается выше уровня шумов. Приведённые серии времяразрешённых спектров также указывают на более высокую скорость конверсии ПАТФ в ДМАБ на покрытой серебряными наночастицами подложкой b-Si, в сравнении с аналогичной подложкой с золотым покрытием такой же толщины [140].

Анализ временной эволюции интенсивности характеристической полосы ДМАБ около 1432 см^{-1} в полученных сериях ГКРС спектров позволил оценить скорость преобразования ПАТФ-ДМАБ на покрытых золотым и серебряным покрытием подложках b-Si в зависимости от времени лазерного облучения t (рисунок 1.6,в). Как видно, практически во всём цикле лазерного облучения величина $(I_{1432}/I_{1432}^{max})$ растёт линейно, указывая на постоянную скорость конверсии ПАТФ-ДМАБ. На рисунке 1.6,г приведены измеренные на линейном участке зависимости $I_{1432}/I_{1432}^{max}(t)$ и нормированные на интенсивность лазерного воздействия скорости конверсии ПАТФ в ДМАБ, полученные на подложках b-Si с золотыми и серебряными покрытиями различной толщины. Как видно, подложки с химически активным серебром обеспечивают на порядок более высокую скорость конверсии молекул аналита по сравнению с золотым покрытием аналогичной толщины с учётом различной интенсивности лазерного излучения (рисунок 1.6,г). Данный факт, по-видимому, можно объяснить более высокой реакционной способностью серебра к сероводороду [4] и его производным, ответственным за более лёгкое образование комплекса переноса заряда и химическое усиление ГКРС. Кроме того, образование ДМАБ на поверхности серебра происходит намного проще при тех же экспериментальных условиях, что и на золоте, учитывая более лёгкое образование и

более высокую активность молекул триплетного кислорода ($^3\text{O}_2$) на поверхности серебра [135, 141]. Как было показано в [141], при активации соединений $^3\text{O}_2$ посредством плазмонного резонанса, возбуждение длиной волны 514.5 нм является более эффективным для образования ДМАБ на поверхности серебра, тогда как на золоте предпочтительнее возбуждение длиной волны 632.8 нм, что вполне логично, учитывая плазмонику серебряных и золотых кластеров на поверхности кремния.

Для подтверждения выводов, сделанных о неинвазивном характере ГКРС-измерений с использованием химически инертных подложек чёрного кремния без металлического покрытия, аналогичная серия экспериментов была проведена с использованием подложек нанотекстурированного оксида меди (b-CuO), изготовленных химическим окислением медной фольги промышленного класса [142] (рисунок 1.7,а). В отличие от поверхности b-Si, поверхность b-CuO имеет значительно более хаотичную морфологию относительно нормали к её поверхности, а её средняя высота нанотекстурированного слоя превышает 1 мкм с большим разбросом поперечных размеров, как показано на СЭМ-снимках на рисунке 1.7,б.

Примечательно, что средняя плотность расположения нано-шипов сопоставима с таковой для b-Si, что позволяет нанотекстурированной поверхности b-CuO эффективно подавлять отражение падающего на неё излучения в видимом спектральном диапазоне (рисунок 1.7,в). В частности, на длине волны используемого лазера 532 нм, коэффициент отражения b-CuO достигает минимального значения в 2.1%, что сопоставимо со коэффициентом отражения для используемых в работе подложек b-Si. Для покрытых плазмон-активными металлами подложек b-CuO, коэффициенты усиления ГКРС оказались сопоставимы со значениями, обеспечиваемыми подложками b-Si с аналогичными металлическими покрытиями [143-145]. СЭМ-снимки на рисунке 1.7,б,г иллюстрируют, как меняется морфология поверхности изготовленной подложки b-CuO в результате электронно-лучевого осаждения на неё плёнки серебра толщиной 100 нм.

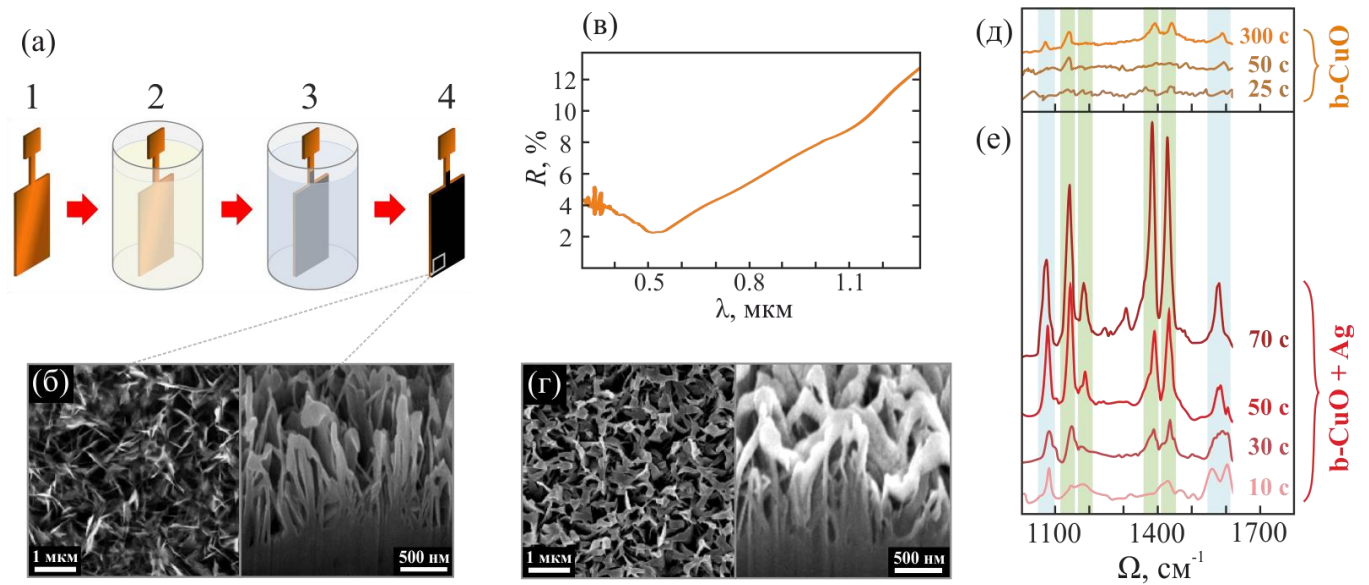


Рисунок 1.7. (а) Иллюстрация основных этапов процедуры изготовления поверхности $b\text{-CuO}$, в которой в качестве подложки используется механически отполированная медная фольга: (1) химическое травление механически отполированной медной фольги в 5%-ной серной кислоте, (2) окисление в водном растворе NaOH (1.25 моль/л) и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (66 ммоль/л) при температуре 65°C в течение 5 минут и (3) промывка в дистиллированной воде. (б) СЭМ изображения поверхности $b\text{-CuO}$ (вид сверху и поперечный разрез). (в) Зависимость коэффициента отражения $b\text{-CuO}$ без металлического покрытия от длины волны света в видимом и ближнем ИК диапазонах. (г) СЭМ-изображения поверхности $b\text{-CuO}$ с металлическим покрытием (вид сверху и поперечный разрез). (д,е) Серия ГКРС спектров слоя молекул ПАТФ, адсорбированных на подложках $b\text{-CuO}$ без металлического покрытия и с серебряным покрытием.

На рисунке 1.7,д приведены сравнительные времяразрешённые ГКРС спектры молекул ПАТФ, нанесённых из раствора с молярной концентрацией 10^{-6} моль/л на подложке $b\text{-CuO}$ без покрытия и с серебряным покрытием толщиной 100 нм. Как видно, даже для $b\text{-CuO}$ без плазмон-активного покрытия в ГКРС спектрах после нескольких минут непрерывного лазерного облучения появляются характерные полосы ДМАБ, что свидетельствует о медленной, но вполне детектируемой конверсии ПАТФ-ДМАБ. Данный факт, очевидно, связан с наличием на поверхности $b\text{-CuO}$ химически активных металлических участков, что было подтверждено результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в [145].

Наличие таких участков позволяет димеризовать молекулы ПАТФ в ДМАБ под действием лазерного излучения даже без дополнительного металлического покрытия. Аналогичные измерения, проведённые на подложках β -CuO, покрытых плёнкой серебра, продемонстрировали быстрый рост интенсивности сигнала ГКРС всех характеристических полос ДМАБ (рисунок 1.7,е). Для данных измерений, скорость конверсии молекул ПАТФ в ДМАБ оказалась сопоставимой с измеренной для β -Si, покрытого плёнкой серебра аналогичной толщины. Таким образом, проведённая серия исследований показывает, что измерения ГКРС спектров модельного аналита на подложках β -Si без металлического покрытия действительно носят неинвазивный характер.

1.3 Неинвазивная регистрация конверсии ПАТФ в ДМАБ, катализируемой коллоидным серебром в водном растворе метанола

Неинвазивный характер детектирования молекулярных аналитов с использованием чёрного кремния, наряду с обеспечиваемым такими структурами высоким фактором электромагнитного усиления ГКРС-сигнала, делает такие подложки перспективными в задачах регистрации кинетики каталитических процессов в жидких средах. В качестве такого процесса в данной главе рассматривается конверсия ПАТФ в ДМАБ, катализируемая коллоидным серебром в водном растворе метанола.

Для данных исследований, наночастицы серебра изготавливались методом цитратного восстановления [146]. Для этого, 8 мл водного раствора AgNO_3 (99%, Sigma-Aldrich) с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л нагревалось до температуры кипения, затем при интенсивном перемешивании по каплям добавлялось 2 мл 0.025% раствора цитрата калия. Раствор перемешивался около 30 минут до тех пор, пока не наблюдалось его окрашивание в жёлто-коричневый цвет. Далее раствор охлаждался до комнатной температуры и диализировался в течение 12 часов с дистиллированной водой при использовании диализной мембраны (Orange Scientific) для удаления избытка цитрата. Изготовленный коллоид наночастиц характеризовался при помощи просвечивающего электронного микроскопа (Carl Zeiss, Libra 200) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Полученные изображения продемонстрировали, что синтезированный коллоид имеет почти сферическую форму синтезированных наночастиц с диаметром от 5 до 10 нм (рисунок 1.8,а).

Подложки b-Si погружались в герметичную кварцевую ячейку, наполненную раствором метанол/вода (1/1, v/v) при добавлении коллоида серебряных наночастиц (рисунок 1.8,б1), и выдерживались под излучением широкополосного оптического источника, имитирующего воздействие прямых солнечных лучей, между ГКРС-

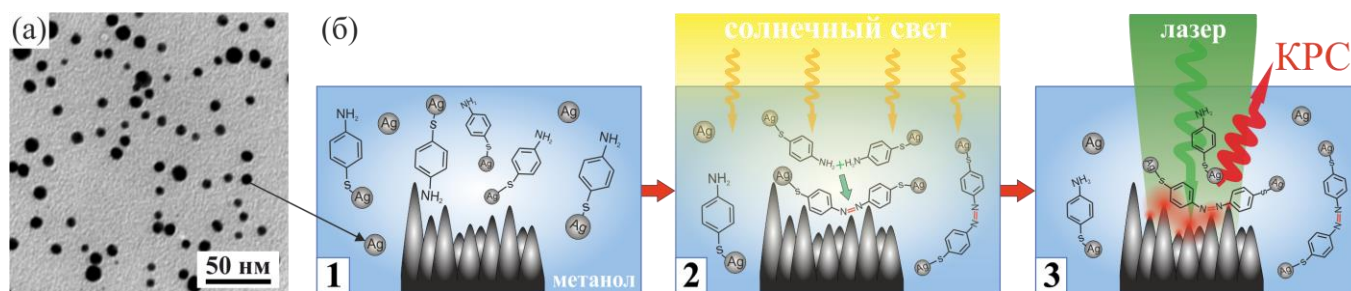


Рисунок 1.8. (а) Электронное изображение используемого в экспериментах коллоида серебряных наночастиц. (б) Схематическое изображение ключевых этапов эксперимента: 1 – добавление в водный раствор метанола коллоидного серебра; 2 – каталитическая конверсия молекул ПАТФ в ДМАБ под действием серебряного коллоида, подвергающегося непрерывному облучению широкополосным излучением, имитирующим воздействие солнечного света; 3 – идентификация молекул ПАТФ и ДМАБ, находящихся в непосредственной близости от поверхности чёрного кремния, который обеспечивает усиление характеристического ГКРС-сигнала за счёт электромагнитного механизма.

измерениями (рисунок 1.8,б2). При измерении ГКРС-спектров лазерное излучение фокусировалось через раствор на поверхности подложки чёрного кремния длиннофокусным объективом ($NA=0.25$), возбуждая область $\approx 1 \text{ мкм}^2$ (рисунок 1.8,б3). Рассеянное излучение собиралось тем же объективом и анализировалось спектрометром решётчного типа, оснащённым охлаждаемой ПЗС-камерой. Положение фокального пятна калибровалось путём максимизации интенсивности характеристической полосы КРС кристаллического кремния ($\approx 520.7 \text{ см}^{-1}$).

Серия времяразрешённых ГКРС-спектров молекул ПАТФ, измеренных вблизи поверхности подложки b-Si, погружённой в содержащий серебряный коллоид водный раствор метанола, продемонстрировали появление всех характерных полос КРС, соответствующих молекулам ДМАБ, после 4-х дней облучения широкополосным оптическим излучением, имитирующим воздействие солнечного света (рисунок 1.9,а). Напротив, аналогичные эксперименты в растворах без катализатора (серебряного коллоида) показали полное отсутствие сигнала от молекул ДМАБ после

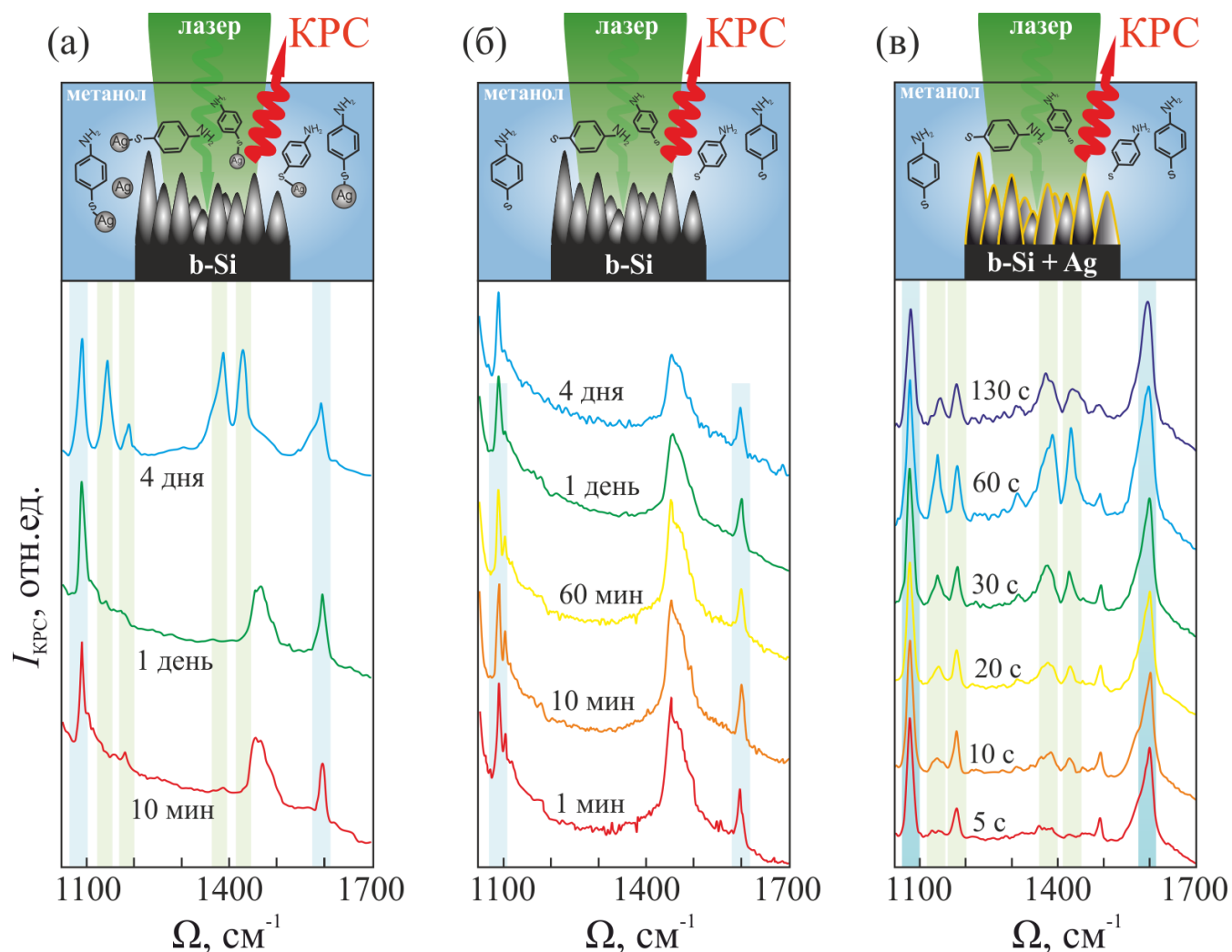


Рисунок 1.9. (а) Серия ГКРС спектров молекул ПАТФ, растворённых в водном растворе метанола при концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, измеренных с приповерхностного слоя b-Si без металлического покрытия с добавлением в раствор коллоидов серебра (а) и без добавления соответствующего коллоида (б). (в) Аналогичная серия ГКРС спектров молекул ПАТФ, измеренных с приповерхностного слоя b-Si, покрытого тонкой серебряной плёнкой толщиной 100 нм. Процедура измерения для каждого описанного случая схематически проиллюстрирована на соответствующих вставках. Общее время воздействия широкополосного оптического излучения, имитирующего воздействие солнечного света, указано вблизи каждого спектра. Дополнительный более широкий спектральный пик, наблюдаемый около 1450 см^{-1} , соответствует пику КРС метанола.

аналогичного периода облучения аналита (рисунок 1.9,б). Данные эксперименты указывают на ключевую роль серебряного коллоида в процессе медленной каталитической конверсии ПАТФ в ДМАБ. Вместе с тем, без использования подложки b-Si в данных экспериментах не удавалось зарегистрировать сигнал даже от молекул ПАТФ, в том числе, при использовании максимально возможной для данной системы КРС микроскопии интенсивности лазерного излучения и предельно долгого времени накопления сигнала. Данный факт свидетельствует о существенном вкладе электромагнитного механизма усиления ГКРС-сигнала от молекул, находящихся в непосредственной близости от нанотекстурированной поверхности подложки b-Si, позволяющего осуществлять их оптическую идентификацию.

Наконец, аналогичные эксперименты по детектированию конверсии ПАТФ в ДМАБ были также проведены с использованием подложек b-Si, покрытых плёнками серебра толщиной 100 нм. Результаты соответствующих измерений времяразрешённых ГКРС спектров приведены на рисунке 1.9,в. Как видно, уже после нескольких секунд лазерного облучения в ГКРС спектрах появляются характерные пики, соответствующие молекулам ДМАБ. Интенсивность этих пиков растёт со временем облучения (каждый спектр записывался при накоплении сигнала в течении 10 с лазерной засветки), демонстрируя схожую со случаем детектирования аналита, высаженного на подложку, скорость конверсии ПАТФ-ДМАБ (см. предыдущий раздел главы). После 60 секунд воздействия лазерного излучения, согласно регистрируемым спектрам, наблюдается процесс фотодеградации аналита. Данное поведение можно объяснить сильным сродством молекул ПАРФ к плазмон-активным металлам. При погружении покрытой таким металлов подложки b-Si в водный раствор метанола, на её поверхность быстро адсорбируются содержащиеся в нём молекулы ПАТФ. При попытке проведения ГКРС-измерений, воздействие лазерного излучения на поверхность покрытой металлов подложки b-Si приводит к каталитической конверсии адсорбированных на поверхности молекул аналита в ДМАБ. За счёт эффектов электромагнитного и химического усиления, вклад от таких

адсорбированных молекул в интенсивность регистрируемого ГКРС сигнала является определяющим, скрывая реальную информацию о состоянии и кинетике каталитической конверсии, происходящей в растворе в целом. Таким образом, учитывая обсуждавшийся в предыдущем разделе главы неинвазивный характер ГКРС-измерений с применением подложек b-Si без плазмон-активного покрытия, очевидно, что указанные подложки могут использоваться для детектирования кинетики каталитических процессов в жидких средах.

Выводы к главе 1

В данной главе продемонстрировано применение подложки химически инертного чёрного кремния, состоящей из случайно расположенных конусообразных резонаторов Ми, для неинвазивной ГКРС-идентификации молекул ПАТФ при концентрации 10^{-6} моль/л и средним коэффициентом усилением ГКРС не хуже 10^3 . Усиление ГКРС сигнала объясняется эффективным поглощением лазерного излучения антиотражающей поверхностью подложки b-Si, а также усилением электромагнитного поля вблизи конусообразных поверхностных наноструктур, работающих как резонаторы Ми, что подтверждается проведёнными численными расчётами.

