Упорядоченные структуры серебра на кремнии: от „наноцветов“ к “эндотаксиальным“ наночастицам

© Е.С. Федорова[1,2], Д.П. Марков[1], К.В. Пригода[1], В.О. Большаков[1], Н.С. Солодовченко[1], А.А. Ермина[1], Ю.А. Жарова[1,¶]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: piliouguina@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2026 г.
В окончательной редакции 4 июня 2026 г.
Принята к публикации 4 июня 2026 г.

Созданы упорядоченные серебряные наноструктуры на подложке монокристаллического кремния методом литографически контролируемого гальванического вытеснения. Исходная морфология в виде серебряных „наноцветов“ была получена объединением высокотехнологичного метода электронной литографии и реакции гальванического вытеснения из раствора $AgNO_3$:HF. Последующая высокотемпературная обработка приводит к трансформации серебряных „наноцветов“ в эндотаксиальные (внедренные в приповерхностный слой монокристаллической кремниевой подложки) серебряные наночастицы пирамидальной формы.

Ключевые слова: литографически контролируемое гальваническое вытеснение, упорядоченные наноструктуры, Ag „наноцветы“, „эндотаксиальные“ наночастицы Ag.

DOI: 10.61011/FTP.2026.03.63582.9360

1. Введение

Возбуждение локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) в металлических наноструктурах приводит к тому, что вблизи поверхности металлической наночастицы (НЧ) на резонансной частоте возникают выраженные эффекты поглощения и рассеяния, а также формируются особые физико-химические свойства, обеспечивающие уникальный характер оптического отклика НЧ [1–3]. Актуальность исследований ЛПР определяется не только фундаментальным изучением механизмов самого эффекта, но и широким спектром передовых приложений, включающих медицину [4], сенсорику (биологические, химические и оптические сенсоры) [5–10], энергетику (фототермические, фотовольтаические и фотокаталитические системы) [11–14], нелинейную оптику [15–18] и информационные технологии [19,20]. Кроме того, возбуждение ЛПР приводит к существенному локальному усилению электрического поля, что обеспечивает увеличение интенсивности сигналов комбинационного рассеяния света и флуоресценции [21–26]. Спектральные и амплитудные характеристики ЛПР определяются электронными свойствами материала НЧ, ее размерами и геометрией, а также параметрами окружающей среды [27–31].

Свойствами металлических НЧ можно управлять за счет контроля их формы, размера и степени кристалличности. На сегодняшний день исследованы оптические свойства и предложены практические применения множества разупорядоченных наноструктур Ag различной формы, включая наностолбики [32–34], полусферы [35], тороидальные структуры („бублики“) [32], дендриты [23], „наноцветы“ [36–39]. Но особый интерес представляет организация НЧ в периодические массивы, поскольку такой подход обеспечивает воспроизводимость и управляемость оптического отклика, а также позволяет реализовать коллективные решеточные резонансы с высокой добротностью. Вместе с тем широко используемый в индустрии метод фотолитографии, основанный на использовании фотошаблонов для формирования рисунков, ограничен низким разрешением из-за дифракционного предела ($\sim \lambda/2$, где λ — длина волны). Следовательно, создание упорядоченных массивов НЧ методом фотолитографии представляет собой технологически сложную задачу. К настоящему времени предложен ряд альтернативных методов для создания металлических наноструктур на подложке, включая самоорганизующуюся коллоидную литографию, наноимпринтную литографию, литографию с применением шаблонов из анодного оксида алюминия, а также электронно-лучевую литографию [40–42]. Перспективный метод нанотехнологии должен сочетать возможность тонкой настройки размеров и формы наноструктур с высокими производительностью и разрешением, а также низкой стоимостью процесса.

