

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.958; 535.8

**РЕАЛИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА ГИГАНТСКОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
В КРЕМНИЕВОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЕ
С РЕЗОНАНСОМ ФАНО**

Н. Н. Мельник¹, Е. В. Переведенцева¹, В. В. Трегулов², Г. Н. Скопцова²,
Ю. Н. Горбунова², Д. С. Косцов¹

Представлен способ получения активных SERS подложек с коэффициентом усиления $\sim 10^4$. Показано, что подложки с более выраженным резонансом Фано в кремниевой пористой структуре, полученной путём термической диффузии бора, обладают большим коэффициентом усиления.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, резонанс Фано, гигантское комбинационное рассеяние света (ГКРС), пористый кремний, металл-стимулированное травление, диффузия.

Введение. Использование физического явления гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) позволяет существенно повысить чувствительность оптических методов молекулярной спектроскопии при возможности неразрушающего исследования изучаемых объектов. Это, в частности, актуально для исследования сложных органических соединений при крайне низких их концентрациях, а также для детектирования и изучения различных микробиологических объектов [1]. Основным и наиболее изученным механизмом ГКРС считают повышение напряженности электрического поля на поверхности наноразмерных частиц благородных металлов (серебро, золото) [1, 2]. Увеличение напряженности электрического поля на поверхности таких наночастиц, контактирующих с исследуемым объектом, при возбуждении оптическим излучением локализованного плазмонного резонанса способствует росту интенсивности комбинационного рассеяния света (КРС) до 10 порядков величины [2, 3].

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

² Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина, 390000 Россия, Рязань, ул. Свободы, 46.

В связи с актуальностью ГКРС возникает задача создания активных сред (подложек) с высоким коэффициентом усиления интенсивности сигнала КРС исследуемых химических соединений и микроорганизмов.

В работах [4, 5] показано, что резонанс Фано в материале активной подложки позволяет существенно усилить интенсивность КРС исследуемого вещества. Резонанс Фано – тип резонанса с асимметричным профилем, возникающий при интерференции между широким континуальным состоянием и узким дискретным состоянием [4]. Получить высокое усиление КРС позволяет применение в качестве активной среды плазмонных олигомеров с резонансом Фано, представляющих собой кластеры металлических наночастиц золота или серебра с управляемой морфологией [4, 5]. Подбирая материал наночастиц, их форму, размер, расстояние между ними в составе плазмонного олигомера, можно управлять формой спектральной линии резонанса Фано, и как следствие – коэффициентом усиления КРС [4].

Согласно [4] резонанс Фано приводит к значительному усилению эффекта ближнего поля, что способствует повышению степени локализации так называемых “горячих точек”, ответственных за эффект ГКРС. В результате резонанс Фано может способствовать усилению интенсивности КРС [4].

В то же время следует отметить, что для создания активной среды ГКРС в [4] использовалась электронно-лучевая литография, что является достаточно дорогой технологией. В работе [5] для получения плазмонного олигомера с резонансом Фано на основе серебряных наночастиц используется более простой химический метод, однако требуется дополнительная операция переноса олигомера на твердотельную подложку с целью создания активной среды ГКРС.

Возможность наблюдать резонанс Фано в неплазмонных, в частности, полупроводниковых структурах обсуждается теоретически [6] и продемонстрирована экспериментально для монокристаллического кремния [7] и пленок пористого кремния (por-Si), сильно легированных бором [8]. Причем в легированных бором пористых пленках резонанс Фано проявляется сильнее, чем в монокристаллическом кремнии [9, 10]. Технология формирования плёнок пористого кремния не требует применения дорогостоящих оборудования и химических реактивов. Легирование бором пористой пленки осуществляется методом термической диффузии в электрической печи с использованием в качестве диффузанта спиртового раствора борной кислоты [9, 10], что также не является дорогостоящей технологической процедурой.