Сравнительное ГКРС-детектирование каталитической конверсии ПАТФ в ДМАБ на подложках b-Si, покрытых плёнками плазмон-активных металлов, а также на чистом и металлизированном b-CuO подтверждает химически невозмущающий характер ГКРС измерений. Это позволяет использовать такие поверхности для неинвазивного ГКРС-отслеживания кинетики каталитических процессов в жидких средах, что было продемонстрировано путём обнаружения происходящей в водном растворе метанола медленной конверсии ПАТФ-ДМАБ, катализируемой коллоидными наночастицами серебра под воздействием широкополосного оптического излучения, имитирующего солнечный свет.

Глава 2. Особенности локального лазерно-индуцированного нагрева кремниевых наноколонн

Идентификация различных аналитов, в том числе органических молекул, с использованием метода ГКРС и усиливающих сигнал нанотекстурированных подложек происходит при непосредственном лазерном облучении системы «аналит-наноструктура», индуцирующим её быстрый нагрев. При этом, следует отметить, что большинство органических молекул имеют достаточно низкую температуру термодеструкции (в частности, денатурация белков и повреждение ДНК происходит уже при температурах более 50°C). В этой связи, возможность определения и поддержания температуры в системе «аналит-наноструктура» непосредственно в процессе ГКРС-измерений является принципиально важной задачей для проведения стабильных и надёжных исследований. Вместе с тем, высокая плотность наноигл на поверхности использовавшейся в предыдущей главе подложки «чёрного кремния», а также случайный характер их расположения, не позволяет провести детальные исследования особенностей лазерно-индуцированного нагрева кремниевых наноструктур, поскольку в области дифракционно-ограниченного фокального пятна лазера накачки всегда будет находиться одновременно несколько единичных наноструктур различной геометрии. Чтобы преодолеть данное ограничение, в Главе 2 были изготовлены ГКРС-подложки, состоящие из упорядоченного массива кремниевых наноколонн с межструктурным расстоянием, превышающим размер лазерного фокального пятна, а также проведены детальные исследования лазерно-индуцированного нагрева наноколонн с использованием метода КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод кристаллического кремния (c-Si). Данные КРС-термометрии сопоставлялись с результатами микроскопического исследования морфологии подвергшихся лазерному воздействию наноколонн, а также результатами численного моделирования процесса лазерно-индуцированного нагрева кремниевой наноколонны. Наконец, на примере отдельной структуры, состоящей из трёх

одинаковых кремниевых наноконн, демонстрируется принципиальная возможность картирования распределения температуры с латеральным разрешением около 150 нм по обработке серии КРС спектров термочувствительных фононных мод c-Si.

2.1 Изготовление кремниевых наноколонн и их оптическая характеристика

Массив упорядоченных кремниевых наноструктур, используемых в дальнейшем для их лазерно-индуцированного нагрева, был изготовлен с помощью метода микросферной литографии. Вначале, на поверхности подложки кристаллического кремния с помощью модифицированной технологии Лангмюра-Блоджетт [147, 148] был нанесён монослой гексагонально расположенных микросфер полистирола (рисунок 2.1,а1), который выступал в качестве маски для последующего реактивного ионного травления источником индуктивно связанной плазмы во фторсодержащей (SF_6 и C_4F_8) газовой смеси. В результате такого травления образовался массив кремниевых структур с гексагональным расположением и остатками полистирола на вершинах (рисунок 2.1,а2), которые затем были удалены с использованием реактивного травления в кислородосодержащей атмосфере (рисунок 2.1,а3). Изготовленный массив наноструктур представлял собой гексагональную решётку из структур в виде усечённых колонн высотой около 1 мкм и диаметром верхних и нижних оснований 200 и 500 нм, соответственно (рисунок 2.1,б). Такой метод позволяет изготавливать массивы на площадях порядка квадратных сантиметров.

Спектры отражения (R – коэффициент отражения) изготовленных наноструктур исследовались при помощи оптической (спектрометр Varian, Cary 5000, оснащённый интегрирующей сферой) и Фурье-ИК спектроскопии (спектрометр FTIR, Bruker, Vertex 80, совмещённый с ИК-микроскопом Bruker, Hyperion 1000). При использовании Фурье-ИК спектроскопии, измерения проводились с помощью объектива Кассегрена с числовой апертурой $\text{NA}=0.5$ при усреднении по 500 измерениям и спектральным разрешением 8 см^{-1} . Область сбора сигнала регулировалась с помощью клиновидной диафрагмы, расположенной в плоскости изображения. Спектр отражения массива кремниевых наноколонн в видимой области спектра, измеренный при помощи Фурье-спектрометра, приведён на рисунке 2.1,в

(чёрная кривая). Дополнительное измерение спектра отражения, проведённое при помощи оптического спектрометра с интегрирующей сферой, подтверждает очень низкий коэффициент отражения массива кремниевых наноколонн, не превышающий 1.5% в спектральном диапазоне 0.5–0.8 мкм (красная кривая на рисунке 2.1,в).

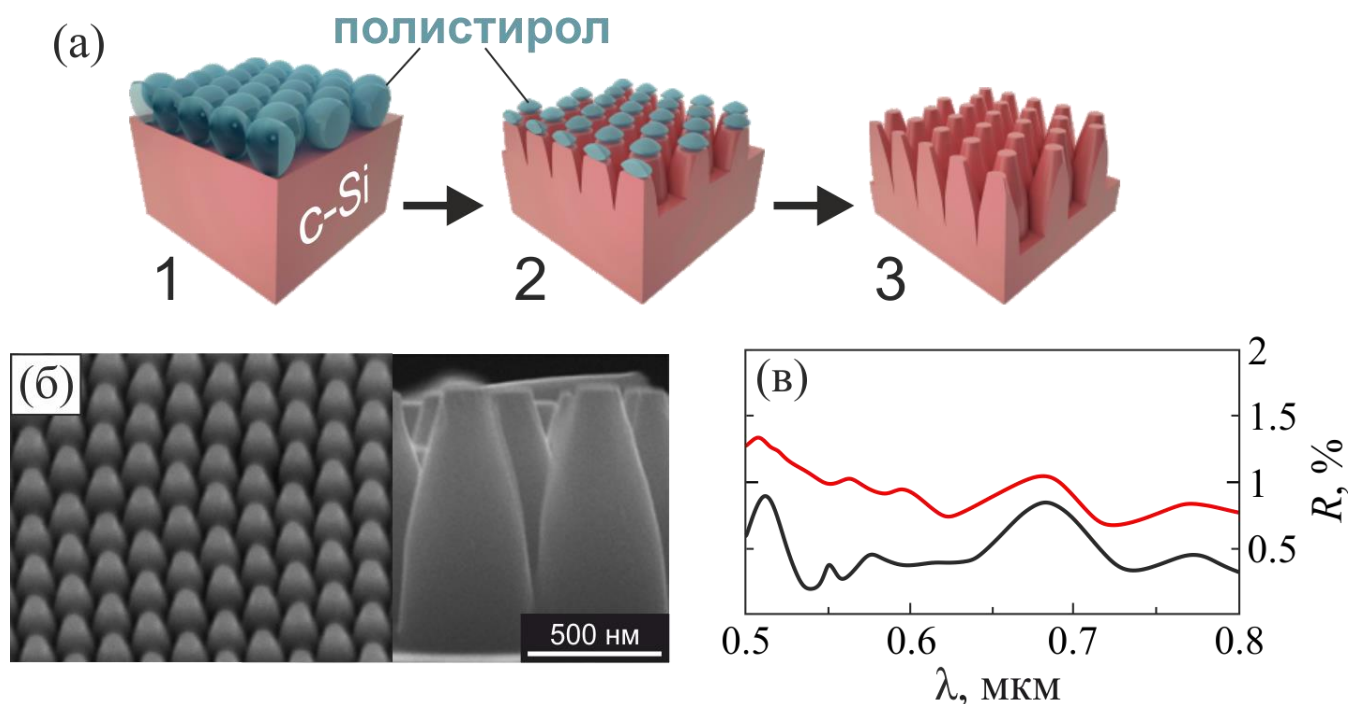


Рисунок 2.1. (а) Схематическое представление технологии изготовления, которая включает в себя самосборку полистироловых микросфер (1), последующее реактивное ионное травление (2), и удаление остатков полистирола (3). (б) Электронное изображение (под углом 45° относительно нормали к поверхности) массива кремниевых наноколонн, а также снимок отдельных структур крупным планом (под углом 85° относительно нормали к поверхности). (в) Спектр отражения массива кремниевых наноколонн в видимой области спектра, измеренный при помощи Фурье-ИК спектрометра (чёрная линия) и оптического спектрометра с интегрирующей сферой (красная линия).

Для определения спектрального положения резонансов отдельной наноструктуры в видимой области спектра были изготовлены отдельные кремниевые наноколонны с использованием аналогичного протокола. На левой вставке рисунка 2.2,а показано электронное изображение одиночной наноколонны. Таким же образом могут быть получены димеры и тримеры кремниевых наноколонн.

Были проведены измерения спектров рассеяния единичных наноструктур при их наклонном (60° относительно нормали к поверхности подложки) возбуждении широкополосным источником белого света и последующим сбором обратно рассеянных фотонов объективом с $NA=0.42$ (угол сбора 50° , [149]). Результаты соответствующих измерений приведены на рисунке 2.2,а (зелёная кривая), демонстрируя максимум интенсивности рассеяния в зелёной области спектра на длине волны около 550 нм. Данные результаты согласуются с наблюдаемым при визуализации оптическим микроскопом в режиме тёмнопольного возбуждения зелёным цветом рассеянного сигнала от единичной нанокolonны (правая вставка на рисунке 2.2,а).

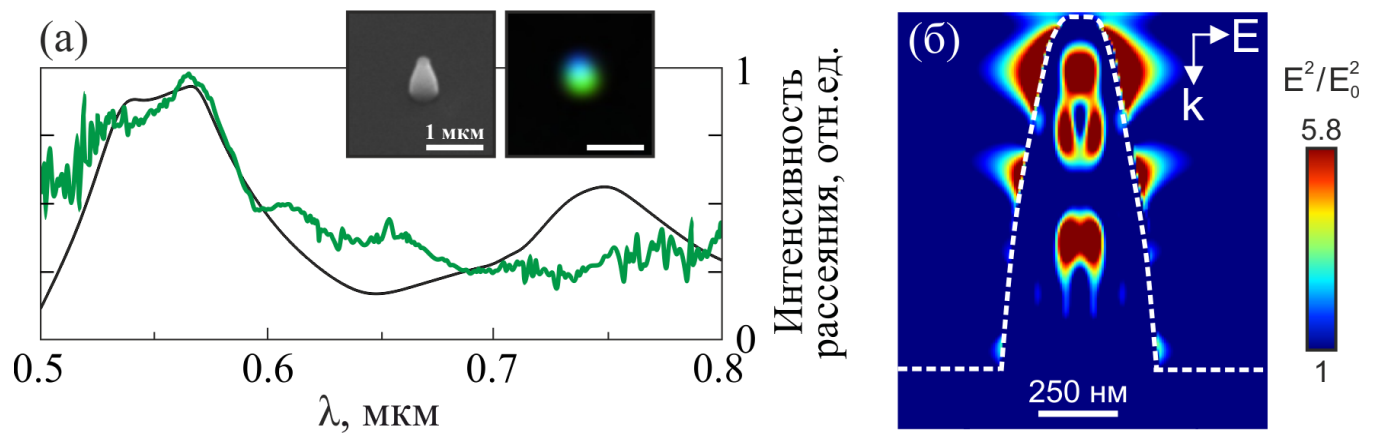


Рисунок 2.2. (а) Экспериментально измеренный (зелёная кривая) и расчётный (чёрная кривая) спектр тёмнопольного рассеяния одиночной кремниевой нанокolonны. На вставках показаны электронное изображение (под углом 45° относительно нормали к поверхности) одиночной кремниевой нанокolonны, а также её оптическое изображение в режиме тёмного поля. (б) Распределение нормированного квадрата напряжённости электрического поля E^2/E_0^2 вблизи поверхности и внутри изолированной кремниевой нанокolonны при её облучении сверху линейно-поляризованной плоской волной с длиной волны 532 нм.

Кроме того, численное решение уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области использовалось для расчёта спектров рассеяния единичной кремниевой нанокolonны, а также для расчёта распределения

напряжённости электрического поля внутри такой нанокolonны при возбуждении линейно-поляризованным источником плоских волн с длиной волны 532 нм. Расчёты выполнялись с использованием программного пакета Lumerical Solutions. При моделировании спектров рассеяния единичных нанокolonн использовался источник излучения специального типа (total field scattered field source), позволяющий разделить интенсивности падающего и рассеянного полей. Зависимость диэлектрической проницаемости кремния от длины волны излучения аппроксимировалась на основе библиотечных экспериментальных данных [131]. Сигнал обратного рассеяния детектировался с помощью монитора с размером, согласованным с углом сбора (числовой апертурой) используемого в эксперименте микрообъектива.

Проведённые численные расчёты спектров обратного рассеяния единичной кремниевой нанокolonны в видимом спектральном диапазоне согласуются с экспериментально измеренными спектрами, демонстрируя локальный максимум на длине волны около 550 нм (чёрная кривая на рисунке 2.2,а). Резонансное рассеяние на данной длине волны, учитывая характерные геометрические размеры нанокolonны, очевидно связано с возбуждением резонансных мод высокого порядка. Это подтверждается характером распределения нормированного квадрата напряжённости электрического поля E^2/E_0^2 (E_0 — напряжённость падающего поля), локализованного, главным образом, в окрестности вершины нанокolonны при её возбуждении линейно-поляризованным источником плоских волн на длине волны 532 нм (рисунок 2.2,б). Следует отметить, что проведённые расчёты демонстрируют почти шестикратное увеличение значения E^2/E_0^2 , что также объясняет эффекты неравномерного нагрева кремниевых нанокolonн, рассмотренные в следующем разделе.

2.2 Локальная термометрия лазерно-индуцированного нагрева наноструктур из кристаллического кремния на основе спектроскопии его фононных мод

Использование полупроводниковых материалов, поддерживающих фононные колебания кристаллической решётки, при создании ГКРС-подложек для приложений хемосенсорики, наряду со значительно усиленным электромагнитным полем вблизи неоднородной поверхности таких подложек, дополнительно позволяет *in situ* определять локальное распределение температуры путём отслеживания формы и положения температурно-зависимых линий КРС данного материала. В частности, кристаллический кремний (c-Si) обладает контрастным пиком КРС [107, 108], спектральное положение которого при нагреве демонстрирует сдвиг в длинноволновую область наряду с определённым уширением линии. Поскольку КРС в c-Si связано с оптическими фононными модами его кристаллической решётки, сдвиг спектрального максимума фононной моды $\Delta\Omega_{c-Si}$ и величина спектрального уширения линии $\Delta\Gamma_{c-Si}$ связаны с локальной температурой решётки [107] и определяются следующими выражениями:

$$\Delta\Omega_{c-Si}(T) = A \left(1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{2kT}\right) - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{3kT}\right) - 1} + \frac{3}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{3kT}\right) - 1\right)^2} \right); \quad (2.2.1)$$

$$\Delta\Gamma_{c-Si}(T) = C \left(1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{2kT}\right) - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{3kT}\right) - 1} + \frac{3}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{3kT}\right) - 1\right)^2} \right), \quad (2.2.2)$$

где $\Omega_0=528 \text{ с}^{-1}$, $A=-2.96 \text{ см}^{-1}$, $B=-0.174 \text{ см}^{-1}$, $C=1.295 \text{ см}^{-1}$, $D=0.105 \text{ см}^{-1}$, $\hbar=1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, $k=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

Сдвиг пика КРС c-Si в длинноволновую область и соответствующее уширение линии при нагреве проиллюстрированы на рисунке 2.3,а, где представлен результат численного расчёта спектральной формы и положения линии c-Si при температурах 295 и 1140 К. Теоретическая зависимость величины спектрального сдвига пика КРС

c-Si $\Delta\Omega_{c-Si}$ от температуры изображена на рисунке 2.3,б. Точность определения температуры для данного метода, очевидно, напрямую связана с точностью определения спектрального положения максимума пика КРС c-Si с использованием спектроскопических методов. Для грубой оценки, в качестве предела спектрального разрешения оптического спектрометра можно взять спектральную полуширину фононной линии c-Si ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$), что обеспечивает возможность локальной бесконтактной идентификации изменения температуры структур с точностью около 40 К [150].

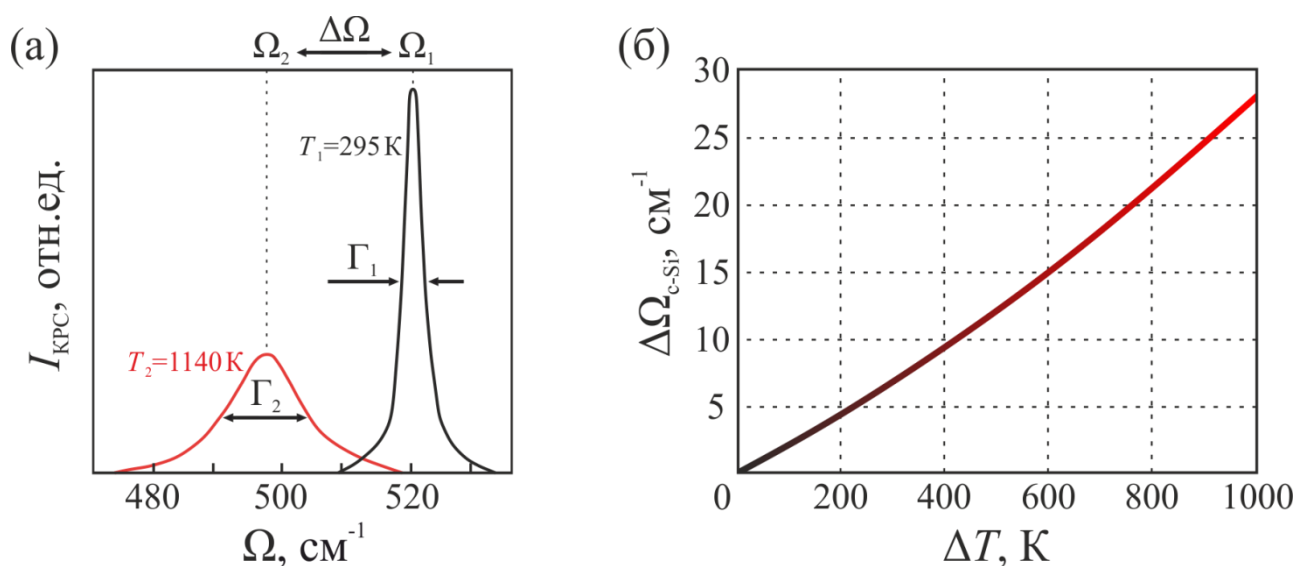


Рисунок 2.3. (а) Теоретический КРС спектр кристаллического кремния (c-Si) при температурах 295 К (чёрная линия) и 1140 К (красная линия). (б) Теоретическая зависимость величины сдвига пика КРС $\Delta\Omega_{c-Si}$ объёмного c-Si от величины изменения температуры ΔT .

Для регистрации КРС спектров использовался коммерческий микроскоп (WiTec, Alpha 500), оснащённый непрерывным полупроводниковым лазером с центральной длиной волны $\lambda=532 \text{ нм}$. Лазерное излучение фокусировалось объективом (100 \times , Carl Zeiss) с числовой апертурой $NA=0.9$, обеспечивающей, учитывая характерный размер фокального пятна с Гауссовым профилем в $\approx 600 \text{ нм}$, возможность накачки единичной нанокolonны (рисунок 2.4,а) с диаметром основания в 500 нм. Следует отметить, что данные условия фокусировки обеспечивают

фокальную глубину (удвоенную длину Рэлея) $2z_R \approx 1.3 \text{ мкм}$, что сопоставимо с высотой кремниевой нанокolonны $\approx 1 \text{ мкм}$, обеспечивая её равномерное возбуждение. Сигнал КРС от нагретых лазером кремниевых нанокolonн собирался с помощью того же объектива и анализировался спектрометром решётчатого типа (1800 линий/мм), оснащённого ПЗС-камерой с электрическим охлаждением. Падающая на нанокolonны мощность лазерного излучения контролировалась с помощью встроенного аттенюатора в диапазоне от 4 до 122 мВт/мкм². Время накопления сигнала каждого спектра составляло 5 с.