В данной работе представлен метод создания упорядоченных Ag-структур в виде „наноцветов“ методом литографически контролируемого гальванического вытеснения (ЛКГВ). Разработанный подход объединяет: (i) электронно-лучевую литографию, задающую топологию структуры (подход „сверху-вниз“ (англ. top-down)), и (ii) реакцию гальванического вытеснения, обеспечивающую рост металлической наноструктуры (подход „снизу-вверх“ (англ. bottom-up)). Сочетание подходов

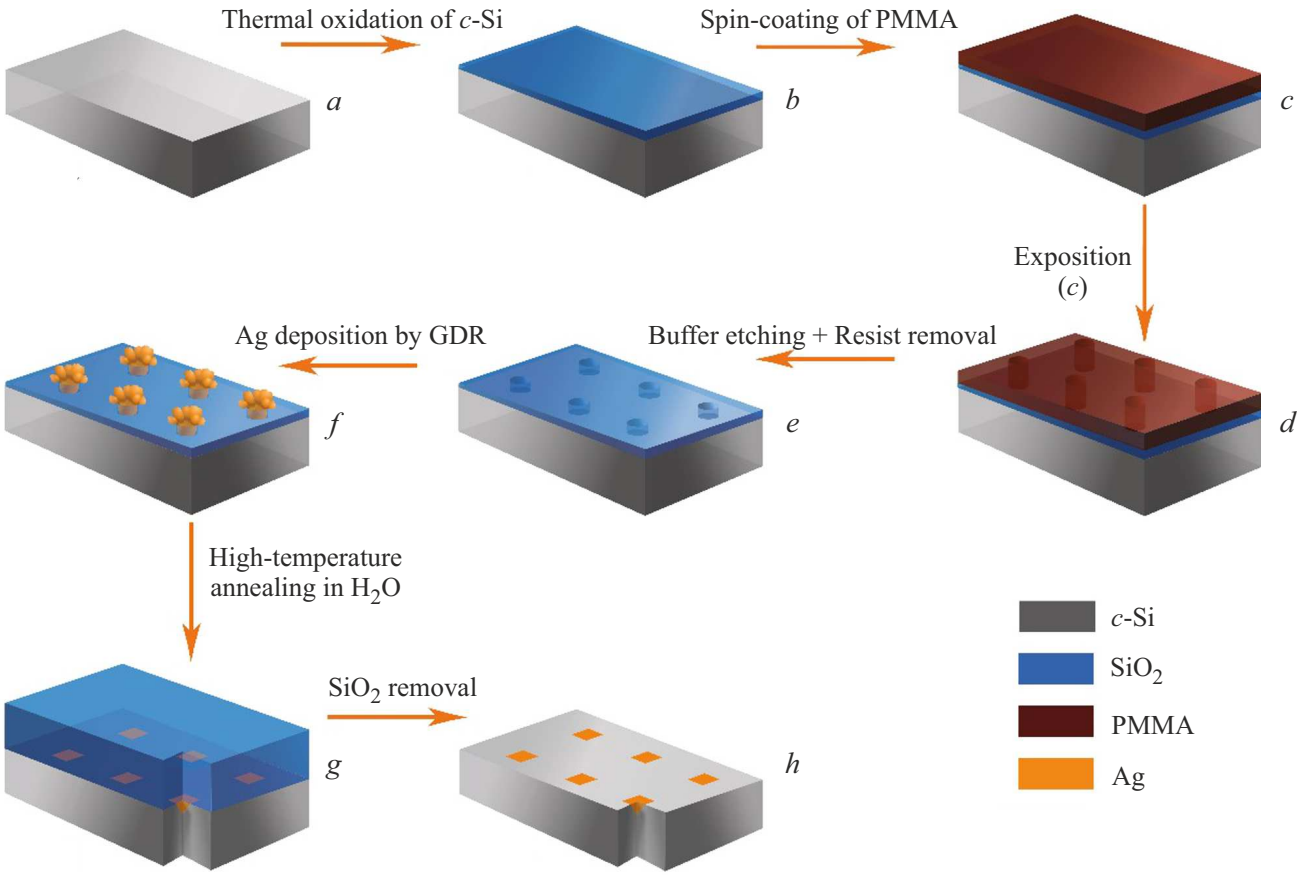


Рис. 1. Схема последовательности технологических этапов создания упорядоченных структур „наноцветов“ Ag и эндотаксиальных AgНЧ.