По нашим сведениям, в литературе не сообщается о применении полупроводниковых структур на основе пленок por-Si с резонансом Фано в качестве активных подложек для ГКРС. Однако по аналогии с плазмонными структурами мы предполагаем, что полупроводниковая структура, в которой реализован резонанс Фано, может быть использована для создания активных подложек для ГКРС.

Целью данной работы является исследование возможности применения полупроводниковой структуры Si с пленкой por-Si, в которой реализован резонанс Фано, в качестве основы активной подложки для ГКРС.

Экспериментальные образцы и методика исследования. Для изготовления исследуемых образцов (активных подложек) использовались монокристаллические кремниевые пластины марки КЭФ-4.5 *n*-типа (Si-n) проводимости, с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Были изготовлены три варианта активных подложек: Ag/Si-n (№1), Ag/por-Si/Si-n (№2), Ag/por-Si/Si-n с резонансом Фано (№3).

Структура Ag/Si-n (№1) представляет собой островковую пленку, состоящую из обособленных наночастиц Ag, на подложке Si-n. Пленка наносилась на подложку Si-n химическим способом из раствора состава: Ag_2SO_4 (0.01 M): HF (46% по массе): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.1:0.3 в течение 20 с.

При изготовлении структуры Ag/por-Si/Si-n (№2) пленка por-Si формировалась на поверхности подложки Si-n методом двухэтапного металл-стимулированного травления. На первом этапе на подложку *n*-Si наносился слой наночастиц Ag способом, примененным при изготовлении Ag/Si-n. На втором этапе пластина помещалась в раствор H_2O_2 (1.24 M): HF (46%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) с соотношением компонентов 1:0.5:0.25 и выдерживалась 30 мин, в результате чего формировалась пористая пленка. Здесь частицы серебра являются катализатором окисления кремния для формирования пор. Удаление серебра из пор проводилось отмывкой пластины в HNO_3 в течение 15 мин. Последующее формирование пленки наночастиц Ag на поверхности por-Si проводилось способом, примененным при изготовлении структуры №1. Между технологическими операциями пластина отмывалась в дистиллированной воде для удаления следов химических реактивов.

При изготовлении структуры Ag/por-Si/Si-n (№3) с резонансом Фано использовался способ, описанный в [9, 10]. Сначала методом металл-стимулированного травления, описанным выше, формировалась структура por-Si/Si-n. Затем в пленку por-Si проводилась диффузия бора в электрической печи при температуре 1100 °C в течение 10

минут. В результате на поверхности пленки por-Si формировался слой p -типа проводимости с высокой концентрацией акцепторной примеси (порядка 10^{20} см^{-3}). После проведения диффузии образец отмывался в HF (46%) в течение 15 минут для удаления слоя боросиликатного стекла, образовавшегося при нагреве. Далее на поверхность por-Si осаждалась пленка наночастиц серебра способом, описанным выше.

Частицы Ag , осажденные на поверхность активных подложек (образцы №1 – №3) обеспечивают усиление интенсивности КРС изучаемых химических соединений [1–3].

Спектры КРС измерялись с помощью спектрометра *inVia* (Renishaw, Великобритания). Возбуждение КРС осуществлялось твердотельным лазером на длине волны 785 нм с мощностью на образце около 2.6 мВт. Возбуждение и регистрация спектров КРС осуществлялись в стандартной геометрии на отражение, использовался объектив *NPlan 50/0.50* (Leica, ФРГ).

С целью количественной оценки характеристик резонанса Фано проводилось моделирование спектральной КРС линии первого порядка кремния способом, предложенным в [11].