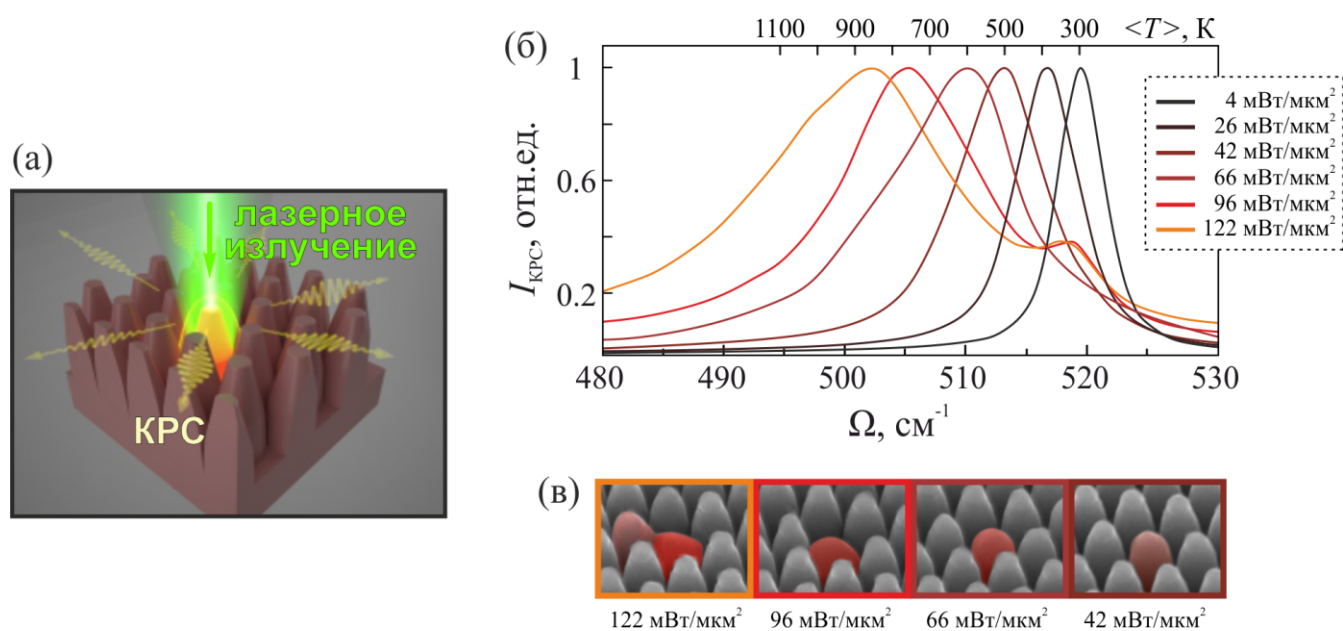


Рисунок 2.4. (а) Схематическое изображение лазерного облучения единичной нанокolonны в процессе КРС спектроскопии. (б) Серия КРС спектров, измеренных при облучении единичной кремниевой нанокolonны с интенсивностью лазера накачки I , варьирующейся от 4 до 122 мВт/мкм². Верхняя температурная шкала рассчитана с использованием выражения (2.2.1) и приведена для наглядности. (в) Серия электронных изображений (под углом 45° относительно нормали к поверхности) кремниевых нанокolonн, подвергшихся облучению сфокусированным лазерным излучением с интенсивностью, увеличивающейся от 42 до 122 мВт/мкм².

На рисунке 2.4,б показана серия КРС спектров, измеренных с единичной нанокolonны при интенсивности падающего лазерного излучения, варьирующейся от

4 до 122 мВт/мкм². Из полученных спектров видно, что увеличение интенсивности приводит к сдвигу пика КРС кристаллического кремния в длинноволновую область. Серия электронных изображений, полученных с помощью СЭМ (Carl Zeiss, Ultra55+), иллюстрирует эволюцию формы одиночной нанокolonны при её нагреве непрерывным лазерным излучением с интенсивностью I , увеличивающейся с 42 до 122 мВт/мкм² (рисунок 2.4,в). Как видно, при $I=42$ мВт/мкм² наблюдается незначительная деформация геометрии нанокolonны, характеризующаяся сглаживанием вершины и уменьшением её высоты. При дальнейшем увеличении интенсивности отношение высоты к ширине нанокolonны продолжает уменьшаться, что приводит ко всё более заметному изменению её геометрической формы. Наконец, при интенсивности $I=96$ мВт/мкм² лазерное излучение начинает нагревать одну из соседних нанокolonн, что может быть обусловлено небольшим смещением центра фокального лазерного пучка относительно геометрического центра нагретой нанокolonны. В этом случае, форма КРС спектра характеризуется двумя ярко выраженными пиками: первый пик около 503 см⁻¹ относится к сигналу линии КРС кристаллического кремния, измеренному от значительно нагретой нанокolonны, а второй пик на 519 см⁻¹ — к сигналу от соседней «холодной» нанокolonны.

Согласно выражению (2.2.1), сдвиг пика КРС c-Si с 520.7 до 513 см⁻¹, наблюдаемый при интенсивности лазерного излучения $I=42$ мВт/мкм², соответствует увеличению средней температуры нанокolonны в $\Delta T=320\pm 30$ К. Однако, такое повышение температуры, очевидно, не способно вызвать какую-либо необратимую модификацию её геометрической формы (рисунок 2.4,в), которая происходит посредством лазерно-индуцированного плавления, требующего нагрева структуры до температуры около $T_{\text{плав}}=1687$ К. Данный факт может свидетельствовать о неравномерном нагреве нанокolonны падающим лазерным излучением, о чём косвенно свидетельствует асимметричная форма и существенное уширение измеренных пиков КРС кристаллического кремния, наблюдаемое при интенсивностях лазерной накачки, превышающих $I=42$ мВт/мкм².

Для более детального исследования особенностей лазерно-индуцированного нагрева кремниевых наноколонн, были проведены соответствующие численные расчёты температурных профилей методом конечных элементов с использованием коммерческого программного обеспечения (COMSOL Multiphysics). В рамках моделирования производилось совмещённое решение системы уравнений Максвелла и уравнения теплопроводности при использовании температурно-зависимых параметров, как оптических (диэлектрическая проницаемость), так и тепловых (теплопроводность и теплоёмкость). Геометрические параметры наноколонны моделировались в соответствии с СЭМ изображениями структуры (рисунок 2.1,б).

На рисунке 2.5,а представлен результат численного расчёта распределения температуры в окрестности изолированной кремниевой наноколонны, расположенной на кремниевой подложке при интенсивности падающего на неё лазерного излучения 42 мВт/мкм^2 , обеспечивавшей, согласно экспериментальным данным, небольшое необратимое изменение формы структуры (рисунок 2.4,в). Результаты проведённого численного расчёта указывают на неравномерное распределение температуры внутри наноколонны. Так, её вершина нагревается до температуры в 1500 К , при этом температура основания оказывается существенно ниже данного значения, что связано с эффективной передачей тепла через контакт с объёмной кремниевой подложкой. Данное наблюдение также согласуется с результатами численного моделирования структуры напряжённости электромагнитного поля внутри наноколонны при её накачке на длине волны 532 нм , что обсуждалось в предыдущем разделе главы. Аналогичное моделирование, выполненное для различных интенсивностей падающего на наноколонну лазерного излучения в диапазоне от 1 до 100 мВт/мкм^2 (рисунок 2.5,б), показывает, что вершина наноколонны достигает температуры плавления $T=1687 \text{ К}$ при $I=46 \text{ мВт/мкм}^2$, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым плавлением вершины при такой интенсивности (рисунок 2.4,в).

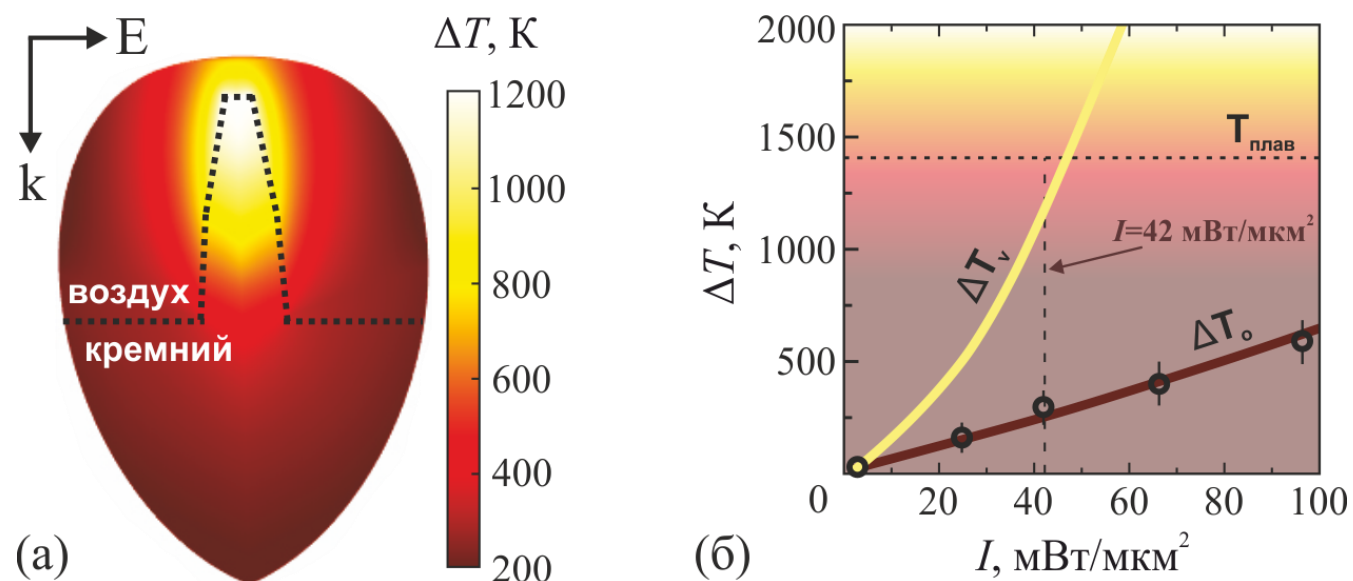


Рисунок 2.5. (а) Распределение изменения температуры в окрестности кремниевой нанокolonны на кремниевой подложке при её облучении линейно-поляризованной плоской волной с длиной волны 532 нм и интенсивностью $I=42 \text{ мВт/мкм}^2$. (б) Рассчитанные зависимости изменения температуры вершины ΔT_v и основания ΔT_0 единичной нанокolonны от интенсивности I лазерного излучения накачки. Увеличение температуры, оценённое из измеренных КРС спектров, показано маркерами.

Используя выражение (2.2.1) для преобразования экспериментально полученных величин сдвига пика КРС кристаллического кремния $\Delta\Omega_{\text{c-Si}}$ в соответствующее увеличение температуры ΔT и сравнивая его с результатами численного моделирования, можно показать, что значение, оценённое по спектральному положению максимума пика КРС, соответствует температуре основания нанокolonны (чёрные маркеры на рисунке 2.5,б). Следует отметить, что единичные сферические наночастицы кремния размером менее 200 нм при их разогреве лазерным излучением демонстрируют симметричную Гауссову форму линии КРС c-Si даже при температурах нагрева выше 900 К, как это было экспериментально показано в работе [109]. Таким образом, наблюдаемая в данной работе асимметричная форма пика КРС кристаллического кремния также свидетельствует в пользу гипотезы о неравномерном нагреве кремниевых нанокolonн. В этом случае, наблюдаемый асимметричный пик сигнала КРС может

быть аппроксимирован с различными весовыми коэффициентами несколькими симметричными пиками КРС, соответствующими однородно нагретым до различных температур наноструктурам, как это схематически проиллюстрировано на рисунке 2.6.

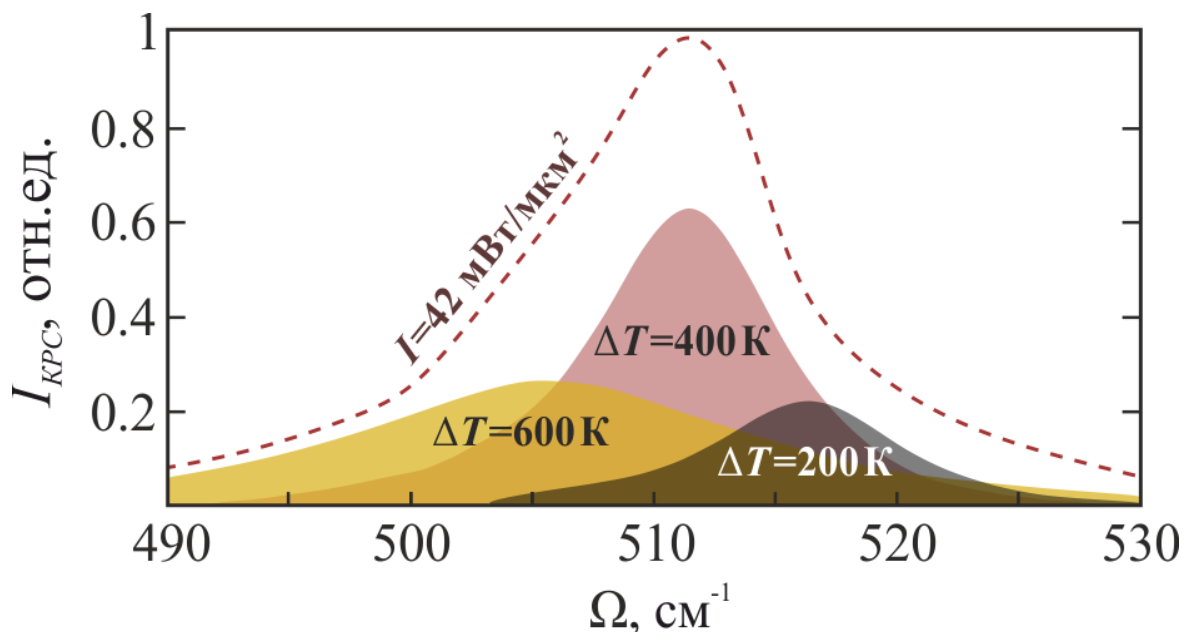


Рисунок 2.6. Аппроксимация асимметричного КРС спектра единичной неоднородно нагретой нанокolonны тремя КРС спектрами, соответствующими наноструктуре, однородно нагретой до различных температур.

Наконец, за счёт обработки серий КРС спектров термочувствительных фонonных мод c-Si продемонстрирована возможность картирования локального распределения температуры в кремниевых нанокolonнах. На рисунке 2.7 показаны карты распределения интенсивности пика КРС c-Si для различных частотных интервалов, полученных при интенсивностях падающего пучка 4 и 42 мВт/мкм² на примере структур, состоящих из двух и трёх идентичных кремниевых нанокolonн. В данных экспериментах, размер шага сетки в процессе картирования составлял 100 нм при времени накопления сигнала с каждой точке в 0.2 с. Карты, полученные при интенсивности лазерного излучения в $I = 4 \text{ мВт/мкм}^2$, обеспечивающей, согласно представленным в главе экспериментальным и расчётным данным (рисунок 2.5),

минимальный нагрев наноколонн, демонстрируют практически равномерное распределение интенсивности сигнала КРС (в частотной полосе $520 \pm 1 \text{ см}^{-1}$) в пределах геометрических размеров исследуемых наноструктур (рисунок 2.7,б).

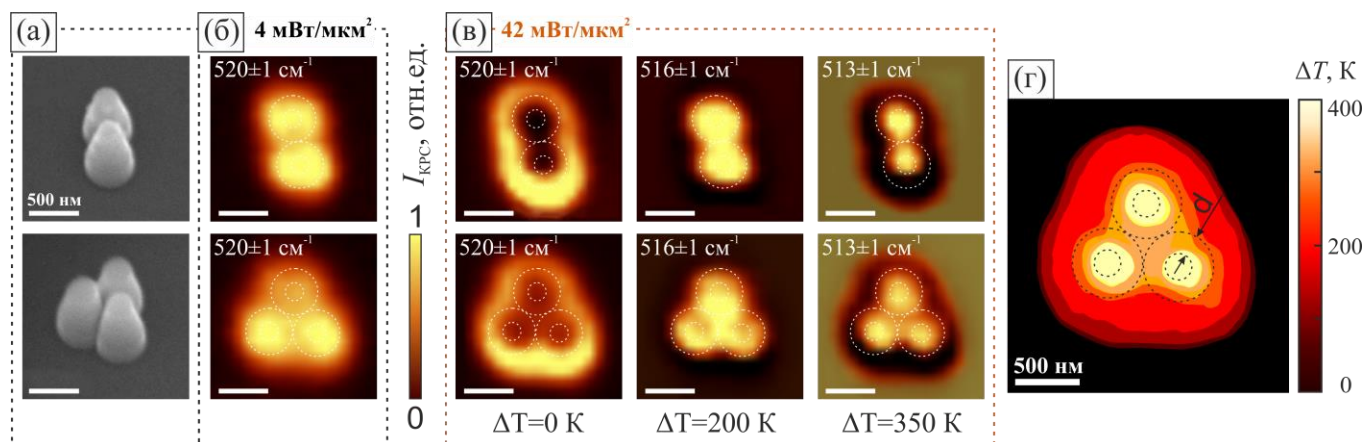


Рисунок 2.7. Локальная термометрия неравномерного нагрева кремниевых наноколонн на основе КРС спектроскопии. (а) Электронные изображения (под углом 45° относительно нормали к поверхности) отдельных структур, состоящих из двух и трёх кремниевых наноколонн. (б,в) Двухмерные картирования распределения интенсивности КРС, полученные для различных частотных интервалов в КРС спектрах (520 ± 1 , 516 ± 1 и $513 \pm 1 \text{ см}^{-1}$) при интенсивностях $I=4$ и 42 мВт/мкм^2 . Карты получены путём обработки серий КРС спектров при помощи коммерческого программного обеспечения (WiTec Project). Белые круги показывают фактический диаметр основания и вершины наноколонн. (г) Распределение температуры в структуре из трёх наноколонн, полученное после компьютерной обработки КРС карт.

При увеличении интенсивности до $I=42 \text{ мВт/мкм}^2$ распределение сигнала КРС в аналогичном частотном интервале демонстрирует уменьшение интенсивности в областях, соответствующих геометрическому центру каждой наноколонны. Данный эффект связан с индуцированным локальным изменением температуры спектральным сдвигом линии КРС c-Si (рисунок 2.7,в). Напротив, интенсивность соответствующего сигнала КРС, измеренная в частотных интервалах $516 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta T=200 \text{ К}$) и $513 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta T=350 \text{ К}$), оказывается максимальной в геометрических областях, соответствующих центру наноколонны, что указывает на более эффективный нагрев её вершины. Преобразование величины спектрального сдвига полосы КРС $\Delta\Omega_{\text{c-Si}}$ в величину

нагрева ΔT при помощи формулы (2.2.1) в полученных картах и их последующая компьютерная постобработка позволяют наглядно представить карту распределения температуры (рисунок 2.7,г). Следует отметить, что метод ГКРС-картирования обеспечивает возможность локальной нанотермометрии с пространственным разрешением определения температуры, достигающим 150 нм, определяемым как расстояние d между основанием нанокolonны и её вершиной.

Выводы к главе 2

Обоснована принципиальная возможность неинвазивного контроля температуры в процессе ГКРС-идентификации адсорбированного на резонансных кремниевых структурах молекул с точностью, достигающей, учитывая стандартное спектральное разрешение КРС спектрометров, 20 К.

Для исследования лазерно-индуцированного нагрева отдельных кремниевых нанокolonн, проведено соответствующее численное моделирование температурных профилей нанокolonн, продемонстрировавшее их неоднородный нагрев.

Показано, что регистрация собственного КРС спектра кремниевых нанокolonн в процессе детектирования адсорбированных на них молекул позволяет картировать локальное распределение температуры в системе наноантенна-аналит с точностью 20 К и латеральным разрешением до 150 нм.

Глава 3. Влияние лазерно-индуцированного нагрева кремний-германиевых наноструктур на интенсивность сигнала адсорбированных молекул аналита в процессе ГКРС-измерения

Как упоминалось выше, взаимодействие лазерного излучения накачки с оптически резонансными диэлектрическими наноструктурами в процессе ГКРС исследований приводит к их локальному нагреву, который может быть количественно охарактеризован по спектральному смещению характеристической полосы КРС фононной моды. Локальная температура наноструктуры определяется её резонансными оптическими свойствами, а также интенсивностью лазерного воздействия. В задачах ГКРС идентификации органических аналитов, контроль локальной температуры в системе наноструктура-аналит играет ключевую роль для проведения стабильных во времени измерений. Вместе с тем, управление эффективностью лазерно-индуцированного нагрева, в том числе, в сторону увеличения локальной температуры наноструктуры, открывает перспективы для различных физических, химических и биомедицинских приложений, например, для реализации эффективных фототермических конвертеров, гипертермии онкологических заболеваний, управляемого пиролиза и т.д.

В третьей главе детально исследуется возможность управления эффективностью лазерно-индуцированного нагрева кремниевых наноструктур за счёт их допирования германием (Ge), обладающим в сравнении с кремнием существенно большим значением мнимой части ϵ'' диэлектрической проницаемости, отвечающей за поглощение света и его фототермическую конверсию. В данной главе описывается эффективная технология изготовления сплавных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (x – концентрация германия), основывающаяся на твердофазном «деветтинге» коммерческих подложек «кремний на изоляторе». Приводятся результаты исследования методом КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод лазерно-индуцированного нагрева сплавных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с различной

концентрацией германия. На основе сравнительных результатов ГКРС-идентификации молекул ПАТФ, адсорбированных на поверхности сплавных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, при разных интенсивностях накачки делается вывод о важности контроля локальной температуры в процессе ГКРС-детектирования органических молекул.