„сверху вниз“ и „снизу вверх“ активно исследуется для различных применений, поэтому в этом смысле принцип сочетания двух методов не является новым. Однако предложенный в работе подход позволяет снизить затраты при создании упорядоченных наноструктур за счет отсутствия использования дорогих методов вакуумного напыления металла. Разработанный метод открывает новые возможности для формирования воспроизводимых наноструктур с заданной топологией и формой.

Дополнительная термообработка, проведенная в рамках настоящей работы, позволила впервые получить упорядоченные эндотаксиальные AgНЧ, т. е. внедренные в монокристаллический кремний (c-Si) с кристаллографической ориентацией (100), в форме четырехгранной пирамиды. Эндотаксиальный рост означает образование новой фазы с сохранением ее состава (в нашем случае AgНЧ) внутри объема исходной структуры (c-Si). Важным свойством эндотаксиальных структур является строгая зависимость кристаллографической ориентации новообразовавшейся фазы по отношению к кристаллографической ориентации исходной фазы. В отличие от эпитаксиальных структур, где рост одной фазы происходит на кристаллической поверхности другой фазы, эндотаксиальные частицы образуются в объеме структуры, что обеспечивает их изоляцию и стабильность [43–46].

2. Создание упорядоченных структур

Для создания структур был разработан метод ЛКГВ, который состоит из четырех этапов: (1) термическое окисление c-Si пластин; (2) электронно-лучевая литография; (3) буферное травление (БТ) слоя SiO_2 с последующим удалением резиста; (4) осаждение Ag методом гальванического вытеснения (ГВ) из раствора. Исходными подложками служили пластины монокристаллического кремния (c-Si) p-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 1-10\,\text{Ом}\cdot\text{см}$ и кристаллографической ориентацией (100). На рис. 1 представлена последовательность технологических этапов.

Перед процессом термического окисления c-Si пластины подвергались стандартной химической отмывке, согласно модифицированному протоколу RCA [47], который включает следующие этапы: (1) обработка в парах ацетона; (2) кипячение в водном растворе на основе перекиси водорода и аммиака; (3) погружение в водный раствор плавиковой кислоты (HF) при комнатной температуре для удаления SiO_2, образовавшегося на предыду-

щем этапе; (4) кипячение в водном растворе на основе соляной кислоты и перекиси водорода; (5) повторное погружение в водный раствор HF. После каждого химического этапа пластины тщательно промывались в проточной деионизованной воде (рис. 1, *a*).

Для формирования слоя SiO_2 проводилась термическая обработка чистых *c*-Si пластин в атмосфере сухого кислорода при температуре 1100 °C в течение 30 мин (рис. 1, *b*). Толщина слоя SiO_2, определенная методом спектральной эллипсометрии, составила ~ 80 нм. Следует отметить, что авторы работы [36] также использовали слой SiO_2 в качестве маски для формирования металлической наноструктуры. Однако предложенный ими подход приводил к образованию разупорядоченного массива Ag „наноцветов“ внутри пор SiO_2, которые формировались в результате травления нанометровых треков в матрице SiO_2, полученных путем облучения структуры Si/SiO_2 быстрыми тяжелыми ионами.

Далее для создания условий пространственно ограниченного (селективного) химического осаждения Ag на поверхность *c*-Si пластины проводилась электронная литография на слое SiO_2. На поверхность SiO_2 методом центрифугирования наносился слой полиметилметакрилата (ПММА) 950 K (Allresist, Германия) толщиной ~ 150 нм, который служил в качестве позитивного электронного резиста (рис. 1, *c*). Затем методом электронной литографии производилось формирование наноотверстий в резисте путем экспонирования электронным пучком по предварительно подготовленному шаблону и проявления облученных областей (рис. 1, *d*). Экспонирование производилось с использованием программно-аппаратного комплекса электронной литографии Nanomaker (Interface Ltd., Россия) на базе растрового электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония). В результате были изготовлены квадратные области 290×290 мкм с массивами наноотверстий диаметром (d) 300 нм, упорядоченных в квадратную решетку с периодом (P) 2 мкм.