Для наблюдения ГКРС как тестовый объект использовался краситель метиленовый синий (МС). На изготовленные структуры, а также на поверхность пластины Si-n наносились капли водного раствора МС в концентрации 10^{-5} – 10^{-6} М и высушивались на воздухе. Мощность возбуждающего лазера на поверхности образцов составляла $6.6 \cdot 10^{-3}$ – 0.44 мВт. Коэффициент усиления G при ГКРС оценивается по отношению интенсивностей выбранных пиков при ГКРС ($I_{\text{ГКРС}}$) и для контрольного спектра КРС ($I_{\text{контр}}$):

$$G = (I_{\text{ГКРС}}/N_{\text{ГКРС}})/(I_{\text{контр}}/N_{\text{контр}}),$$

где N – количество молекул МС, вносящих свой вклад в сигнал КРС [12]. Контрольные спектры КРС измерялись для образцов, нанесенных на Si-n таким же образом, как описано выше. Но поскольку при использованных для наблюдения ГКРС мощностях лазера не удавалось измерить спектр МС на Si-n , мощность лазера в фокусе была повышена до 2.6 мВт. Соотношение мощности лазера при наблюдении ГКРС к мощности при измерении контрольных спектров составляло k ; и с учетом того, что пленка МС наносилась одинаковым образом на контрольный и исследуемые образцы, фактор усиления при ГКРС оценивали как

$$G = k \times I_{\text{ГКРС}}/I_{\text{контр}}. \quad (1)$$

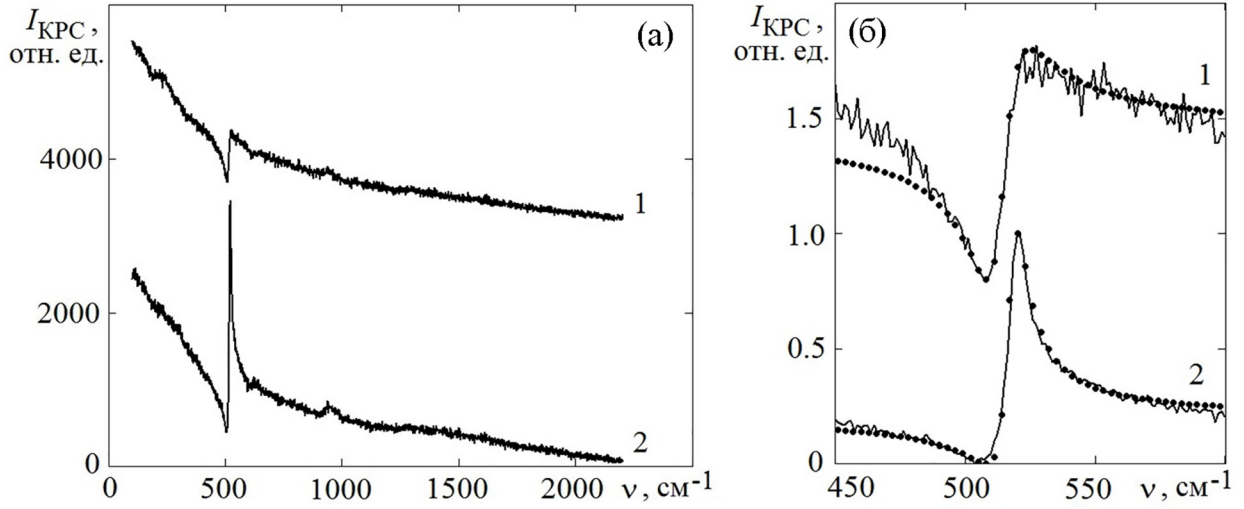


Рис. 1: Спектры КРС областей 1 и 2 структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором (№3), отличающиеся различными значениями параметра Фано: (а) в диапазоне 100–2200 см^{-1} ; (б) вблизи линии первого порядка кремния. Символом (•) показан результат моделирования данной спектральной линии по формулам (2) и (3).