3.1 Изготовление подложек с кремний-германиевыми наночастицами и их оптическая характеристика

Примером высокопроизводительного метода создания массива полупроводниковых наноструктур является технология «деветтинга» осаждённой на объёмную подложку тонкой плёнки [151, 152], которая после высокотемпературного вакуумного отжига самопроизвольно распадается в массив нано-островков или наночастиц. Механизм «деветтинга», схематически проиллюстрированный на рисунке 3.1,а,б на примере распада тонкой плёнки кремния на поверхности подложки кремний на изоляторе, основан на возбуждении в тонкой разогретой плёнке неустойчивости Рэлея-Плато, приводящей к уменьшению свободной поверхностной энергии [153, 154] посредством уменьшения площади поверхности раздела между подложкой и плёнкой за счёт агломерации последней в отдельные наночастицы. Обычно «деветтинг» тонких плёнок на подложке начинается по краям плёнки или является результатом самопроизвольного образования пустот на определённых дефектах. Отжиг подложек при таких условиях приводит к образованию неустойчивого слоя, который начинает разрушаться с последующим формированием наноструктур вытянутой формы (рисунок 3.1,в). При дальнейшем отжиге, гидродинамические неустойчивости приводят к дроблению вытянутых наноструктур на отдельные нано-островки (наночастицы), что проиллюстрировано на рисунке 3.1,г. К основным параметрам, влияющим на кинетику процесса «деветтинга» и результирующую морфологию поверхности, относятся начальная толщина плёнки, температура отжига, а также природа и количество дефектов в плёнке, которые действуют как спонтанные центры зарождающихся пустот [152, 155-157]. В частности, предварительное создание нано-морфологии на поверхности плёнки (например, упорядоченного массива отверстий или линий), впоследствии подвергающейся «деветтингу», позволяет упорядочить взаимное расположение и контролировать геометрическую форму формирующихся наночастиц [157-160].

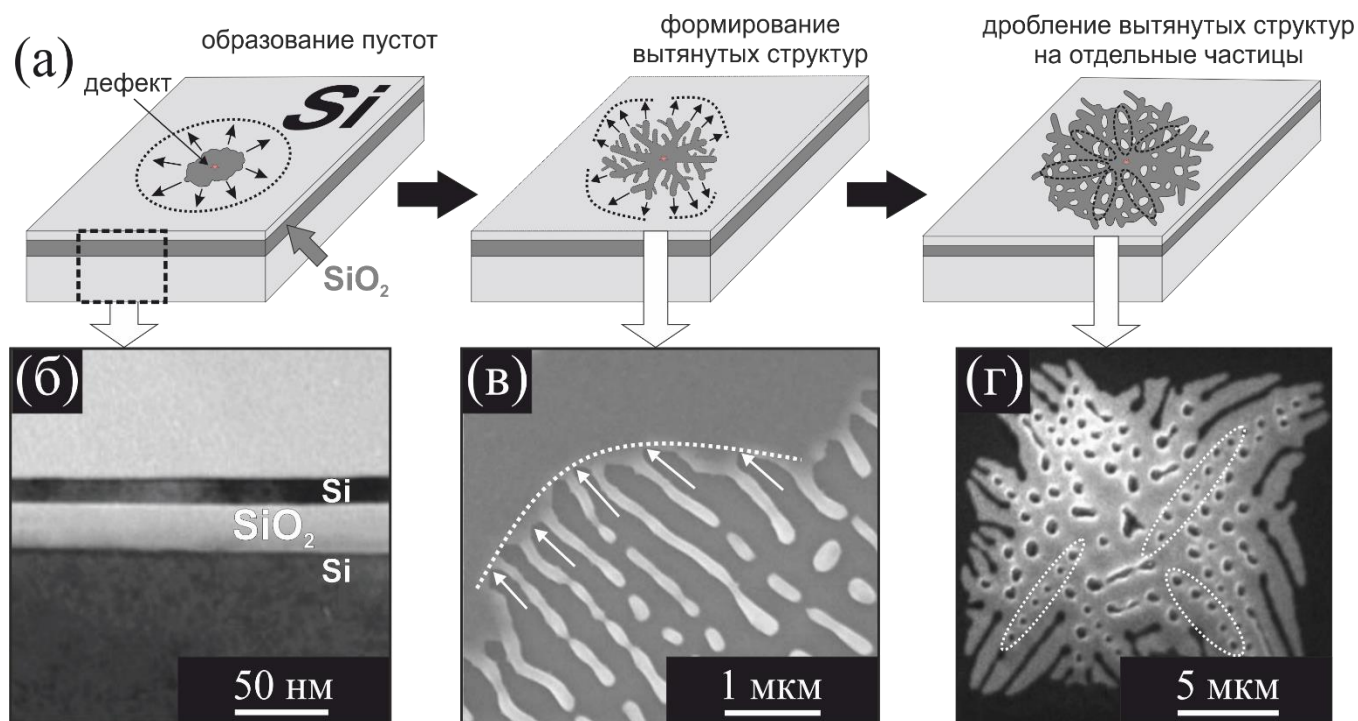


Рисунок 3.1. (а) Схематическое представление технологии изготовления кремниевых наночастиц в процессе твердофазного деветтинга подложек «кремний на изоляторе». (б) СЭМ изображение (поперечный разрез) подложки «кремний на изоляторе». (в) СЭМ изображение (вид сверху) поверхности подложки в процессе деветтинга. Пунктирной линией обозначена локальная граница фронта деветтинга, а стрелками обозначено его локальное направление. (г) СЭМ изображение массива наночастиц после завершения деветтинга.

Проведение указанных экспериментов в установке молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет производить осаждение дополнительных материалов поверх подвергающейся отжигу подложки «кремний на изоляторе». В свою очередь, это позволяет не только влиять на динамику процесса деветтинга, но и обеспечивает возможность получения наночастиц смешанного химического состава [161], причём регулировка количества осаждаемого материала (или его относительной концентрации) в сформированных в процессе деветтинга наночастицах позволяет регулировать их оптические свойства. В частности, до-осаждение материала, обладающего большим (в сравнении с кремнием) значением мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' , ожидаемо будет приводить к увеличению в

сформированных наночастицах омических потерь, отвечающих за эффективность преобразования поглощённого лазерного излучения в нагрев, пропорциональную произведению $\omega \cdot \varepsilon''(\omega) \cdot |E|^2$, где E – нормированная напряжённость электрического поля внутри наночастицы, ω – частота падающего излучения.

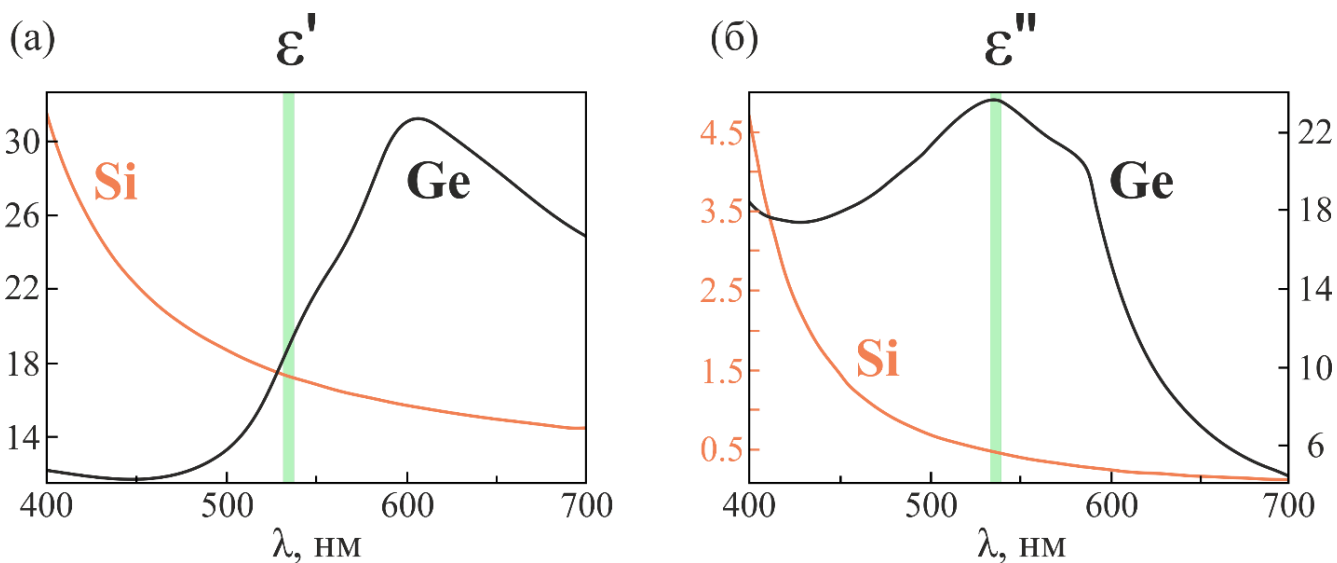


Рисунок 3.2. Зависимость действительной ε' (а) и мнимой ε'' (б) частей диэлектрической проницаемости кремния (оранжевая кривая) и германия (чёрная кривая) от длины волны в видимой области спектра. Длина волны, используемая в КРС-исследованиях для лазерной накачки ($\lambda \approx 532$ нм), отмечена зелёным цветом.

С точки зрения увеличения значения ε'' в кремниевых наночастицах идеально подходит германий (Ge). На рисунке 3.2,а,б приведены значения действительной ε' и мнимой части ε'' диэлектрической проницаемости кремния и германия в видимом спектральном диапазоне. Данные зависимости показывают, что на длине волны лазера в 532 нм, используемой в данной работе для всех КРС-исследований, материалы имеют схожие по величине значения действительной части диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'_{Si}=17.2$ и $\varepsilon'_{Ge}=18.6$), в то время как значения их мнимой части различаются более чем на порядок ($\varepsilon''_{Si}=0.43$ и $\varepsilon''_{Ge}=23.2$) [131]. Таким образом, даже небольшое увеличение относительной концентрации германия в сформированных в процессе деветтинга наночастицах, очевидно, будет приводить к заметному изменению эффективности их лазерно-индуцированного нагрева. При этом,

спектральное положение резонансов Ми электрической и магнитной природы, определяемое оптическим размером наночастицы ($\sim \varepsilon'$), не будет существенно изменяться с увеличением ε'' . Следует также отметить, что физика процессов образования и свойства сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ довольно интенсивно изучалась в контексте исследований в области полупроводниковой электроники [162-164].

Для получения наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, в данной главе использовался твердофазный «деветтинг» подложки «кремний на изоляторе» (верхний слой кремния толщиной 12 нм — слой SiO_2 толщиной 25 нм — объёмная кремниевая подложка). Согласно разработанному в работе [161] протоколу, деветтинг производился в установке высоковакуумной молекулярно-лучевой эпитаксии при давлении в камере 10^{-10} торр и постоянной температуре 1100 К в течение 2 часов, после чего при аналогичной температуре методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложку осаждалось 18 монослоёв германия со средней скоростью осаждения 1.2 нм/мин с последующим 20-минутным охлаждением подложки до комнатной температуры (рисунок 3.3,а).

Характерная морфология подложки «кремний на изоляторе» после такой обработки показана на рисунке 3.3,б, где приведено оптическое изображение образца со спонтанно образующимися на поверхностных дефектах массивами наночастиц. Соответствующие дефекты, стимулирующие процесс «деветтинга», приведены на вставках 1 и 2 на рисунке 3.3,б. Следует отметить, что осаждение германия в процессе отжига подложки «кремний на изоляторе» оказывает сильное влияние на динамику процесса «деветтинга». В частности, наночастицы, образующиеся в допированном германием неустойчивом слое, имеют средний размер, форму и плотность расположения отличные от наноструктур, формирующихся при отжиге плёнки Si без осаждения германия [161, 165]. Данная особенность отчётливо прослеживается при микроскопическом анализе морфологии поверхности отожжённых подложек «кремний на изоляторе». Поверхность полученного образца, подвергнутого описанной выше процедуре твердофазного «деветтинга», можно разделить на

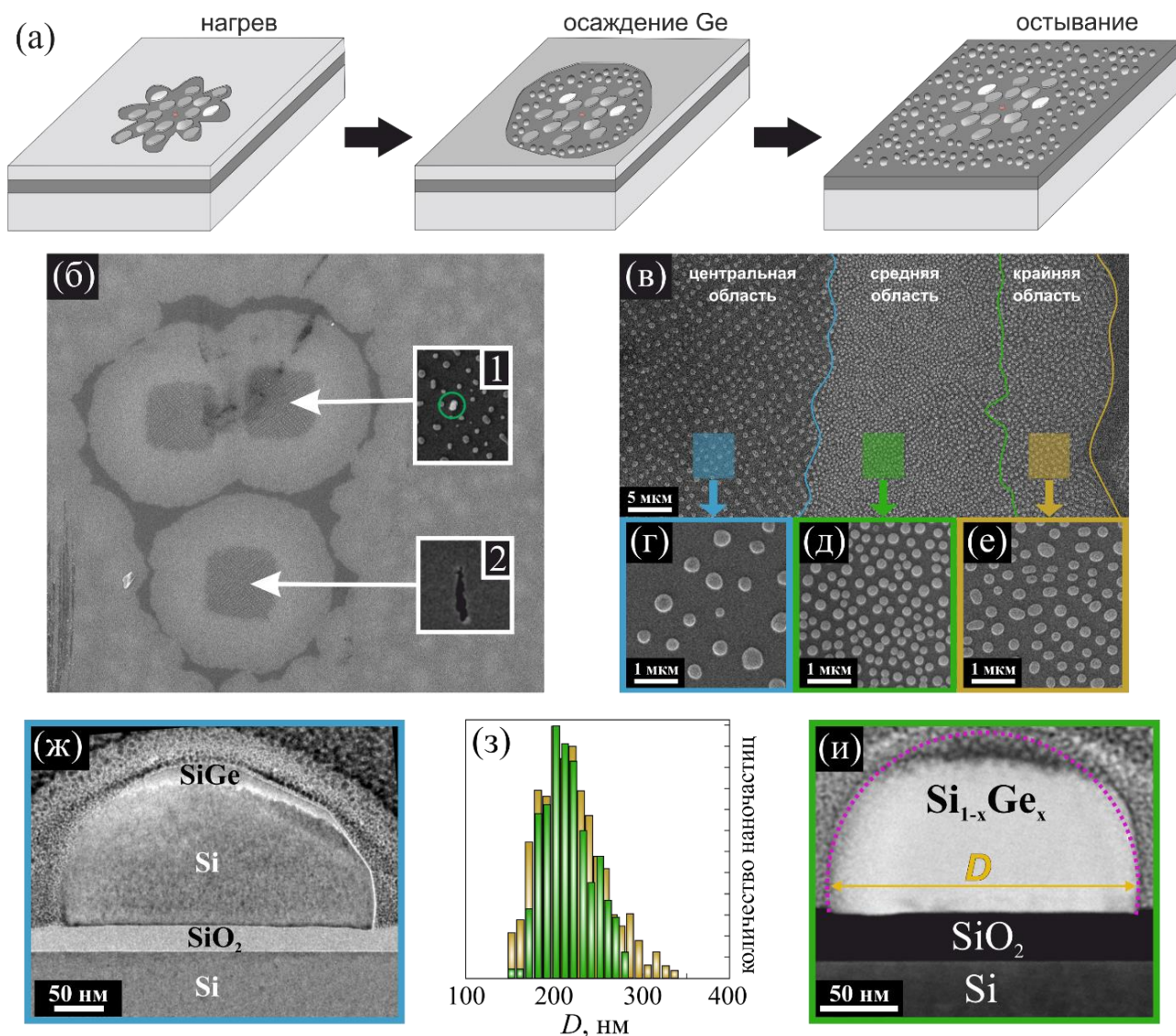


Рисунок 3.3. Наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученные путём твердофазного деветтинга подложки «кремний на изоляторе» в высоком вакууме, сопровождающегося осаждением германия. (а) Схематическое представление процесса деветтинга кремниевой плёнки при осаждении германия. (б) Электронное изображение морфологии поверхности подложки «кремний на изоляторе» после завершения деветтинга. На вставках показаны примеры центров формирования массивов наночастиц: 1 — примесное загрязнение; 2 — дефект слоя SiO_2 . (в) СЭМ изображение (вид сверху) трёх характерных областей на подложке, образовавшихся после завершения процесса деветтинга. Цветными кривыми показаны приблизительные границы между этими областями. (г-е) СЭМ изображения каждой области крупным планом. (ж,и) Репрезентативные ПЭМ-изображения отдельных наночастиц из центральной и средней областей. (з) Распределение диаметров наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в средней (зелёный цвет) и крайней (жёлтый цвет) областях.

три различные по морфологии области, показанные более крупным на СЭМ-снимках рисунка 3.3,в-е. В центральной области процесс деветтинга происходит до стадии нанесения германия. Наночастицы, образующиеся из тонкой кремниевой плёнки в этой области, имеют скошенные грани, что отчётливо прослеживается при визуализации с использованием высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, рисунок 3.3,ж). Грани образуются вследствие анизотропии кристаллографических осей кремниевой плёнки, а равновесная форма и контактный угол наночастиц, описываемых по методу Уинтерботтома [166], определяются межфазной энергией Si-SiO₂ и поверхностной энергией подложки SiO₂. Последующее нанесение германия поверх уже сформированных в центральной области кремниевых наночастиц приводит к образованию наночастиц с геометрией типа «кремниевое ядро – германиевая оболочка» (рисунок 3.3,ж).

В средней и крайней областях, нанесение германия поверх неустойчивого слоя кремния, в котором отдельные наночастицы ещё не сформировались, существенно меняет динамику процесса деветтинга, приводя к образованию полностью легированных наночастиц с достаточно плотным расположением и узким распределением по размерам (рисунок 3.3,з). Вывод о равномерном распределении германия внутри наночастиц Si_{1-x}Ge_x подтверждается результатами ПЭМ-визуализации отдельных наночастиц (рисунок 3.3,и). Следует отметить, что в средней области плотность наноструктур Si_{1-x}Ge_x гладкой полусферической формы со средним диаметром основания $D=220\pm 30$ нм и аспектным отношением сторон $\sim 0.6\pm 0.1$ достигает максимального значения в 6 шт/мкм², что делает указанную область перспективной для дальнейших сенсорных применений (рисунок 3.3,д).

Типичный КРС спектр расположенных в средней области наночастиц, измеренный при низкой интенсивности лазерного излучения (0.15 мВт/мкм²), не приводящей к заметному нагреву наноструктуры, приведён на рисунке 3.4,а. Как видно, в спектре можно идентифицировать четыре пика КРС с частотами 520.7, 505, 400 и 280 см⁻¹. Первый пик КРС ($\Omega_{c-Si}=520.7$ см⁻¹) связан с сигналом от нижнего слоя

кремния в подложке «кремний на изоляторе». Остальные пики КРС соответствуют оптическим фононам образующего наночастицы сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: Si-Si ($\Omega_{\text{Si-Si}} \approx 505 \text{ см}^{-1}$), Si-Ge ($\Omega_{\text{Si-Ge}} \approx 400 \text{ см}^{-1}$) и Ge-Ge ($\Omega_{\text{Ge-Ge}} \approx 280 \text{ см}^{-1}$). При отсутствии остаточных напряжений в кристаллической решётке сформированных наночастиц

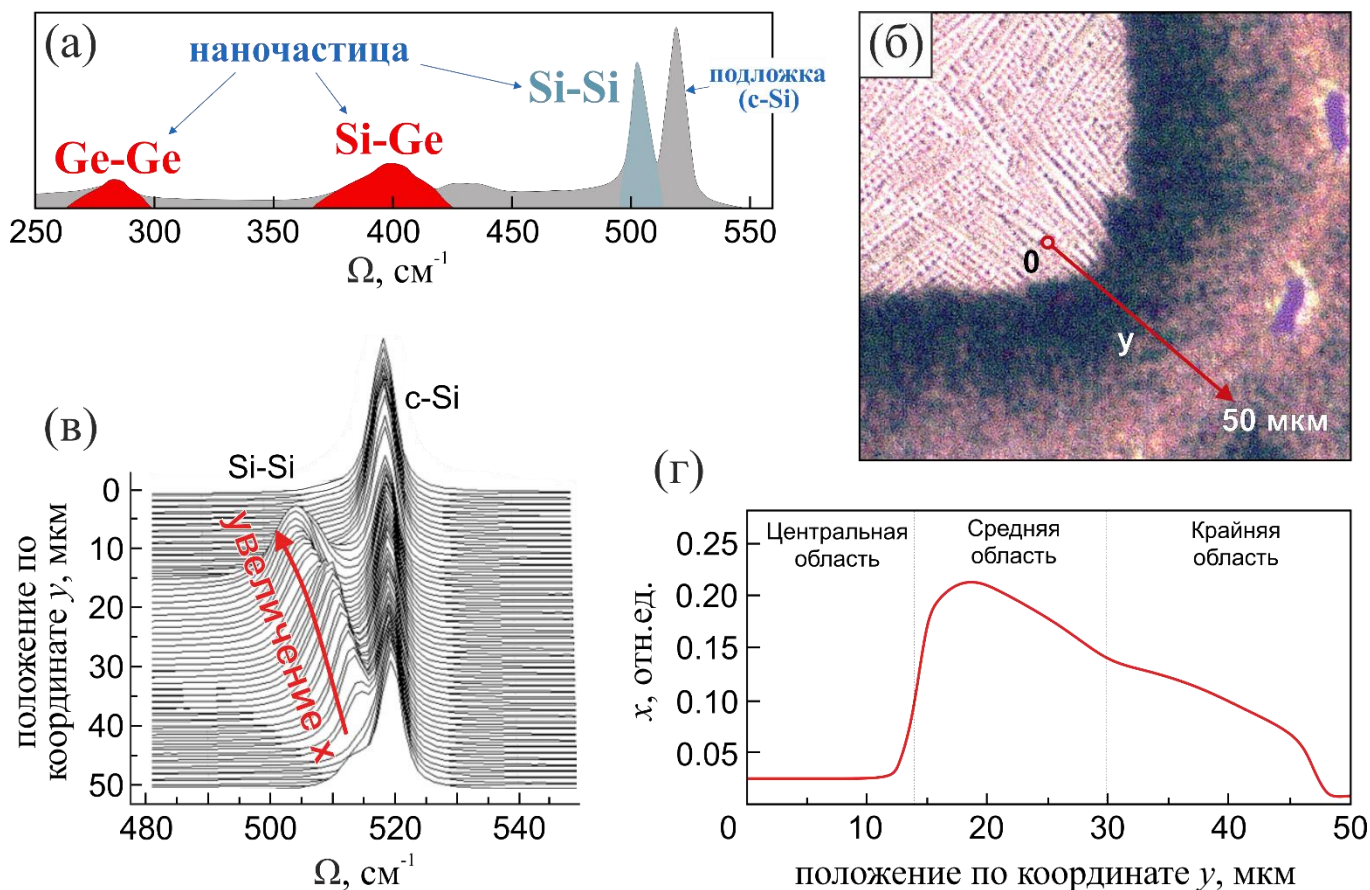


Рисунок 3.4. (а) КРС спектр наночастицы $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ диаметром 230 нм из средней области. Основные полосы, связанные с фононами кристаллической решётки, выделены цветом. (б) Оптическое изображение участка подложки «кремний на изоляторе» после её деветтинга, сопровождающегося нанесением германия. Линией показано направление, вдоль которого производилось картирование относительной концентрации германия в КРС спектрах. (в) Серия КРС спектров, измеренных вдоль направления, указанного на рисунке 3.4,б. (г) Распределение относительной концентрации германия x в зависимости от расстояния до центральной области массива, рассчитанное с использованием измеренных КРС спектров и выражения 3.1.1.