Далее проводилась отработка режимов вскрытия окон в слое SiO_2 с помощью БТ, в состав которого входят плавиковая кислота и фторид аммония. Необходимо тщательно оптимизировать время БТ, чтобы слой SiO_2 в окнах был полностью растворен до вскрытия поверхности *c*-Si подложки, при этом обеспечив минимальное боковое подтравливание под маску резиста. Контакт с поверхностью *c*-Si пластины является принципиально важным для последующей реакции ГВ, так как Ag не осаждается на SiO_2. После завершения БТ проводилось удаление слоя резиста. Образцы погружались в ацетон на 2 мин до полного растворения резиста, после чего промывались в проточной деионизованной воде (рис. 1, *e*).

Для осаждения металла на поверхность *c*-Si подложки методом ГВ используют растворы, содержащие HF. Осаждение Ag из растворов на основе HF представляет собой электрохимическую окислительно-восстановительную реакцию, в которой одновременно происходят как анодные, так и катодные процессы на поверхности *c*-Si. Общая ионная реакция выглядит следующим образом:

$$\mathrm{Si}(s) + 6\mathrm{F}^-(aq) + 4\mathrm{Ag}^+(s) = 4\mathrm{Ag}(aq) + \mathrm{SiF}_6^{2-}(aq), \quad (1)$$

где кремний восстанавливает ион серебра. Такой процесс можно рассматривать как (короткозамкнутую) гальваническую ячейку, состоящую из двух электродов:

$$\mathrm{SiF}_6^{2-}(aq) + 4e^- = \mathrm{Si}(s) + 6\mathrm{F}^-(aq) \quad (2)$$

и

$$\mathrm{Ag}^+(aq) + e^- = \mathrm{Ag}(s), \quad (3)$$

где aq и s обозначают водную и твердую фазы соответственно, e^- обозначает электрон. HF растворяет естественный SiO_2, образуя растворимый комплекс гексафторида кремния (SiF_6^{2-}), в то время как скорость осаждения металла зависит от концентрации HF в растворе [47,48].

Осаждение Ag производилось из водного раствора на основе нитрата серебра (0.02 M $AgNO_3$) и 5 M HF с объемным соотношением компонентов в растворе 1 : 10 в течение 15 и 30 с. Таким образом, были созданы упорядоченные массивы Ag „наноцветов“ (рис. 1, *f*).

Для получения эндотаксиальных пирамидальных AgНЧ „наноцветы“ Ag подвергались высокотемпературной обработке в парах воды при температуре 1100 °C в течение 90 мин (рис. 1, *g*). Далее пластины *c*-Si с эндотаксиальными AgНЧ обрабатывались в растворе $HF:H_2O$ (1 : 1) для удаления слоя SiO_2. Механизм внедрения и свойства внедренных разупорядоченных AgНЧ подробно рассмотрены в наших предыдущих работах [24,47,49–51].

3. Методы исследования структуры

3.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Для исследования морфологии полученных структур использовался растровый электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL, Япония). Измерения проводились в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Анализ полученных изображений проводился с использованием программного обеспечения ImageJ с открытым исходным кодом.

3.2. Спектральная эллипсометрия и рефлектометрия

Оптические характеристики структур исследовались с помощью спектрального эллипсометра SE-2000 (Semilab, Венгрия) в диапазоне длин волн λ от 250 до 1000 нм при углах падения φ от 45 до 70° с шагом 5°. Измерения проводились в режиме Ultra Microspot, в котором размер светового пятна составляет ~ 90 мкм.

Одновременно измерялись два параметра: эллипсометрические углы Ψ и Δ:

$$\Psi = \arctan \frac{|r_p|}{|r_s|}, \tag{4}$$

где r_p, r_s — комплексные коэффициенты отражения для p- и s-поляризованного света.

$$\Delta = \arg \frac{r_p}{r_s} \equiv \delta_p - \delta_s, \tag{5}$$

где δ_p, δ_s — относительная разность фаз между p- и s-компонентами.