Результаты эксперимента и их обсуждение. Спектры КРС структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором, представлены на рис. 1(а). Спектральная линия КРС первого порядка кремния, находящаяся вблизи частоты 521 см^{-1} , заметно деформирована, что характерно для резонанса Фано [7–10]. Также важно отметить, что на фронтальной поверхности образца обнаруживаются области с разными характеристиками резонанса Фано (рис. 1(а) представляет характерные спектры областей 1 и 2). Данная ситуация может быть объяснена неравномерным распределением диффузанта по поверхности пленки por-Si.

С целью количественной оценки характеристик резонанса Фано проводилось моделирование спектральной линии первого порядка кремния вблизи частоты 521 см^{-1} для областей 1 и 2 структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором, по формуле:

$$I(\nu) = \frac{1}{(q^2 + 1)} \frac{(q + \Omega)^2}{(1 + \Omega^2)}, \quad (2)$$

где q – параметр Фано (безразмерная величина), Ω – безразмерная частота:

$$\Omega = (\nu - \nu_0)/\Gamma, \quad (3)$$

ν – текущее значение частоты, ν_0 , Γ – положение и ширина спектральной линии резонанса Фано, соответственно, [11]. Величины параметров резонанса Фано для областей

1 и 2 образца Ag/por-Si/Si-n с резонансом Фано представлены в табл. 1. На рис. 1(б) представлены фрагменты экспериментальных спектров КРС областей 1 и 2 вблизи линии первого порядка кремния и показан результат моделирования данной спектральной линии по формулам (2) и (3).

Резонанс Фано проявляется сильнее, если величина ν_0 более значительно смещена в низкочастотную сторону относительно положения спектральной линии КРС первого порядка Si (520.6 см^{-1}), величина Γ имеет большее значение, а величина q стремится к 0. Таким образом, для структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором, в области 1 резонанс Фано проявляется более сильно, чем в области 2.

Т а б л и ц а 1

Величины параметров резонанса Фано для областей 1 и 2
структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором

Область	Параметры резонанса Фано		
	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$\Gamma, \text{см}^{-1}$	$q, \text{отн. ед.}$
1	514	8.0	0.75
2	517.5	4.8	2.0

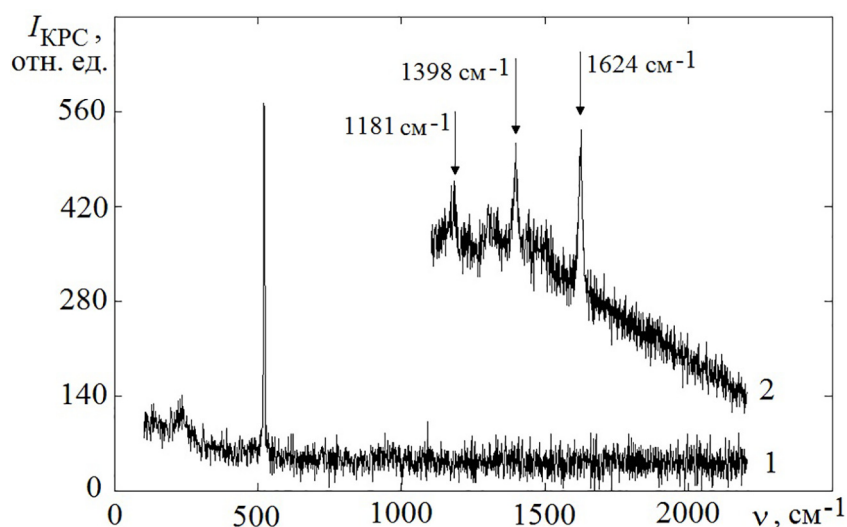


Рис. 2: Спектры КРС структуры Ag/Si-n: 1 – спектр в области без МС, 2 – спектр в области с нанесенным МС, стрелками показаны спектральные линии, характерные для МС [12]. Мощность $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ мВт}$.

Эффективность ГКРС исследуемых активных подложек оценивалась с использованием спектра КРС красителя МС. На рис. 2 представлены спектры КРС, измеренные

в двух различных областях структуры Ag/Si-n: на поверхность области 2 был нанесен раствор МС, область 1 не содержала МС.