спектральное положение максимума наиболее интенсивного и имеющего симметричную форму пика $\Omega_{\text{Si-Si}}$ линейно связано с относительной концентрацией германия x в сплаве соотношением [108, 167]:

$$\Omega_{\text{Si-Si}} = 520.7 - 68x. \quad (3.1.1)$$

Таким образом, величина спектрального смещения пика КРС кристаллической решётки кремния в сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ позволяет, учитывая стандартное спектральное разрешение КРС спектрометров, определить относительную концентрацию германия в сформированных наночастицах с точностью ≈ 0.005 , даже при его относительно низких содержаниях. Кроме этого, смещение данного пика позволяет разделить в детектируемом спектре вклады от наночастиц и объёмной подложки, что, как будет показано далее, позволяет с высокой точностью определять положение наночастиц на поверхности посредством картирования интенсивности сигнала полосы КРС Si-Si.

Данные КРС картирования в сформированных наночастицах относительной концентрации германия x , оценённой по величине смещения пика $\Omega_{\text{Si-Si}}$ и выражения (3.1.1) вдоль выбранного направления (ось y), приведены на рисунках 3.4,б-г. Проведённый анализ продемонстрировал неравномерное распределение содержания германия в наночастицах, сформированных в различных характерных областях образца, причём максимальное значение в $x=0.22$ было зарегистрировано вблизи границы между центральной и средней областями (см. рисунок 3.3,в). По мере удаления от этой границы в направлении крайней области, относительная концентрация германия постепенно уменьшалась до значения 0.07 (рисунок 3.4,г).

Неравномерное распределение относительной концентрации германия x объясняется его большей поверхностной диффузией в сравнении с кремнием, а также наличием фронтов «деветтинга» (см. рисунок 3.1,в), образовавшихся до осаждения Ge и действующих как сток для осаждаемых атомов. Германий постепенно включается в островки, что приводит к увеличенной относительной концентрации Ge в области фронта. По мере протекания процесса «деветтинга» весь осаждённый германий

быстро расходуется, а его содержание во вновь образующихся наночастицах постепенно снижается. Как упоминалось ранее, присутствие германия вносит изменение в динамику деветтинга кремниевой плёнки, при этом его относительная концентрация x определяет равновесную форму наночастиц. В частности, у наночастиц на внешней границе крайней области массива, обладающих наименьшей концентрацией Ge, наблюдаются геометрические особенности наночастиц из центральной области: большой размер и выраженная эллиптичность.

Численное решение уравнений Максвелла методом конечных элементов с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics было использовано для расчёта структуры возбуждаемых лазерным излучением с длиной волны 532 нм электромагнитных полей, локализованных внутри и снаружи сформированных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, имеющих различную относительную концентрацию германия x и различный диаметр D . В частности, с использованием данного метода для различных значений D и x производился расчёт усреднённого по объёму наночастицы квадрата амплитуды электрического поля $\langle E_{in}^2 \rangle / E_0^2$ (E_0 — амплитуда падающего на наночастицу поля лазерного излучения), умноженный на зависящую от концентрации германия мнимую часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(x)$. Следует отметить, что величина $\varepsilon''(x) \langle E_{in}^2 \rangle / E_0^2$ пропорциональна поглощённой мощности лазерного излучения и обеспечивает прямую оценку эффективности фототермической конверсии в сплавных наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Кроме того, с использованием данного метода для аналогичного диапазона значений D и x была оценена величина E_{out}^4 / E_0^4 , представляющая четвёртую степень максимальной нормированной амплитуды электрического поля в тонком слое (толщиной 5 нм) снаружи наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вблизи её поверхности. Эта величина позволяет оценить значение коэффициента усиления ГКРС сигнала, обеспечиваемого наночастицей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для прикреплённых к её поверхности молекул аналита.

Численные расчёты проводились для случая вертикального возбуждения наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ полусферической формы на подложке SiO_2/Si линейно-

поляризованным источником с амплитудой электрического поля E_0 и длиной волны 532 нм. Геометрия наночастиц моделировалась в соответствии с их СЭМ и ПЭМ изображениями. Комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_r = \varepsilon'(x) + i\varepsilon''(x)$ сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ рассчитывалась в соответствии с формулой Клаузиуса-Моссотти в приближении, что кремниевая и германиевая компоненты внутри наночастиц не взаимодействуют друг с другом, [168]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{4\pi}{3} (x \cdot \alpha_{Ge} + (1 - x) \cdot \alpha_{Si}), \quad (3.1.2)$$

где x — относительная концентрация германия, α_{Si} , α_{Ge} — поляризуемости, вычисляемые из соответствующих показателей преломления на длине волны 532 нм. Значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления для Si, SiO_2 и Ge были взяты из статей [131, 168-170].

На рисунке 3.5,а приведены результаты моделирования величины $\varepsilon''(x) \langle E_{in}^2 \rangle / E_0^2$ для различных диаметров полусферических наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ D и различных относительных концентраций в них германия x . Представленные данные указывают на то, что в диапазоне относительных концентрации германия ($x < 0.22$), наблюдаемых в изготовленных наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, эффективность их лазерно-индуцированного нагрева увеличивается с увеличением x вследствие соответствующего роста значения $\varepsilon''(x)$. Примечательно, что при небольших концентрациях германия x максимальная эффективность достигается для наночастиц с диаметром их основания около 220 нм, что можно объяснить с точки зрения возбуждения в таких частицах магнитного квадрупольного резонанса. С увеличением относительной концентрации германия максимум величины $\varepsilon''(x) \langle E_{in}^2 \rangle / E_0^2$ плавно смещается в область наночастиц меньшего размера с диаметром $D \approx 190$ нм. Данный диаметр обеспечивает возбуждение дипольных резонансов электрической и магнитной природы. Данное наблюдение можно объяснить тем фактом, что увеличение относительной концентрации германия

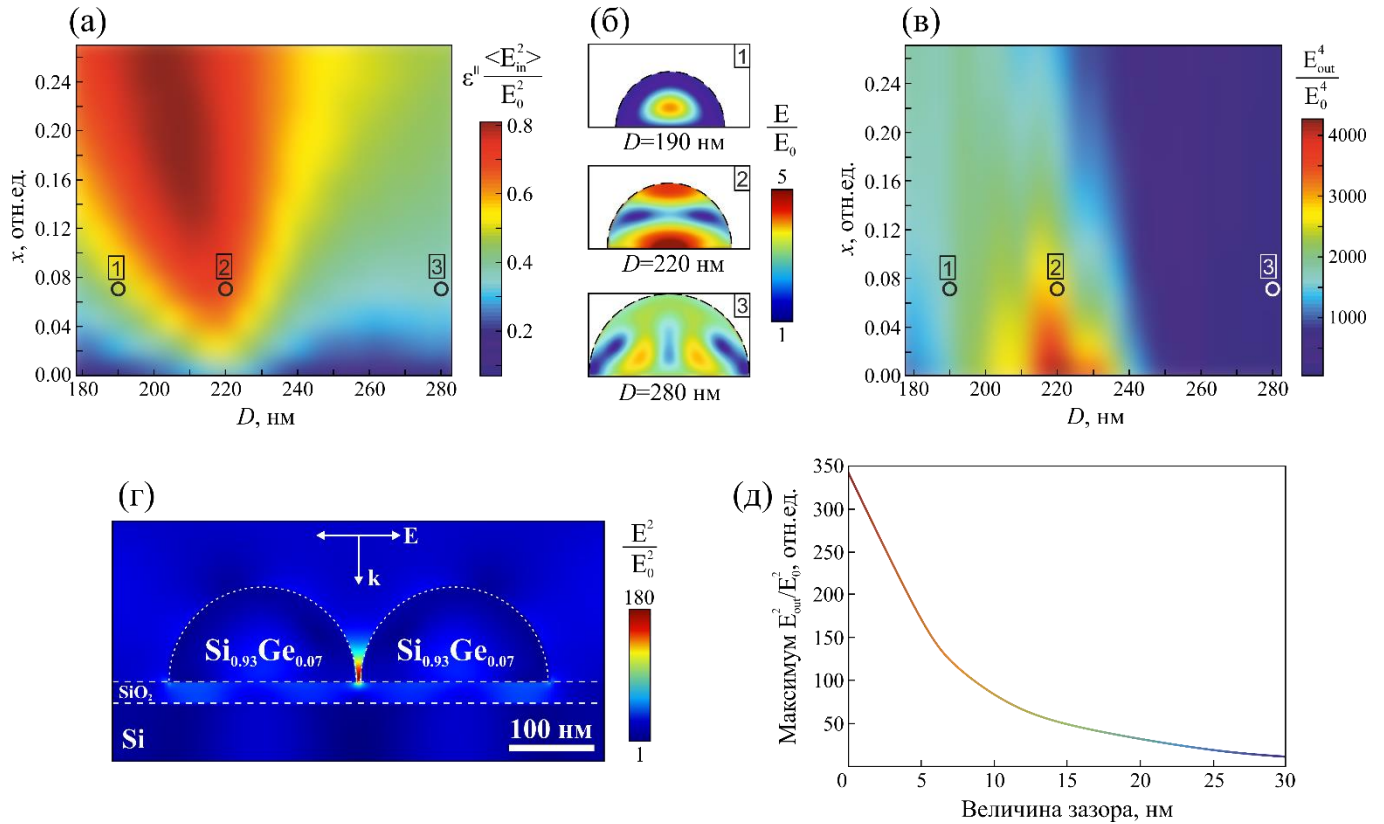


Рисунок 3.5. (а) Пространственно усреднённый по объёму полусферической наночастицы квадрат амплитуды электрического поля, умноженный на мнимую часть диэлектрической проницаемости $\epsilon''(x)$, в зависимости от диаметра основания D и концентрации германия x при накачке на длине волны 532 нм. (б) Распределения амплитуды электрического поля (E/E_0) внутри $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ наночастиц с диаметрами основания $D=190, 220$ и 280 нм (обозначены на рисунках 3.5,а,в цифрами 1, 2 и 3, соответственно). (в) Максимальное значение E_{out}^4/E_0^4 , рассчитанное вблизи поверхности изолированной наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, в зависимости от её диаметра D и относительной концентрации германия x при накачке на длине волны 532 нм. (г) Двухмерная карта распределения квадрата амплитуды электрического поля E в области 5-нм промежутка двух идентичных наночастиц $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ с диаметром основания 220 нм. (д) Рассчитанное максимальное значение нормированного квадрата амплитуды электрического поля E^2/E_0^2 как функции величины зазора между двумя идентичными наночастицами $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$, каждая из которых имеет диаметр основания 220 нм.

x приводит к увеличению омических потерь, которые сильнее влияют на добротность оптических резонансов более высокого порядка. Выводы о резонансном характере возбуждения полусферических наночастиц диаметром $D \approx 190$ нм и $D \approx 220$ нм

подтверждаются рассчитанной структурой электромагнитного поля, показывающей локализацию и усиление нормированной напряжённости электромагнитного поля для соответствующих диаметров наночастиц (рисунок 3.5,б). При высоком содержании германия (вне диапазона значений, наблюдаемых в изготовленных наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) эффективность нагрева падает, поскольку характерная напряжённость электромагнитного поля внутри наночастицы $\epsilon''(x)\langle E_{in}^2 \rangle / E_0^2$ стремится к нулю.

На рисунке 3.5,в представлено рассчитанное для различных D и x значение E_{out}^4 / E_0^4 , позволяющее оценить влияние допирования наночастицы германием на коэффициент усиления сигнала ГКРС, обеспечиваемый такой наночастицей прикрепленным к её поверхности молекулам. Как видно, максимальное усиление электромагнитного поля в тонком слое вне наночастицы достигается для $D \approx 225 \pm 15$ нм (около 50% всех наночастиц в средней и крайней областях). Эту особенность можно объяснить с точки зрения возбуждения магнитного квадрупольного резонанса в наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ соответствующего размера, т.к. при резонансном возбуждении локализация электромагнитного поля внутри частицы обеспечивает также максимизацию его величины и в непосредственной близости от поверхности (см. рисунок 3.5,б). Увеличение содержания германия x ожидаемо уменьшает значение E_{out}^4 / E_0^4 за счёт увеличения омических потерь обратно пропорциональных добротности соответствующего резонанса $Q \sim 1/\epsilon''(x)$. В частности, значение E_{out}^4 / E_0^4 падает с 3700 до 1800 при увеличении относительной концентрации германия x с 0.07 до 0.22. Это указывает на то, что безызлучательные потери в нанорезонаторе уменьшают количество накопленной световой энергии в его ближнем поле, в то время как в его объёме поглощается больше энергии.

Благодаря высокой плотности расположения наночастиц в средней области (см. рисунок 3.3,д), можно найти наноструктуры, разделённые зазором нанометрового масштаба. Известно, что такие димероподобные наноструктуры существенно усиливают электромагнитное поле в области зазора, что может дополнительно повысить хемосенсорную эффективность рассматриваемой подложки. На

рисунке 3.5,г представлены результаты численного моделирования структуры электромагнитного поля в димере наночастиц $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ диаметром 220 нм и зазором в 5 нм, демонстрирующие выраженное усиление нормированной напряжённости электрического поля в области зазора. Аналогичное моделирование, выполненное для различных величин зазора в диапазоне от 0 до 30 нм (рисунок 3.5,д), показывает, что коэффициент усиления в такой системе может достигать $E_{out}^2/E_0^2 \approx 350$ в случае нанометрового зазора.

Таким образом, продемонстрирована потенциальная возможность управления эффективностью лазерно-индуцированного нагрева сплавных кремний-германиевых наночастиц и обеспечиваемым ими усилением сигнала ГКРС адсорбированного анализа за счёт вариации в ней относительной концентрации германия. Систематический анализ данных, представленных на рисунке 3.5, позволяет определить оптимальное сочетание диаметров наночастиц D и концентрации в них германия x для достижения наиболее эффективного лазерно-индуцированного нагрева наночастиц при сохранении высокого уровня интенсивности ГКРС адсорбируемых молекул. В частности, допирование кремниевых полусферических наночастиц с диаметром основания $D \approx 200$ нм германием ($x \approx 0.2$) позволяет теоретически достичь 10-кратного увеличения эффективности их лазерно-индуцированного нагрева при ослаблении характерного коэффициента усиления ГКРС лишь в 2 раза.

3.2 КРС спектроскопия термочувствительных фононных мод в сплавных наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Индукцированный лазерным излучением нагрев приводит к смещению всех трёх термочувствительных полос КРС единичной наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в длинноволновую область. Полосы Si-Ge и Ge-Ge (выделены красным на рисунке 3.4,а) имеют довольно низкую интенсивность и большую асимметрию формы, что затрудняет их обнаружение и отслеживание, особенно при низком относительном содержании германия x . Поэтому далее в данном разделе, при проведении исследования КРС нанотермометрии фононных мод в сплавных наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ будет рассматриваться только полоса КРС $\Omega_{\text{Si-Si}}$ (выделена синим на рисунке 3.4,а).

Измерения КРС спектров в Главе 3 проводились при помощи коммерческого микроскопа, оснащённого непрерывным лазером с длиной волны 532 нм. Линейно-поляризованное лазерное излучение фокусировалось объективом (100×, Carl Zeiss) с $\text{NA}=0.9$, возбуждая область $\approx 0.071 \text{ мкм}^2$, немного превышающую усреднённый поперечный размер наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \approx 0.045 \text{ мкм}^2$. Учитывая ненулевое расстояние между соседними наночастицами, такие условия фокусировки обеспечивали возбуждение и детектирование КРС-сигнала от единичных наночастиц.

На рисунке 3.6,а продемонстрирована серия КРС спектров, полученная при накачке наночастицы $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ с диаметром основания $D=230 \text{ нм}$ сфокусированным лазерным излучением с интенсивностью I , увеличивающейся с 0.15 до 14 мВт/мкм². Из полученных спектров видно, что увеличение интенсивности приводит к сдвигу пика КРС Si-Si в длинноволновую область и к его уширению. Согласно данным, приведённым в работе [108], спектральное смещение полосы $\Omega_{\text{Si-Si}}$ для сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с низким относительным содержанием германия ($x < 0.3$) демонстрирует почти аналогичную со случаем чистого кремния температурную зависимость, представленную на рисунке 3.6,б, что позволяет с высокой точностью определить локальную температуру наночастиц по величине $\Delta\Omega_{\text{Si-Si}}(T)$.

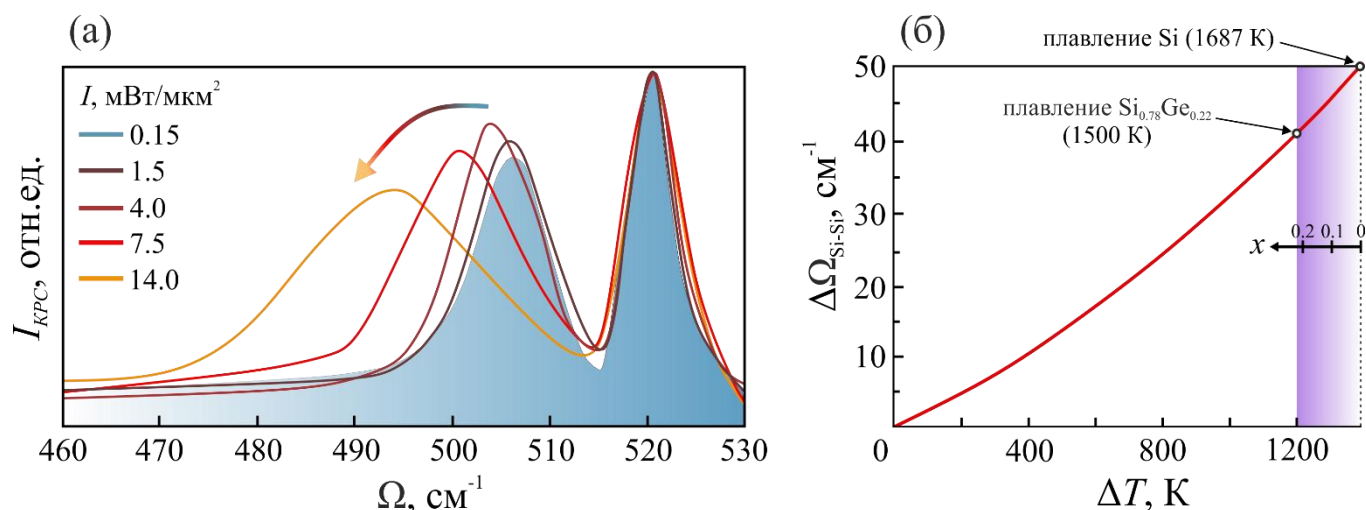


Рисунок 3.6. (а) Серия КРС спектров вблизи полосы Si-Si, измеренных от наночастицы Si_{0.8}Ge_{0.2} при её лазерной накачке с интенсивностью I , увеличивающейся с 0.15 до 14 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$. (б) Зависимость величины сдвига максимума полосы КРС Si-Si $\Delta\Omega$ от увеличения температуры ΔT для объёмного образца сплава Si_{0.78}Ge_{0.22}, рассчитанная согласно [108]. Соответствующее снижение температуры плавления, вызванное увеличением относительной концентрации германия x , показано фиолетовой областью. Также указаны точки плавления для чистого кремния и сплава Si_{0.78}Ge_{0.22}.

Особенностью лазерно-индуцированного нагрева сплава Si_{1-x}Ge_x в сравнении с чистым кремнием является практически линейное уменьшение температуры плавления с ростом относительной концентрации германия x [171]. В частности, при самой высокой концентрации германия $x \approx 0.22$, наблюдаемой для исследуемых в работе наночастиц, температура плавления сплава уменьшается с 1687 до 1500 K, что схематически показано на рисунке 3.6,б.

Для подтверждения результатов численно рассчитанной эффективности лазерно-индуцированного нагрева изготовленных наночастиц, были выполнены систематические исследования термоиндуцированного смещения полосы КРС Si-Si $\Delta\Omega(T)$ для наночастиц с различным диаметром основания D (варьирующимся от 180 до 280 нм) и различной концентрации германия x (от 0.07 до 0.22). На рисунке 3.7,а представлены характерные значения величины термоиндуцированного спектрального смещения полосы КРС Si-Si $\Delta\Omega$ для наночастиц Si_{1-x}Ge_x с $D=210, 250, 280$ нм и

относительными концентрациями германия 0.07 и 0.2, соответствующим максимальному и минимальному значениям x для исследуемого образца. Следует отметить, что при увеличении интенсивности лазерной накачки до и выше значения 20 мВт/мкм^2 уширение пика КРС Si-Si достигает уровня, не позволяющего точно определить положение его максимума. Анализ приведённых данных показывает, что

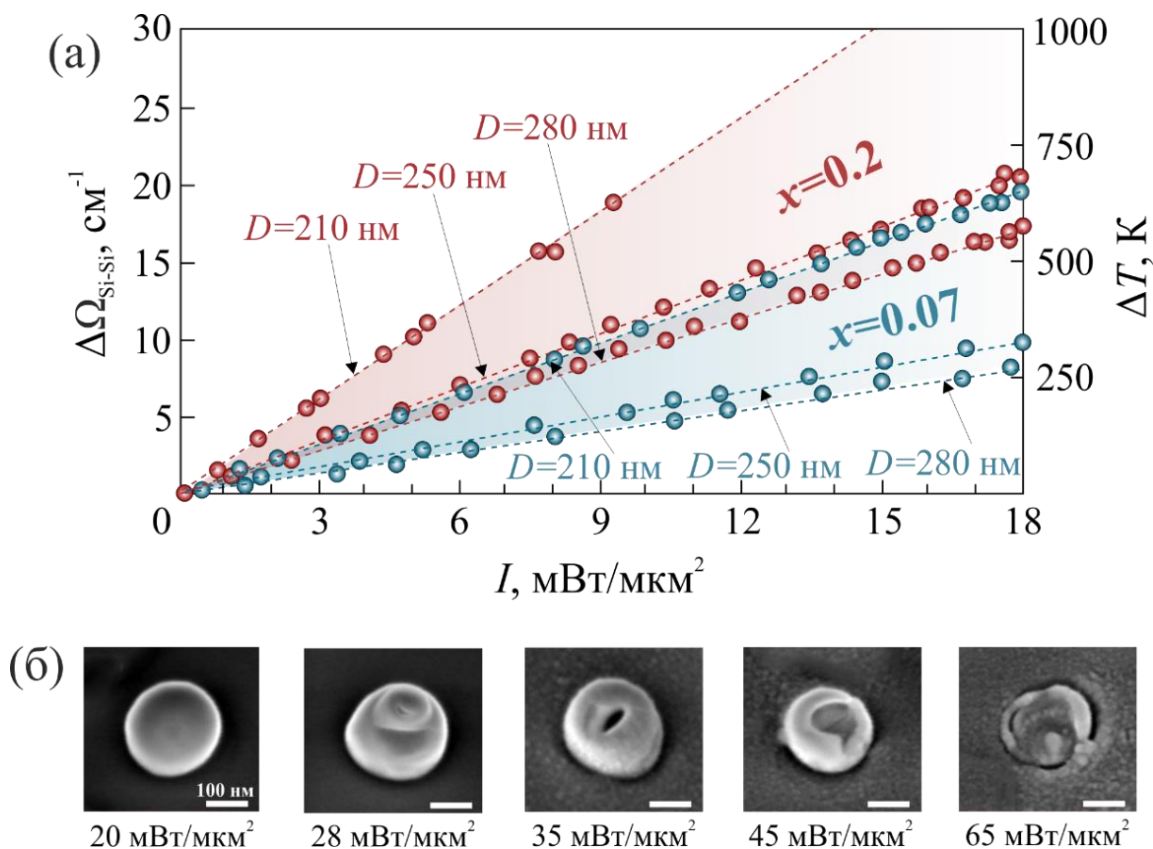


Рисунок 3.7. (а) Величина спектрального смещения полосы КРС Si-Si $\Delta\Omega$, измеренная для наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с $D=210, 250, 280$ нм и $x=0.07$ и 0.2 , а также соответствующее увеличение средней температуры наночастиц ΔT в зависимости от интенсивности I лазера накачки. (б) Серия СЭМ-изображений (под углом 30° относительно нормали к плоскости подложки) наночастиц $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ с диаметром $D \approx 250$ нм, иллюстрирующие необратимое изменение их геометрической формы после непрерывного лазерного облучения с интенсивностью от 20 до 65 мВт/мкм^2 в течение 5 секунд.

наночастицы с большей относительной концентрацией германия x демонстрируют более эффективную конверсию лазерного излучения в нагрев, что согласуется с результатами численных расчётов (Раздел 3.1). Вместе с этим, для обеих исследуемых концентраций x , наночастицы с диаметром 210 нм демонстрировали максимальное смещение пика КРС Si-Si $\Delta\Omega(T)$, указывающее на их резонансный лазерно-индуцированный нагрев, связанный, согласно проведённым численным расчётам, с возбуждением резонансов Ми квадрупольного типа. Кроме того, при фиксированной концентрации германия x в диапазоне диаметров наночастиц изготовленного образца ($D=200\text{--}300$ нм) эффективность преобразования света в тепло уменьшается с ростом D (рисунок 3.7,а). Оба вывода хорошо коррелируют с проведёнными численными расчётами структуры электромагнитных полей внутри легированных наночастиц (рисунок 3.5).

Принимая во внимание почти линейную зависимость $\Delta T(I)$ в диапазоне высоких температур, большинство наночастиц с высокой концентрацией германия в средней области образца достигает порога плавления при $\Delta T \approx 1230$ К. Изменение геометрической формы наночастиц после их лазерного облучения с интенсивностью, приводящей к разогреву наночастиц до и выше температуры плавления, исследовалось при помощи высокоразрешающего электронного микроскопа. На рисунке 3.7,б показаны характерные электронные изображения $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ наночастиц с диаметром $D \approx 250$ нм после их 5-секундного лазерного облучения с интенсивностью от 20 до 65 мВт/мкм². Видно, что лазерное облучение с интенсивностью $I=28$ мВт/мкм² приводит к необратимой модификации геометрической формы наночастицы. Дальнейшее увеличение интенсивности накачки приводит к существенному изменению формы наночастицы: от частичного удаления расплавленного материала из её центральной части при $I=35$ мВт/мкм² до полного разрушения при $I=65$ мВт/мкм². Напротив, в случае легированных наночастиц с низким содержанием германия ($x=0.07$), даже при интенсивности накачки $I=65$ мВт/мкм² не было обнаружено термически повреждённых наночастиц. Низкое

содержание германия в наночастицах обеспечивает существенно более низкую эффективность их лазерно-индуцированного нагрева, что, наряду с более высокой температурой плавления (около 1640 К) такого сплава (рисунок 3.6,б), потребует использования интенсивности лазерной накачки $I=70$ мВт/мкм² для достижения температуры плавления, что выходит за пределы диапазона интенсивностей используемого в КРС установке лазера. Наблюдаемое различие в эффективности преобразования света в тепло для наночастиц, имеющих различную относительную концентрацию германия x , хорошо коррелирует с проведённым численным анализом (рисунок 3.5).

3.3 Неинвазивная неразрушающая ГКРС-идентификация аналитов с температурной обратной связью наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Проведённый численный и экспериментальный анализ оптических свойств легированных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ показывает, что наиболее подходящим выбором для КРС-обнаружения молекул биологических аналитов, как правило, имеющих низкие температуры термического разложения, являются наночастицы с низким содержанием германия ($x=0.07$). Такие наночастицы обеспечивают более низкую эффективность конверсии лазерного излучения в нагрев при эффективном усилении амплитуды электромагнитного поля снаружи наночастицы вблизи её поверхности, где будут располагаться молекулы аналита. Важно отметить, что симметричный профиль полосы Si-Si Гауссовой формы, наблюдаемый для всех наночастиц даже при высокой интенсивности накачки, указывает на равномерное распределение температуры в наночастице [109, 172]. В процессе ГКРС-измерений это позволяет с точностью около 10 К определять и контролировать локальную температуру наночастицы (рисунке 3.7,а), исключая возможность соответствующей температурной деградации нанесённого молекулярного аналита.

Для определения температуры термодеструкции молекул аналита ПАТФ проведён термогравиметрический анализ с использованием дериватографа (МОМ, Q-1500) в открытом платиновом тигле (100 мг вещества) при скорости нагрева 1.25 К/мин. Согласно проведённым измерениям, критическая температура, превышение которой приводит к термодеструкции молекул ПАТФ, составила $T_K=430$ К (рисунок 3.8,а). Согласно проведённым в предыдущем разделе измерениям, для наночастиц с низким относительным содержанием германия ($x=0.07$), такая температура достигается при интенсивности лазерной накачки не более 6 мВт/мкм². Использование меньших интенсивностей позволяет рассматривать большинство наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с низким содержанием германия в качестве платформы для «безопасных» неразрушающих ГКРС-измерений.

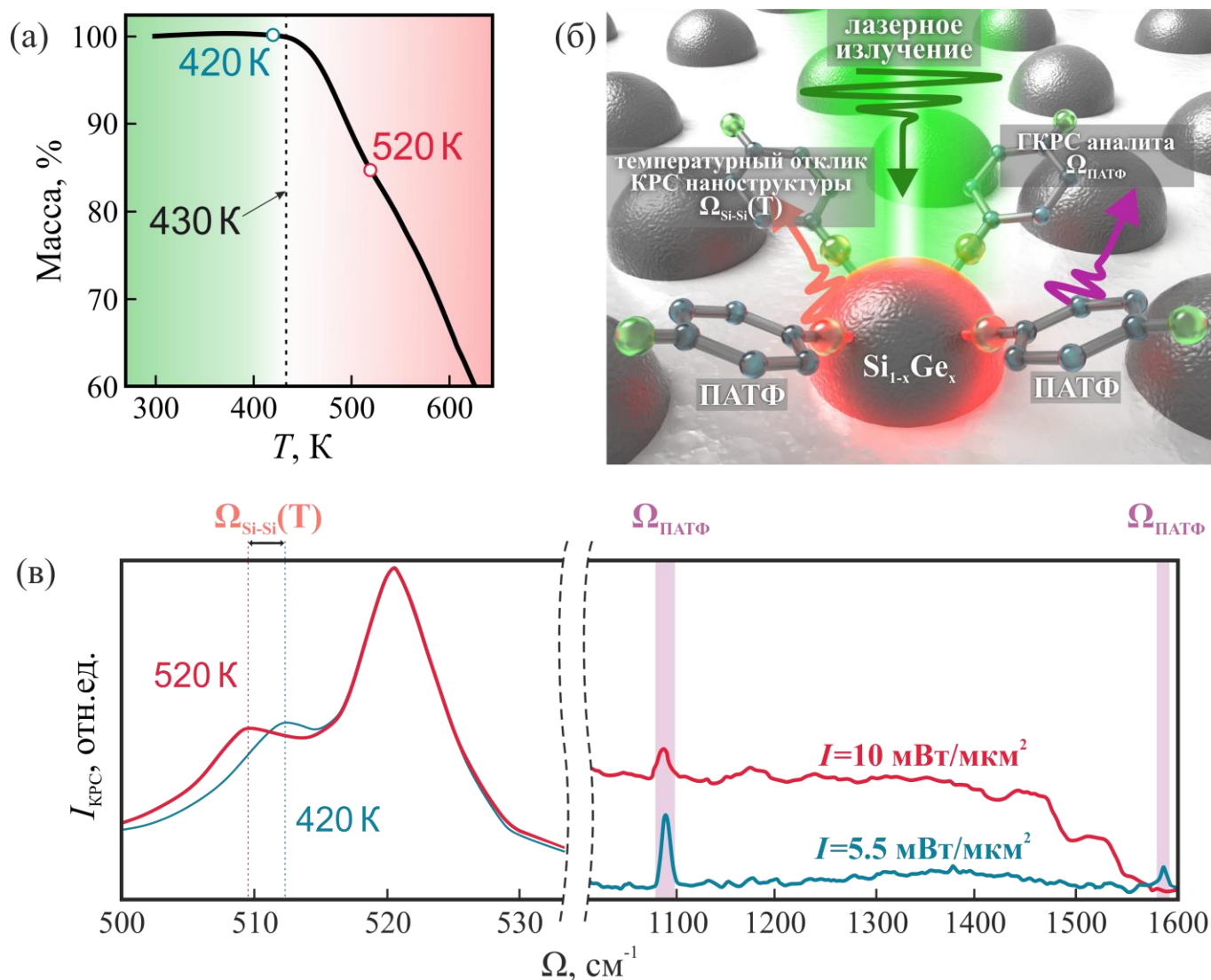


Рисунок 3.8. ГКРС-идентификация аналита ПАТФ на наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с контролем температуры. (а) Термограмма ПАТФ, показывающая критическую температуру нагрева 430 К, превышение которой приводит к термодеструкции вещества. (б) Схематическое изображение эксперимента по ГКРС-детектированию молекул ПАТФ, адсорбированных на поверхности наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Накачка указанной системы лазерным излучением приводит к ГКРС на молекулах аналита, а также к связанному с фоновыми решётки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ КРС, который обеспечивает информацию о локальной температуре системы наночастица-аналит и соответствующем пространственном положении наночастицы. (в) Усреднённые ГКРС-спектры молекул ПАТФ, адсорбированных на единичных наночастицах $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$, измеренные при интенсивностях лазерной накачки 5.5 и 10 мВт/мкм². Характерные полосы КРС ПАТФ 1078 и 1587 cm^{-1} выделены фиолетовыми областями. Слева в увеличенном масштабе показан спектральный диапазон, соответствующий полосе КРС $\Omega_{\text{Si-Si}}$ наночастицы.

Для исследования влияния температуры в системе аналит-наночастица на интенсивность ГКРС-сигнала аналита подложка, содержащая наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, в течение трёх часов выдерживалась в спиртовом растворе ПАТФ с молярной концентрацией 10^{-4} моль/л, после чего промывалась в дистиллированной воде. Схема эксперимента показана на рисунке 3.8,б. Функционализированные ПАТФ наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ облучались сфокусированным лазерным излучением, при этом соответствующий сигнал КРС детектировался в спектральном диапазоне от 500 до 1600 см^{-1} , позволяя одновременно идентифицировать как характерные пики КРС молекулярного аналита ($\Omega_{\text{ПАТФ}}$), так и отслеживать положение максимума КРС фонной полосы Si-Si наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($\Omega_{\text{Si-Si}}$).

На рисунке 3.8,в показаны усреднённые по множественным измерениям ГКРС спектры молекул ПАТФ, адсорбированных на изолированных наночастицах $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$. Интенсивность лазерной накачки для данных измерений выбиралась равной 5.5 мВт/мкм^2 и 10 мВт/мкм^2 , что обеспечивало облучаемым лазером наночастицам $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нагрев до температуры ниже или выше характерной температуры термического разложения молекул ПАТФ $T_K=430 \text{ К}$, соответственно. Данный факт подтверждался идентификацией в процессе проводимых ГКРС-исследований спектрального положения термочувствительной полосы КРС Si-Si наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, находящейся в спектральном диапазоне $500\text{-}530 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.8,в). Как видно, для обоих используемых уровней интенсивности лазерной накачки идентифицируются основные моды колебаний молекул ПАТФ (1078 и 1587 см^{-1} , отмечены фиолетовыми областями на рисунке 3.8,в). Однако, при $I=5.5 \text{ мВт/мкм}^2$ сигнал КРС молекулярного аналита оказалась вдвое более интенсивными в сравнении со случаем использования более мощной лазерной накачки. Вместе с тем, при низкой интенсивности накачки, обеспечивающей поддержание в системе аналит-наночастица температуры ниже T_K , уровень сигнала КРС ПАТФ остаётся неизменным после 3 минут непрерывного лазерного воздействия, в то время как, при интенсивности 10 мВт/мкм^2 характерный сигнал

исчезает уже через 30 секунд облучения. Очевидно, данный факт связан с быстрой термической деградацией аналита при воздействии высокоинтенсивного лазерного облучения, что также видно по усиленному фону люминесценции, наблюдаемому в ГКРС спектрах. Полученные результаты свидетельствуют о высокой стабильности ГКРС-измерений, проводимых при тщательном контроле температуры, а также о важности температурного контроля в процессе измерений.

Дополнительной привлекательностью использования рассматриваемой в данной главе поверхности в качестве сенсорной платформы является тот факт, что полоса КРС Si-Si легированных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ спектрально смещена относительно полосы подложки c-Si даже при комнатной температуре ($\Delta T=0$ K). Следовательно, сигнал, поступающий от кремниевой подложки, может быть легко исключён из общего собранного сигнала даже при минимальной интенсивности лазерной накачки, обеспечивая возможность высокоточного детектирования локального расположения единичных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на подложке с высоким латеральным разрешением. На рисунке 3.9,а,б показаны оптические и СЭМ-изображения типичного участка из средней области, имеющего наиболее плотное расположение наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Как видно, оптическая визуализация, даже с использованием объектива с числовой апертурой в $\text{NA}=0.95$, не позволяет разрешить отдельные наночастицы (рисунок 3.9,а). Напротив, картирование полосы Si-Si (в спектральном диапазоне $502\text{--}507\text{ см}^{-1}$) позволяет идентифицировать и разрешить все 26 наночастиц $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, расположенных на небольшом участке площадью $2\times 2\text{ мкм}^2$ (рисунок 3.9,в), в том числе пару наночастиц, находящихся практически вплотную (на расстоянии $\approx 15\text{ нм}$) друг к другу (рисунок 3.9,г). В данном случае, характерное расстояние d между двумя наночастицами $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ составляет всего 250 нм, указывая на достижение соответствующего высокого латерального разрешения при картировании положения наночастиц с использованием КРС-спектроскопии. Данная возможность позволяет с высокой точностью исследовать сенсорный отклик наноструктур за счёт сопоставления на КРС картах «горячих» электромагнитных

точек, обеспечивающих максимальное усиление сигнала ГКРС адсорбированного аналита, с реальным геометрическим положением наночастиц на подложке.

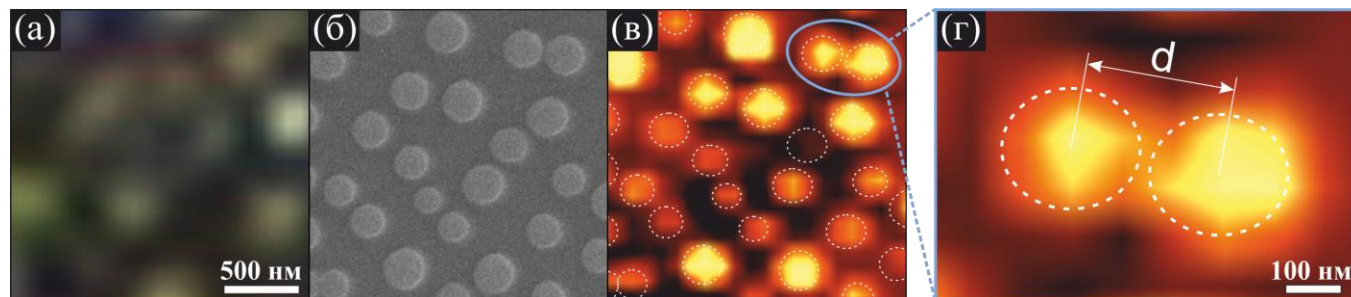


Рисунок 3.9. Оптическое (а) и электронное (б) изображения поверхности, содержащей плотно расположенные наночастицы $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$. (в) Соответствующая карта интенсивности полосы КРС $502\text{--}507\text{ см}^{-1}$ с того же участка поверхности. (г) Увеличенный участок карты КРС, иллюстрирующий возможность разрешать две наночастицы с расстоянием друг от друга $d \approx 250\text{ нм}$.

В заключение данного раздела, следует отметить, что за время всех измерений КРС спектров на наночастицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ не наблюдалось полос, связанных с молекулами ДМАБ, что указывает на химическую инертность использованной подложки, не поддерживающей каталитическое окисление исследуемых молекул ПАТФ под действием света или температуры, что ранее подтверждалось для плазмонных [87, 173] и металло-оксидных подложек [174]. Результаты, полученные в данном разделе, наглядно демонстрируют важность контроля температуры в системе «наноструктура-аналит» для обеспечения максимально эффективной и безопасной ГКРС-идентификации адсорбированного аналита.