На спектрах КРС, измеренных в области 1, линия около 521 см^{-1} обусловлена колебанием кристаллической решетки кремния. Спектральная линия 233 см^{-1} характерна для структур, содержащих пленки Ag, и соответствует колебательной моде химической связи Ag–O [13]. При нанесении МС на поверхность Ag/Si-n наблюдаются характерные линии спектра МС при 1624 см^{-1} , 1398 см^{-1} и 1181 см^{-1} , принадлежащие модам $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-C})_{\text{ring}}$ и $\alpha(\text{C-H})$, соответственно, [12]. Для оценки коэффициента усиления использовали пики при 1624 и 1398 см^{-1} . Для разных пиков коэффициент мог различаться. При использовании для оценки коэффициента усиления в качестве контроля МС, нанесенного на Si-n, при той же мощности возбуждения спектр МС не наблюдался. Поэтому мощность повышали до 2.6 мВт , что позволяло получить контрольный спектр МС без эффекта ГКРС, и оценивали коэффициент усиления по формуле (1). Для структуры Ag/Si-n он составил около $2 \cdot 10^3$. Использование наночастиц серебра на поверхности исходной кремниевой пластины уже способствует некоторому увеличению интенсивности КРС, тогда как оказалось, что для Ag/por-Si/Si-n без резонанса Фано заметного усиления не наблюдается (не показано).

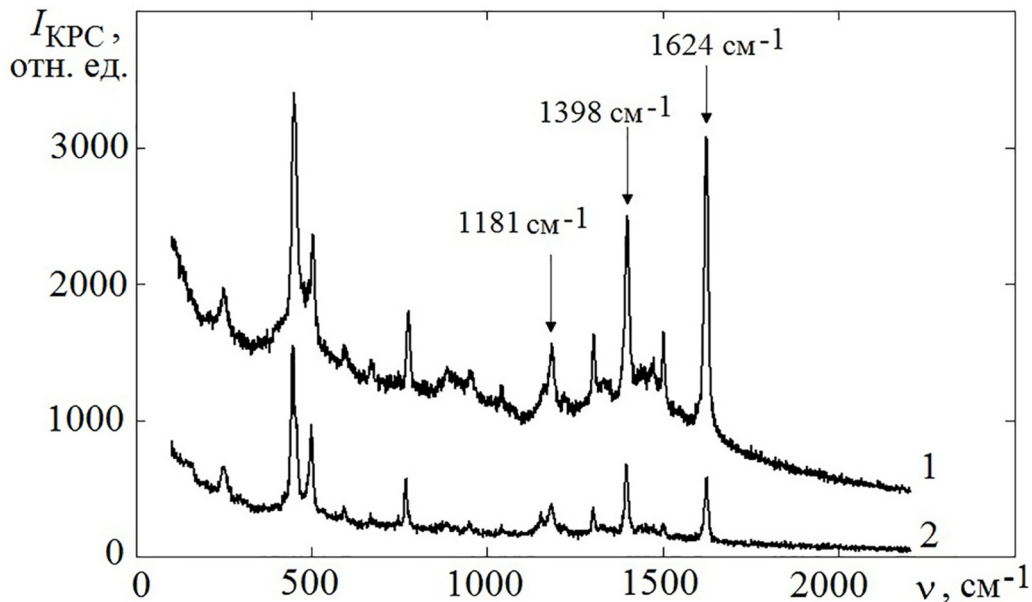


Рис. 3: Спектры КРС структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором, с нанесенным МС для областей 1 и 2 с различным характером проявления резонанса Фано (см. табл. 1), мощность $6.6 \cdot 10^{-3}\text{ мВт}$.