Выводы к главе 3

Показано, что комбинация высоковакуумного температурного отжига подложек «кремний на изоляторе» и молекулярно-лучевого осаждения германия позволяет изготавливать сплавные кремний-германиевые наночастицы с контролируемым в

процессе изготовления относительным содержанием компонентов. Теоретически и экспериментально продемонстрировано, что вариация относительной концентрации германия в таких сплавных наночастицах позволяет контролировать эффективность их лазерно-индуцированного нагрева, а также коэффициент усиления сигнала ГКРС, обеспечиваемый такими структурами.

Продemonстрировано, что с использованием методов КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод сплавных кремний-германиевых наночастиц можно осуществлять контроль и поддержание температуры адсорбированных на поверхности молекул аналита ниже порога их термического разложения с точностью не хуже 20 К, обеспечивая временную стабильность и высокую интенсивность ГКРС сигнала.

Показано, что легирование кремния германием, даже при его малых относительных концентрациях, приводит к спектральному смещению положения полосы КРС фононной моды Si-Si в КРС спектрах сплавных наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ относительно полосы, соответствующей монокристаллической кремниевой подложке. Это обеспечивает возможность высокоточного картирования геометрического расположения наночастиц $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на подложке с латеральным разрешением не хуже 250 нм без фонового сигнала подложки. Демонстрируемая универсальная и простая в изготовлении хемосенсорная платформа может найти применение при неинвазивной оптической идентификации молекул загрязняющих и взрывчатых веществ в низких концентрациях, а также для отслеживания химических реакций, предоставляя информацию о составе аналита, температурном отклике системы «наноантенна-аналит» и их пространственном положении.

Заключение

Основными результатами диссертационной работы являются:

1. Разработанная технология изготовления упорядоченных массивов кремниевых наноколонн путём травления стандартных монокристаллических кремниевых подложек в газовой смеси SF_6 и O_2 через маску из полистироловых микросфер.
2. Впервые продемонстрирована не изменяющая структуру аналита ГКРС-идентификация молекул пара-аминотиофенола с их изначальной концентрацией в растворе в 10^{-6} моль/л и коэффициентом усиления сигнала ГКРС в 10^3 с использованием нанотекстурированных подложек «чёрного» кремния.
3. С использованием аналогичных подложек продемонстрирована возможность детектирования медленной конверсии пара-аминотиофенола в 4,4'-димеркаптоазобензол, индуцированной коллоидными наночастицами серебра, в растворе метанола.
4. Показано, что регистрация собственного спектра КРС кремниевых наноколонн в процессе детектирования адсорбированных на них молекул позволяет картировать локальное распределение температуры в системе наноантенна-аналит с точностью 20 К и латеральным разрешением до 150 нм.
5. Показано, что комбинация высоковакуумного температурного отжига подложек «кремний на изоляторе» и молекулярно-лучевое осаждение германия позволяет изготавливать сплавные кремний-германиевые наночастицы с контролируемым в процессе изготовления относительным содержанием германия.
6. Теоретически и экспериментально продемонстрировано, что управление относительной концентрацией германия в таких сплавных наночастицах позволяет контролировать эффективность их лазерно-индуцированного нагрева, а также коэффициент усиления ГКРС, обеспечиваемый такими структурами.

7. Продemonстрировано, что с использованием методов КРС спектроскопии термочувствительных фононных мод сплавных кремний-германиевых наночастиц можно осуществлять контроль и поддержание температуры адсорбированных на поверхности молекул аналита ниже порога их термического разложения с точностью не хуже 20 К, что обеспечивает стабильность измерений и максимальную интенсивность ГКРС сигнала.

В заключение, хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю Александру Андреевичу Кучмижаку за возможность заниматься актуальными научными исследованиями и помощь в написании диссертации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez-Gejo J., Arranz A., Navarro A., Palacio C., Munoz E., Orellana G. Microsensors based on GaN semiconductors covalently functionalized with luminescent Ru (II) complexes //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Т. 132. – №. 6. – С. 1746-1747.
2. Ding L., Fang Y. Chemically assembled monolayers of fluorophores as chemical sensing materials //Chemical Society Reviews. – 2010. – Т. 39. – №. 11. – С. 4258-4273.
3. Mironenko A., Sergeev A., Voznesenskiy S., Marinin D., Bratskaya S. pH-indicators doped polysaccharide LbL coatings for hazardous gases optical sensing //Carbohydrate polymers. – 2013. – Т. 92. – №. 1. – С. 769-774.
4. Mironenko A., Sergeev A., Nazirov A., Modin E., Voznesenskiy S., Bratskaya S. H₂S optical waveguide gas sensors based on chitosan/Au and chitosan/Ag nanocomposites //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Т. 225. – С. 348-353.
5. Weiss S. Fluorescence spectroscopy of single biomolecules //Science. – 1999. – Т. 283. – №. 5408. – С. 1676-1683.
6. Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species //Chemical reviews. – 2008. – Т. 108. – №. 2. – С. 462-493.
7. Anker J., Hall W., Lyandres O., Shah N., Zhao J., Duyne R. Biosensing with plasmonic nanosensors //Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals. – 2010. – С. 308-319.
8. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode //Chemical physics letters. – 1974. – Т. 26. – №. 2. – С. 163-166.

9. Xu H., Bjerneld E., Kall M., Borjesson L. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering //Physical review letters. – 1999. – T. 83. – №. 21. – C. 4357-4360.
10. Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R., Feld M. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy //Chemical reviews. – 1999. – T. 99. – №. 10. – C. 2957-2976.
11. Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. (ed.). Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications. – Springer Science & Business Media, 2006. – T. 103.
12. Nima Z. A., Biswas A., Bayer I. S., Hardcastle F. D., Perry D., Ghosh A., Dervishi E., Biris A. S. Applications of surface-enhanced Raman scattering in advanced biomedical technologies and diagnostics //Drug metabolism reviews. – 2014. – T. 46. – №. 2. – C. 155-175.
13. Muehlethaler C., Leona M., Lombardi J. R. Review of surface enhanced Raman scattering applications in forensic science //Analytical Chemistry. – 2016. – T. 88. – №. 1. – C. 152-169.
14. Hakonen A., Andersson P. O., Schmidt M. S., Rindzevicius T., Kall M.. Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review //Analytica chimica acta. – 2015. – T. 893. – C. 1-13.
15. Settle F. A. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. 1997 //National Science Foundation, Arlington. – 1997.
16. McCreery R. L. Raman spectroscopy for chemical analysis. – John Wiley & Sons, 2005. – T. 225.
17. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principles of instrumental analysis. – Cengage learning, 2017.
18. Smith E., Dent G. Modern Raman spectroscopy: a practical approach. – John Wiley & Sons, 2019.
19. Tuschel D. Selecting an excitation wavelength for Raman spectroscopy //Spectroscopy. – 2016. – T. 31. – №. 3. – C. 14-23.

20. Schuster K. C., Reese I., Urlaub E., Gapes J. R., Lendl B. Multidimensional information on the chemical composition of single bacterial cells by confocal Raman microspectroscopy //Analytical chemistry. – 2000. – T. 72. – №. 22. – C. 5529-5534.
21. Caspers P. J., Bruining H. A., Puppels G. J., Lucassen G. W., Carter E. A. In vivo confocal Raman microspectroscopy of the skin: noninvasive determination of molecular concentration profiles //Journal of investigative dermatology. – 2001. – T. 116. – №. 3. – C. 434-442.
22. Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I. U. Raman spectroscopy of biological tissues //Applied Spectroscopy Reviews. – 2007. – T. 42. – №. 5. – C. 493-541.
23. Yang S., Akkus O., Creasey D. 1064–nm Raman: The Right Choice for Biological Samples //Spectroscopy. – 2017. – T. 32. – №. 6. – C. 46-54.
24. Ambrose W. P., Goodwin P. M., Jett J. H., Van Orden A., Werner J. H., Keller R. A. Single molecule fluorescence spectroscopy at ambient temperature //Chemical reviews. – 1999. – T. 99. – №. 10. – C. 2929-2956.
25. Gell C., Brockwell D., Smith A. Handbook of single molecule fluorescence spectroscopy. – Oxford University Press on Demand, 2006.
26. Ma F., Li Y., Tang B., Zhang C. Y. Fluorescent biosensors based on single-molecule counting //Accounts of chemical research. – 2016. – T. 49. – №. 9. – C. 1722-1730.
27. Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode //Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry. – 1977. – T. 84. – №. 1. – C. 1-20.
28. Moskovits M. Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on electrodes – a theoretical model //Inelastic Light Scattering. – Pergamon, 1980. – C. 59-62.

29. Banholzer M. J., Millstone J. E., Qin L., Mirkin C. A. Rationally designed nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy //Chemical Society Reviews. – 2008. – T. 37. – №. 5. – C. 885-897.
30. Guerrini L., Graham D. Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy applications //Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41. – №. 21. – C. 7085-7107.
31. Shiohara A., Wang Y., Liz-Marzán L. M. Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection //Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2014. – T. 21. – C. 2-25.
32. Knight M. W., King N. S., Liu L., Everitt H. O., Nordlander P., Halas N. J. Aluminum for plasmonics //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 1. – C. 834-840.
33. Jiang J., Bosnick K., Maillard M., Brus L. Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – T. 107. – №. 37. – C. 9964-9972.
34. Le Ru E. C., Etchegoin P. G., Meyer M. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection //The Journal of chemical physics. – 2006. – T. 125. – №. 20. – C. 204701.
35. Wei H., Xu H. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy //Nanoscale. – 2013. – T. 5. – №. 22. – C. 10794-10805.
36. Le Ru E., Etchegoin P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects. – Elsevier, 2008.
37. Ding S. Y., You E. M., Tian Z. Q., Moskovits M. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy //Chemical Society Reviews. – 2017. – T. 46. – №. 13. – C. 4042-4076.
38. Champion A., Ivanecy III J. E., Child C. M., Foster M. On the mechanism of chemical enhancement in surface-enhanced Raman scattering //Journal of the American Chemical Society. – 1995. – T. 117. – №. 47. – C. 11807-11808.

39. Otto A. The ‘chemical’(electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering //Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering. – 2005. – T. 36. – №. 6-7. – C. 497-509.
40. Jensen L., Aikens C. M., Schatz G. C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering //Chemical Society Reviews. – 2008. – T. 37. – №. 5. – C. 1061-1073.
41. McNay G., Eustace D., Smith W. E., Faulds K., Graham D. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications //Applied spectroscopy. – 2011. – T. 65. – №. 8. – C. 825-837.
42. Moskovits M., Suh J. S. Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: calculations and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver //The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – T. 88. – №. 23. – C. 5526-5530.
43. Lu G., Shrestha B., Haes A. J. Importance of tilt angles of adsorbed aromatic molecules on nanoparticle rattle SERS substrates //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120. – №. 37. – C. 20759-20767.
44. Jorio A., Mueller N. S., Reich S. Symmetry-derived selection rules for plasmon-enhanced Raman scattering //Physical Review B. – 2017. – T. 95. – №. 15. – C. 155409.
45. Champion A., Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering //Chemical society reviews. – 1998. – T. 27. – №. 4. – C. 241-250.
46. Ermushev A. V., Mchedlishvili B. V., Oleinikov V. A., Petukhov A. V. Surface enhancement of local optical fields and the lightning-rod effect //Quantum Electronics. – 1993. – T. 23. – №. 5. – C. 435-440.

47. Behr N., Raschke M. B. Optical antenna properties of scanning probe tips: plasmonic light scattering, tip– sample coupling, and near-field enhancement //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – №. 10. – C. 3766-3773.
48. Zhang C., Gao B., Chen L. G., Meng Q. S., Yang H., Zhang R., Tao X., Gao H. Y., Liao Y., Dong Z. C. Fabrication of silver tips for scanning tunneling microscope induced luminescence //Review of Scientific Instruments. – 2011. – T. 82. – №. 8. – C. 083101.
49. Huang T. X., Li C. W., Yang L. K., Zhu J. F., Yao X., Liu C., Lin K. Q., Zeng Z. C., Wu S. S., Wang X., Yang F. Z., Ren B. Rational fabrication of silver-coated AFM TERS tips with a high enhancement and long lifetime //Nanoscale. – 2018. – T. 10. – №. 9. – C. 4398-4405.
50. Zou Y., Steinvurzel P., Yang T., Crozier K. B. Surface plasmon resonances of optical antenna atomic force microscope tips //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 17. – C. 171107.
51. Anderson M. S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 76. – №. 21. – C. 3130-3132.
52. Hayazawa N., Inouye Y., Sekkat Z., Kawata S. Near-field Raman scattering enhanced by a metallized tip //Chemical Physics Letters. – 2001. – T. 335. – №. 5-6. – C. 369-374.
53. Pettinger B., Picardi G., Schuster R., Ertl G. Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman Spectroscopy at Metal Surfaces //Single Molecules. – 2002. – T. 3. – №. 5-6. – C. 285-294.
54. Anderson M. S., Pike W. T. A Raman-atomic force microscope for apertureless-near-field spectroscopy and optical trapping //Review of Scientific instruments. – 2002. – T. 73. – №. 3. – C. 1198-1203.
55. Hartschuh A., Anderson N., Novotny L. Near-field Raman spectroscopy using a sharp metal tip //Journal of microscopy. – 2003. – T. 210. – №. 3. – C. 234-240.

56. Bulgarevich D. S., Futamata M. Apertureless tip-enhanced Raman microscopy with confocal epi-illumination/collection optics //Applied spectroscopy. – 2004. – T. 58. – №. 7. – C. 757-761.
57. Lee J., Crampton K. T., Tallarida N., Apkarian V. A. Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light //Nature. – 2019. – T. 568. – №. 7750. – C. 78-82.
58. Munro C. H., Smith W. E., Garner M., Clarkson J., White P. C. Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattering //Langmuir. – 1995. – T. 11. – №. 10. – C. 3712-3720.
59. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – T. 48. – №. 1. – C. 60-103.
60. Hao E., Schatz G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers //The Journal of chemical physics. – 2004. – T. 120. – №. 1. – C. 357-366.
61. Lim D. K., Jeon K. S., Kim H. M., Nam J. M., Suh Y. D. Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection //Nature materials. – 2010. – T. 9. – №. 1. – C. 60-67.
62. McMahon J. M., Li S., Ausman L. K., Schatz G. C. Modeling the effect of small gaps in surface-enhanced Raman spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – T. 116. – №. 2. – C. 1627-1637.
63. Fang Y., Seong N. H., Dlott D. D. Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering //Science. – 2008. – T. 321. – №. 5887. – C. 388-392.
64. Leyton P., Sanchez-Cortes S., Campos-Vallette M., Domingo C., Garcia-Ramos J. V., Saitz C. Surface-enhanced micro-Raman detection and characterization of calix[4]arene–polycyclic aromatic hydrocarbon host–guest complexes //Applied spectroscopy. – 2005. – T. 59. – №. 8. – C. 1009-1015.

65. Stewart A., Murray S., Bell S. E. J. Simple preparation of positively charged silver nanoparticles for detection of anions by surface-enhanced Raman spectroscopy //Analyst. – 2015. – T. 140. – №. 9. – C. 2988-2994.
66. De Angelis F., Gentile F., Mecarini F., Das G., Moretti M., Candeloro P., Coluccio M.L., Cojoc G., Accardo A., Liberale C., Zaccaria R.P., Perozziello G., Tirinato L., Toma A., Cuda G., Cingolani R., Di Fabrizio E. Breaking the diffusion limit with super-hydrophobic delivery of molecules to plasmonic nanofocusing SERS structures //Nature Photonics. – 2011. – T. 5. – №. 11. – C. 682-687.
67. Zhizhchenko A., Kuchmizhak A., Vitrik O., Kulchin Y., Juodkazis S. On-demand concentration of an analyte on laser-printed polytetrafluoroethylene //Nanoscale. – 2018. – T. 10. – №. 45. – C. 21414-21424.
68. Govorov A. O., Richardson H. H. Generating heat with metal nanoparticles //Nano today. – 2007. – T. 2. – №. 1. – C. 30-38.
69. Dreaden E. C., Alkilany A. M., Huang X., Murphy C. J., El-Sayed M. A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine //Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41. – №. 7. – C. 2740-2779.
70. Baffou G., Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat //Laser & Photonics Reviews. – 2013. – T. 7. – №. 2. – C. 171-187.
71. Hirsch L., Stafford R., Bankson J., Sershen S., Rivera B., Price R., Hazle J., Halas N., West J. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2003. – T. 100. – №. 23. – C. 13549-13554.
72. Lim W. Q., Gao Z. Plasmonic nanoparticles in biomedicine //Nano Today. – 2016. – T. 11. – №. 2. – C. 168-188.
73. Linic S., Aslam U., Boerigter C., Morabito M. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles //Nature materials. – 2015. – T. 14. – №. 6. – C. 567-576.

74. Adleman J. R., Boyd D. A., Goodwin D. G., Psaltis D. Heterogenous catalysis mediated by plasmon heating //Nano letters. – 2009. – T. 9. – №. 12. – C. 4417-4423.
75. Christopher P., Xin H., Linic S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures //Nature chemistry. – 2011. – T. 3. – №. 6. – C. 467-472.
76. Urban A. S., Pfeiffer T., Fedoruk M., Lutich A. A., Feldmann J. Single-step injection of gold nanoparticles through phospholipid membranes //ACS nano. – 2011. – T. 5. – №. 5. – C. 3585-3590.
77. Boyer D., Tamarat P., Maali A., Lounis B., Orrit M. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers //Science. – 2002. – T. 297. – №. 5584. – C. 1160-1163.
78. Donner J. S., Baffou G., McCloskey D., Quidant R. Plasmon-assisted optofluidics //Acs nano. – 2011. – T. 5. – №. 7. – C. 5457-5462.
79. Zijlstra P., Paulo P. M. R., Orrit M. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod //Nature nanotechnology. – 2012. – T. 7. – №. 6. – C. 379-382.
80. Brites C. D. S. et al. Ratiometric highly sensitive luminescent nanothermometers working in the room temperature range. Applications to heat propagation in nanofluids //Nanoscale. – 2013. – T. 5. – №. 16. – C. 7572-7580.
81. Cognet L., Tardin C., Boyer D., Choquet D., Tamarat P., Lounis B. Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in cells //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2003. – T. 100. – №. 20. – C. 11350-11355.
82. Baffou G., Bon P., Savatier J., Polleux J., Zhu M., Merlin M., Rigneault H., Monneret S. Thermal imaging of nanostructures by quantitative optical phase analysis //ACS nano. – 2012. – T. 6. – №. 3. – C. 2452-2458.

83. Malyj M., Griffiths J. E. Stokes/Anti-Stokes Raman vibrational temperatures: reference materials, standard lamps, and spectrophotometric calibrations //Applied Spectroscopy. – 1983. – T. 37. – №. 4. – C. 315-333.
84. Kip B. J., Meier R. J. Determination of the local temperature at a sample during Raman experiments using Stokes and anti-Stokes Raman bands //Applied spectroscopy. – 1990. – T. 44. – №. 4. – C. 707-711.
85. Hagiwara Y., Takahata K., Torimoto J., Yamamoto J. CO₂ Raman thermometer improvement: Comparing hot band and Stokes and anti-Stokes Raman scattering thermometers //Journal of Raman Spectroscopy. – 2018. – T. 49. – №. 11. – C. 1776-1781.
86. Huang Y. F., Zhu H. P., Liu G. K., Wu D. Y., Ren B., Tian Zh. Q. When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on Ag during the SERS measurement //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 132. – №. 27. – C. 9244-9246.
87. Sun M., Xu H. A novel application of plasmonics: plasmon-driven surface-catalyzed reactions //Small. – 2012. – T. 8. – №. 18. – C. 2777-2786.
88. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. – John Wiley & Sons, 2008.
89. Caldarola M., Albella P., Cortes E., Rahmani M., Roschuk T., Grinblat G., Oulton R. F., Bragas A. V., Maier S. A. Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion //Nature communications. – 2015. – T. 6. – №. 1. – C. 1-8.
90. Dmitriev P. A., Baranov D. G., Milichko V. A., Makarov S. V., Mukhin I. S., Samusev A. K., Krasnok A. E., Belov P. A., Kivshar Y. S. Resonant Raman scattering from silicon nanoparticles enhanced by magnetic response //Nanoscale. – 2016. – T. 8. – №. 18. – C. 9721-9726.
91. Cambiasso J., Grinblat G., Li Y., Rakovich A., Cortes E., Maier S. A. Bridging the gap between dielectric nanophotonics and the visible regime with effectively

- lossless gallium phosphide antennas //Nano letters. – 2017. – T. 17. – №. 2. – C. 1219-1225.
92. Milichko V. A., Zuev D. A., Baranov D. G., Zograf G. P., Volodina K., Krasilin A. A., Mukhin I. S., Dmitriev P. A., Vinogradov V. V., Makarov S. V., Belov P. A. Metal-dielectric nanocavity for real-time tracing molecular events with temperature feedback //Laser & Photonics Reviews. – 2018. – T. 12. – №. 1. – C. 1700227.
93. Evlyukhin A. B., Novikov S. M., Zywietz U., Eriksen R. L., Reinhardt C., Bozhevolnyi S. I., Chichkov B. N. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 7. – C. 3749-3755.
94. Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Fu Y. H., Zhang J., Luk'yanchuk B. Magnetic light //Scientific reports. – 2012. – T. 2. – №. 1. – C. 1-6.
95. Zywietz U., Evlyukhin A. B., Reinhardt C., Chichkov B. N. Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses //Nature communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 1-7.
96. Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Brongersma M. L., Kivshar Y. S., Luk'yanchuk B. Optically resonant dielectric nanostructures //Science. – 2016. – T. 354. – №. 6314 – C. aag2472.
97. Alessandri I. Enhancing Raman scattering without plasmons: unprecedented sensitivity achieved by TiO₂ shell-based resonators //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 15. – C. 5541-5544.
98. Bontempi N., Salmistraro M., Ferroni M., Depero L. E., Alessandri I. Probing the spatial extension of light trapping-induced enhanced Raman scattering in high-density Si nanowire arrays //Nanotechnology. – 2014. – T. 25. – №. 46. – C. 465705.

99. Alessandri I., Depero L. E. All-Oxide Raman-Active Traps for Light and Matter: Probing Redox Homeostasis Model Reactions in Aqueous Environment //Small. – 2014. – T. 10. – №. 7. – C. 1294-1298.
100. Huang Z., Wang J., Liu Z., Xu G., Fan Y., Zhong H., Cao B., Wang C., Xu K. Strong-field-enhanced spectroscopy in silicon nanoparticle electric and magnetic dipole resonance near a metal surface //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – T. 119. – №. 50. – C. 28127-28135.
101. Alessandri I., Lombardi J. R. Enhanced Raman scattering with dielectrics //Chemical reviews. – 2016. – T. 116. – №. 24. – C. 14921-14981.
102. Xu K., Zhang C., Zhou R., Ji R., Hong M. Hybrid micro/nano-structure formation by angular laser texturing of Si surface for surface enhanced Raman scattering //Optics Express. – 2016. – T. 24. – №. 10. – C. 10352-10358.
103. Makarov S. V., Zalogina A. S., Tajik M., Zuev D. A., Rybin M. V., Kuchmizhak A. A., Juodkazis S., Kivshar Yu. Light-induced tuning and reconfiguration of nanophotonic structures //Laser & Photonics Reviews. – 2017. – T. 11. – №. 5. – C. 1700108.
104. Powell J. A., Venkatakrisnan K., Tan B. Toward Universal SERS Detection of Disease Signaling Bioanalytes Using 3D Self-Assembled Nonplasmonic near-Quantum-Scale Silicon Probe //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – T. 9. – №. 46. – C. 40127-40142.
105. Bontempi N., Biavardi E., Bordiga D., Candiani G., Alessandri I., Bergese P., Dalcanale E. Probing lysine mono-methylation in histone H3 tail peptides with an abiotic receptor coupled to a non-plasmonic resonator //Nanoscale. – 2017. – T. 9. – №. 25. – C. 8639-8646.
106. Lin J., Hao W., Shang Y., Wang X., Qiu D., Ma G., Chen C., Li S., Guo L. Direct experimental observation of facet-dependent SERS of Cu₂O polyhedra //Small. – 2018. – T. 14. – №. 8. – C. 1703274.

107. Balkanski M., Wallis R. F., Haro E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon //Physical Review B. – 1983. – T. 28. – №. 4. – C. 1928-1934.
108. Burke H. H., Herman I. P. Temperature dependence of Raman scattering in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys //Physical Review B. – 1993. – T. 48. – №. 20. – C. 15016-15024.
109. Zograf G. P., Petrov M. I., Zuev D. A., Dmitriev P. A., Milichko V. A., Makarov S. V., Belov P. A. Resonant nonplasmonic nanoparticles for efficient temperature-feedback optical heating //Nano letters. – 2017. – T. 17. – №. 5. – C. 2945-2952.
110. Staude I., Miroshnichenko A. E., Decker M., Fofang N. T., Liu S., Gonzales E., Domingues J., Luk T. S., Neshev D. N., Brener I., Kivshar Y. Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks //ACS nano. – 2013. – T. 7. – №. 9. – C. 7824-7832.
111. Yang J., Luo F., Kao T.S., Li X., Ho G.W., Teng J., Luo X., Hong M. Design and fabrication of broadband ultralow reflectivity black Si surfaces by laser micro/nanoprocessing //Light: Science & Applications. – 2014. – T. 3. – №. 7. – C. e185-e185.
112. Bakker R. M., Permyakov D., Yu Y. F., Markovich D., Paniagua-Dominguez R., Gonzaga L., Samusev A., Kivshar Y., Lukyanchuk B., Kuznetsov A. I. Magnetic and electric hotspots with silicon nanodimers //Nano Letters. – 2015. – T. 15. – №. 3. – C. 2137-2142.
113. Regmi R., Berthelot J., Winkler P. M., Mivelle M., Proust J., Bedu F., Ozerov I., Begou T., Lumeau J., Rigneault H., Garcia-Parajo M. F., Bidault S., Wenger J., Bonod N. All-dielectric silicon nanogap antennas to enhance the fluorescence of single molecules //Nano letters. – 2016. – T. 16. – №. 8. – C. 5143-5151.
114. Wang P., Liu Z., Xu K., Blackwood D. J., Hong M., Aberle A. G., Stangl R., Peters I. M. Periodic upright nanopyramids for light management applications in

- ultrathin crystalline silicon solar cells //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2017. – T. 7. – №. 2. – C. 493-501.
115. Cambiasso J., Konig M., Cortes E., Schlucker S., Maier S. A. Surface-enhanced spectroscopies of a molecular monolayer in an all-dielectric nanoantenna //ACS Photonics. – 2018. – T. 5. – №. 4. – C. 1546-1557.
116. Li X., Chen G., Yang L., Jin Z., Liu J. Multifunctional Au-coated TiO₂ nanotube arrays as recyclable SERS substrates for multifold organic pollutants detection //Advanced Functional Materials. – 2010. – T. 20. – №. 17. – C. 2815-2824.
117. Sinha G., Depero L. E., Alessandri I. Recyclable SERS substrates based on Au-coated ZnO nanorods //ACS applied materials & interfaces. – 2011. – T. 3. – №. 7. – C. 2557-2563.
118. Li X., Hu H., Li D., Shen Z., Xiong Q., Li S., Fan H. J. Ordered array of gold semishells on TiO₂ spheres: an ultrasensitive and recyclable SERS substrate //ACS applied materials & interfaces. – 2012. – T. 4. – №. 4. – C. 2180-2185.
119. Balčytis A., Nishijima Y., Krishnamoorthy S., Kuchmizhak A., Stoddart P. R., Petruskevicius R., Juodkazis S. From fundamental toward applied SERS: shared principles and divergent approaches //Advanced Optical Materials. – 2018. – T. 6. – №. 16. – C. 1800292.
120. Zywietz U., Reinhardt C., Evlyukhin A. B., Birr T., Chichkov B. N. Generation and patterning of Si nanoparticles by femtosecond laser pulses //Applied Physics A. – 2014. – T. 114. – №. 1. – C. 45-50.
121. Dmitriev P. A., Makarov S. V., Milichko V. A., Mukhin I. S., Gudovskikh A. S., Sitnikova A. A., Samusev A. K., Krasnok A. E., Belov P. A. Laser fabrication of crystalline silicon nanoresonators from an amorphous film for low-loss all-dielectric nanophotonics //Nanoscale. – 2016. – T. 8. – №. 9. – C. 5043-5048.
122. Makarov S. V., Petrov M. I., Zywietz U., Milichko V., Zuev D., Lopanitsyna N., Kuksin A., Mukhin I., Zograf G., Ubyivovk E., Smirnova D., Starikov S., Chichkov B. N., Kivshar Y. S. Efficient second-harmonic generation in

- nanocrystalline silicon nanoparticles //Nano letters. – 2017. – T. 17. – №. 5. – C. 3047-3053.
123. Pell L. E., Schricker A. D., Mikulec F. V., Korgel B. A. Synthesis of amorphous silicon colloids by trisilane thermolysis in high temperature supercritical solvents //Langmuir. – 2004. – T. 20. – №. 16. – C. 6546-6548.
124. Kim T. G., An G. S., Han J. S., Hur J. U., Park B. G., Choi S. C. Synthesis of size controlled spherical silica nanoparticles via sol-gel process within hydrophilic solvent //Journal of the Korean Ceramic Society. – 2017. – T. 54. – №. 1. – C. 49-54.
125. Prabha S., Durgalakshmi D., Rajendran S., Lichtfouse E. Plant-derived silica nanoparticles and composites for biosensors, bioimaging, drug delivery and supercapacitors: a review //Environmental Chemistry Letters. – 2021. – T. 19. – №. 2. – C. 1667-1691.
126. Liu X., Coxon P. R., Peters M., Hoex B., Cole J. M., Fray D. J. Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications //Energy & Environmental Science. – 2014. – T. 7. – №. 10. – C. 3223-3263.
127. Huang Y. F., Chattopadhyay S., Jen Y. J., Peng C. Y., Liu T. A., Hsu Y. K., Pan C. L., Lo H. C., Hsu C. H., Chang Y. H., Lee C. S., Chen K. H., Chen L. C. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures //Nature nanotechnology. – 2007. – T. 2. – №. 12. – C. 770-774.
128. Gittleman J. I., Sichel E. K., Lehmann H. W., Widmer R. Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion //Applied Physics Letters. – 1979. – T. 35. – №. 10. – C. 742-744.
129. Jansen H., de Boer M., Legtenberg R., Elwenspoek M. The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control //Journal of Micromechanics and Microengineering. – 1995. – T. 5. – №. 2. – C. 115-120.

130. Hsu C. H., Lo H. C., Chen C. F., Wu C. T., Hwang J. S., Das D., Tsai J., Chen L. C., Chen K. H. Generally applicable self-masked dry etching technique for nanotip array fabrication //Nano letters. – 2004. – T. 4. – №. 3. – C. 471-475.
131. Palik E. D. (ed.). Handbook of optical constants of solids. – Academic press, 1998. – T. 3.
132. Bontempi N., Chong K. E., Orton H. W., Staude I., Choi D. Y., Alessandri I., Kivshar Y. S., Neshev D. N. Highly sensitive biosensors based on all-dielectric nanoresonators //Nanoscale. – 2017. – T. 9. – №. 15. – C. 4972-4980.
133. Krasnok A., Caldarola M., Bonod N., Alu A. Spectroscopy and biosensing with optically resonant dielectric nanostructures //Advanced Optical Materials. – 2018. – T. 6. – №. 5. – C. 1701094.
134. Xu P., Kang L., Mack N. H., Schanze K. S., Han X., Wang H. L. Mechanistic understanding of surface plasmon assisted catalysis on a single particle: cyclic redox of 4-aminothiophenol //Scientific reports. – 2013. – T. 3. – №. 1. – C. 1-6.
135. Huang Y. F., Zhang M., Zhao L. B., Feng J. M., Wu D. Y., Ren B., Tian Zh. Q. Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances //Angewandte Chemie. – 2014. – T. 126. – №. 9. – C. 2385-2389.
136. Born M., Wolf E. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. – Elsevier, 2013.
137. Osawa M., Matsuda N., Yoshii K., Uchida I. Charge transfer resonance Raman process in surface-enhanced Raman scattering from p-aminothiophenol adsorbed on silver: Herzberg-Teller contribution //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – T. 98. – №. 48. – C. 12702-12707.
138. Cao L., Diao P., Tong L., Zhu T., Liu Z. Surface-Enhanced Raman Scattering of p-Aminothiophenol on a Au (core)/Cu (shell) Nanoparticle Assembly //ChemPhysChem. – 2005. – T. 6. – №. 5. – C. 913-918.

139. Wu S., Wang J., Song P., Xia L. New insight into the synthesis of aromatic azo compounds assisted by surface plasmon resonance //Plasmonics. – 2017. – T. 12. – №. 3. – C. 611-620.
140. Zhang Z., Merk V., Hermanns A., Unger W. E. S., Kneipp J. Role of metal cations in plasmon-catalyzed oxidation: a case study of p-aminothiophenol dimerization //ACS Catalysis. – 2017. – T. 7. – №. 11. – C. 7803-7809.
141. Xu J. F., Luo S. Y., Liu G. K. Different behaviors in the transformation of PATP adsorbed on Ag or Au nanoparticles investigated by surface-enhanced Raman spectroscopy—A study of the effects from laser energy and annealing //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – T. 143. – C. 35-39.
142. Juodkazytė J., Sebekas B., Savickaja I., Jagminas A., Jasulaitiene V., Selskis A., Kovger J., Mack P. Study on copper oxide stability in photoelectrochemical cell composed of nanostructured TiO₂ and Cu_xO electrodes //Electrochimica Acta. – 2014. – T. 137. – C. 363-371.
143. Schmidt M. S., Hübner J., Boisen A. Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy //Advanced Materials. – 2012. – T. 24. – №. 10. – C. OP11-OP18.
144. Gervinskas G., Seniutinas G., Hartley J. S., Kandasamy S., Stoddart P. R., Fahim N. F., Juodkasis S. Surface-enhanced Raman scattering sensing on black silicon //Annalen der Physik. – 2013. – T. 525. – №. 12. – C. 907-914.
145. Balčytis A., Ryu M., Seniutinas G., Juodkazyte J., Cowie B. C. C., Stoddart P. R., Morikawa J., Juodkasis S. Black-CuO: Surface-enhanced Raman scattering and infrared properties //Nanoscale. – 2015. – T. 7. – №. 43. – C. 18299-18304.
146. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold //Discussions of the Faraday Society. – 1951. – T. 11. – C. 55-75.

147. Zasadzinski J. A., Viswanathan R., Madsen L., Garnaes J., Schwartz D. K. Langmuir-blodgett films //Science. – 1994. – T. 263. – №. 5154. – C. 1726-1733.
148. Nakahama K., Kawaguchi H., Fujimoto K. A novel preparation of nonsymmetrical microspheres using the Langmuir– Blodgett technique //Langmuir. – 2000. – T. 16. – №. 21. – C. 7882-7886.
149. Kuchmizhak A., Vitrik O., Kulchin Y., Storozhenko D., Mayor A., Mirochnik A., Makarov S., Milichko V., Kudryashov S., Zhakhovsky V., Inogamov N. Laser printing of resonant plasmonic nanovoids //Nanoscale. – 2016. – T. 8. – №. 24. – C. 12352-12361.
150. Zograf G. P., Yu Y. F., Baryshnikova K. V., Kuznetsov A. I., Makarov S. V. Local crystallization of a resonant amorphous silicon nanoparticle for the implementation of optical nanothermometry //JETP Letters. – 2018. – T. 107. – №. 11. – C. 699-704.
151. Danielson D. T., Sparacin D. K., Michel J., Kimerling L. C. Surface-energy-driven dewetting theory of silicon-on-insulator agglomeration //Journal of applied physics. – 2006. – T. 100. – №. 8. – C. 083507.
152. Leroy F., Cheynis F., Almadori Y., Curiotto S., Trautmann M., Barbe J. C., Muller P. How to control solid state dewetting: A short review //Surface Science Reports. – 2016. – T. 71. – №. 2. – C. 391-409.
153. Ye J., Thompson C. V. Templated Solid-State Dewetting to Controllably Produce Complex Patterns //Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 13. – C. 1567-1571.
154. Thompson C. V. Solid-state dewetting of thin films //Annual Review of Materials Research. – 2012. – T. 42. – C. 399-434.
155. Bussmann E., Cheynis F., Leroy F., Muller P., Pierre-Louis O. Dynamics of solid thin-film dewetting in the silicon-on-insulator system //New Journal of Physics. – 2011. – T. 13. – №. 4. – C. 043017.
156. Aouassa M., Berbezier I., Favre L., Ronda A., Bollani M., Sordan R., Delobbe A., Sudraud P. Design of free patterns of nanocrystals with ad hoc features via

- templated dewetting //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 101. – №. 1. – C. 013117.
157. Ye J., Zuev D., Makarov S. Dewetting mechanisms and their exploitation for the large-scale fabrication of advanced nanophotonic systems //International Materials Reviews. – 2019. – T. 64. – №. 8. – C. 439-477.
158. Karmous A., Cuenat A., Ronda A., Berbezier I., Atha S., Hull R. Ge dot organization on Si substrates patterned by focused ion beam //Applied physics letters. – 2004. – T. 85. – №. 26. – C. 6401-6403.
159. Abbarchi M., Naffouti M., Vial B., Benkouider A., Lermusiaux L., Favre L., Ronda A., Bidault S., Berbezier I., Bonod N. Wafer scale formation of monocrystalline silicon-based mie resonators via silicon-on-insulator dewetting //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 11. – C. 11181-11190.
160. Naffouti M., Backofen R., Salvalaglio M., Bottein T., Lodari M., Voigt A., David T., Benkouider A., Fraj I., Favre L., Ronda A., Berbezier I., Grosso D., Abbarchi M., Bollani M. Complex dewetting scenarios of ultrathin silicon films for large-scale nanoarchitectures //Science advances. – 2017. – T. 3. – №. 11. – C. eaao1472.
161. Naffouti M., David T., Benkouider A., Favre L., Cabie M., Ronda A., Berbezier I., Abbarchi M. Fabrication of core-shell nanostructures via silicon on insulator dewetting and germanium condensation: towards a strain tuning method for SiGe-based heterostructures in a three-dimensional geometry //Nanotechnology. – 2016. – T. 27. – №. 30. – C. 305602.
162. Tezuka T., Sugiyama N., Mizuno T., Takagi S. I. Ultrathin body SiGe-on-insulator pMOSFETs with high-mobility SiGe surface channels //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2003. – T. 50. – №. 5. – C. 1328-1333.
163. Yee Y. C., Subramanian V., Kedzierski J., Xuan P., King T. J., Bokor J., Hu C. Nanoscale ultra-thin-body silicon-on-insulator P-MOSFET with a SiGe/Si

- heterostructure channel //IEEE Electron device letters. – 2000. – T. 21. – №. 4. – C. 161-163.
164. Cheng Z. Y., Currie M. T., Leitz C. W., Taraschi G., Fitzgerald E. A., Hoyt J. L., Antoniadis D. A. Electron mobility enhancement in strained-Si n-MOSFETs fabricated on SiGe-on-insulator (SGOI) substrates //IEEE Electron Device Letters. – 2001. – T. 22. – №. 7. – C. 321-323.
165. Naffouti M., David T., Benkouider A., Favre L., Delobbe A., Ronda A., Berbezier I., Abbarchi M. Templated solid-state dewetting of thin silicon films //Small. – 2016. – T. 12. – №. 44. – C. 6115-6123.
166. Kaplan W. D., Chatain D., Wynblatt P., Carter W. C. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting //Journal of Materials Science. – 2013. – T. 48. – №. 17. – C. 5681-5717.
167. Alonso M. I., Winer K. Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys //Physical Review B. – 1989. – T. 39. – №. 14. – C. 10056-10062.
168. Jellison Jr G. E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry //Optical Materials. – 1992. – T. 1. – №. 3. – C. 151-160.
169. Green M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2008. – T. 92. – №. 11. – C. 1305-1310.
170. Gao L., Lemarchand F., Lequime M. Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering //Optics express. – 2012. – T. 20. – №. 14. – C. 15734-15751.
171. Johnson E. R., Christian S. M. Some properties of germanium-silicon alloys //Physical Review. – 1954. – T. 95. – №. 2. – C. 560-561.
172. Aouassa M., Mitsai E., Syubaev S., Pavlov D., Zhizhchenko A., Jadli I., Hassayoun L., Zograf G., Makarov S., Kuchmizhak A. Temperature-feedback

- direct laser reshaping of silicon nanostructures //Applied Physics Letters. – 2017. – T. 111. – №. 24. – C. 243103.
173. Ye J., Hutchison J. A., Uji-i H., Hofkens J., Lagae L., Maes G., Borghs G., Van Dorpe P. Excitation wavelength dependent surface enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol on gold nanorings //Nanoscale. – 2012. – T. 4. – №. 5. – C. 1606-1611.
174. Mitsai E., Kuchmizhak A., Pustovalov E., Sergeev A., Mironenko A., Bratskaya S., Linklater D. P., Balcytis A., Ivanova E., Juodkazis S. Chemically non-perturbing SERS detection of a catalytic reaction with black silicon //Nanoscale. – 2018. – T. 10. – №. 20. – C. 9780-9787.
175. Mitsai E., Naffouti M., David T., Abbarchi M., Hassayoun L., Storozhenko D., Mironenko A., Bratskaya S., Juodkazis S., Makarov S., Kuchmizhak A. Si_{1-x}Ge_x nanoantennas with a tailored Raman response and light-to-heat conversion for advanced sensing applications //Nanoscale. – 2019. – T. 11. – №. 24. – C. 11634-11641.
176. Mitsai E.V., Syubaev S.A., Kuchmizhak A.A. Fabrication of porous nanostructures for Raman signal amplification //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – T. 951. – №. 1. – C. 012024.
177. Mitsai E., Kuchmizhak A. Non-Invasive Temperature-Feedback SERS with All-Dielectric Resonant Nanostructures //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2018. – T. 386. – C. 196-200.
178. Mironenko A., Tutov M., Sergeev A., Mitsai E., Ustinov A., Zhizhchenko A., Linklater D., Bratskaya S., Juodkazis S., Kuchmizhak A. Ultratrace Nitroaromatic Vapor Detection via Surface-Enhanced Fluorescence on Carbazole-Terminated Black Silicon //ACS sensors. – 2019. – T. 4. – №. 11. – C. 2879-2884.