На рис. 3 представлены спектры МС, нанесенного в областях 1 и 2, анализируемых выше (рис. 1(б), табл. 1), и спектры структуры Ag/por-Si/Si-n с пленкой por-Si, легированной бором.

Отметим, что пленка МС наносилась одинаковым образом на Si-n и на Ag/por-Si/Si-n. С учетом того, что при ГКРС измеряется сигнал от молекул, непосредственно контактирующих с ГКРС-активной подложкой, а при спектроскопии КРС – от всей толщины пленки, количество молекул $N_{\text{ГКС}} \leq N_{\text{контр}}$, и можно говорить, что фактор усиления не меньше, чем G .

Наблюдается значительное усиление спектра МС. Для области 1 с более выраженным резонансом Фано ($q = 0.75$) максимальный коэффициент усиления, оцененный по формуле (1), составляет более $2 \cdot 10^4$, тогда как для области с $q = 2$ он достигает $9 \cdot 10^3$. Таким образом, снижение параметра Фано q способствует усилению эффекта ГКРС.

Следует отметить, что коэффициент усиления ГКРС не достигает экстремальных величин, демонстрируемых в современных работах [3]. В тоже время однако цель данной работы достигнута – продемонстрирована принципиальная возможность использования резонанса Фано для увеличения коэффициента усиления ГКРС по сравнению с аналогичными структурами без резонанса Фано. Показана связь коэффициента усиления с параметрами резонанса Фано. Предполагаются дальнейшие исследования по поиску оптимальных параметров таких структур, оптимизации процессов их производства, а также исследование механизмов данного явления.

Заключение. Впервые продемонстрирована возможность применения полупроводниковой структуры с пленкой por-Si, обладающей резонансом Фано, для разработки активной подложки для наблюдения ГКРС. Показано, что полупроводниковая структура Ag/por-Si/Si-n с резонансом Фано обеспечивает большее усиление интенсивности сигнала КРС по сравнению с полупроводниковыми структурами Ag/Si-n и Ag/por-Si/Si-n без резонанса Фано. Показано также, что в структуре Ag/por-Si/Si-n с резонансом Фано усиление зависит от параметров, характеризующих резонанс Фано.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. Zong, M. Xu, L.-J. Xu, et al., Chem. Rev. **118**(10), 4946 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00668>.
- [2] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, et al., Materials Today **15**(1-2), 16 (2012).
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70017-2).

- [3] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, et al., Biosensors (Basel) **9**(2), 57 (2019). DOI: 10.3390/bios9020057.
- [4] A. Dutta, K. Alam, T. Nuutinen, et al., Optics Express **27**(21), 30031 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.030031>.
- [5] Z. Wang, H. Sha, K. Yang, et al., Opt. Laser Technol. **157**, 108771 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108771>.
- [6] D. R. Abujetas, M. A. G. Mandujano, E. R. Méndez, et al., ACS Photonics **4**(7), 1814 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00395>.
- [7] B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, et al., J. Raman Spectroscopy **41**(12), 1759 (2010). <https://doi.org/10.1002/jrs.2614>.
- [8] А. В. Павликов, О. В. Рахимова, П. К. Кашкаров, Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия, № 2, 77 (2018). <https://doi.org/10.3103/S0027134918020121>.
- [9] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(2), 24 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1068335623020057>.
- [10] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(7), 40 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623070096.
- [11] М. В. Рыбин, И. С. Синев, К. Б. Самусев, М. Ф. Лимонов, Физика твердого тела **56**(3), 560 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063783414030263>.
- [12] G.-N. Xiao, S.-Q. Man, Chem. Phys. Lett. **447**(4-6), 305 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.045>.
- [13] A. R. Ansari, M. Imran, I. S. Yahia, et al., Int. J. Surf. Sci. Eng. **12**(1), 1 (2018). <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2018.090051>.

Поступила в редакцию 27 сентября 2024 г.

После доработки 30 ноября 2024 г.

Принята к публикации 3 декабря 2024 г.