Основное уравнение эллипсометрии связывает измеряемые параметры с относительной отражательной способностью системы ρ:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \mathrm{tg}(\Psi) e^{-i\Delta}. \tag{6}$$

Комплексная диэлектрическая функция ε для чистого однородного материала представляет собой измеренный отклик материала на взаимодействие с электромагнитным излучением и определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \tag{7}$$

где ε_1 и ε_2 — действительная и мнимая части ε соответственно.

Псевдодиэлектрическая функция $\langle\varepsilon\rangle$ для сложной поверхности (покрытой пленкой, неоднородной, имеющей шероховатости, включения) может быть записана через переменную ρ следующим образом:

$$\langle\varepsilon\rangle = \langle\varepsilon_1\rangle + i\langle\varepsilon_2\rangle = \sin^2(\varphi)\left[1 + \frac{1-\rho)^2}{(1+\rho)^2} \tan^2(\varphi)\right]. \tag{8}$$

Псевдодиэлектрическая функция представляет собой диэлектрическую функцию, полученную непосредственно из измеренных значений, и рассчитывается с помощью оптической модели, которая предполагает наличие идеально плоской подложки бесконечной толщины. Для образцов сложного состава и морфологии (подобных рассматриваемым в данной работе) псевдодиэлектрическая функция изменяется в зависимости от морфологии образцов и имеет зависимость от угла измерения. Таким образом, псевдодиэлектрическая функция отличается от диэлектрической функции самого материала, если рассматривается образец с шероховатостью и может сильно отличаться от диэлектрических функций материалов, входящих в состав одной сложной по составу структуры [52,53].

Спектры отражения p- и s-поляризованного света (R_p, R_s) от образцов были измерены также на эллипсометре Semilab-2000, базовая комплектация которого позволяет проводить измерения методом поляризационной спектрофотометрии. Определяется отношение спектра, отраженного от экспериментального образца, к спектру от эталонного образца. В качестве эталона используется алюминиевое зеркало.

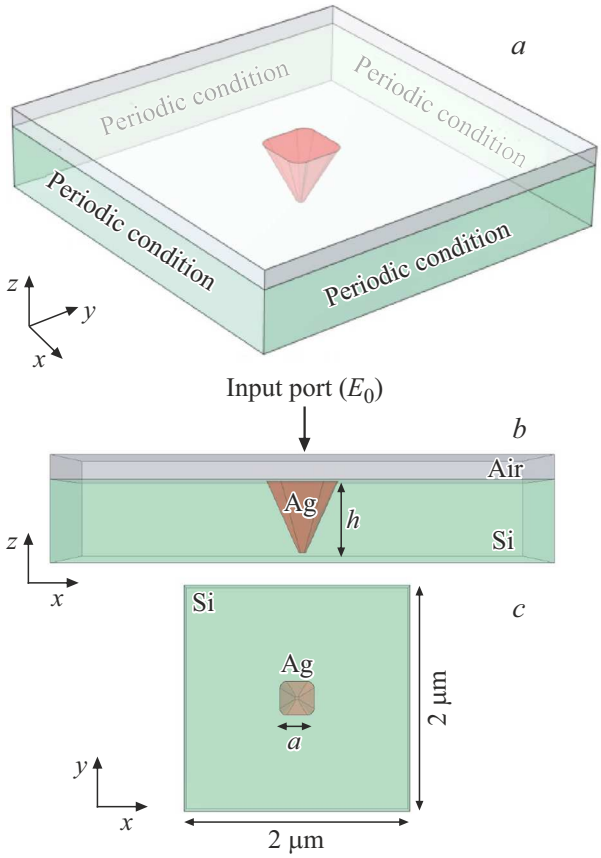


Рис. 2. Схематические иллюстрации: a — численной 3D-модели с указанием периодических условий; b — поперечного сечения и c — вида сверху модели.

3.3. Численное моделирование локального усиления электромагнитного поля

Моделирование было выполнено методом конечных элементов в коммерческом программном обеспечении COMSOL Multiphysics. На рис. 2, a представлена схематическая иллюстрация численной 3D-модели пирамидальной AgНЧ, внедренной в кремниевую подложку. Периодические граничные условия использовались вдоль осей x и y, а идеально согласованные слои (англ. Perfectly Matched Layers (PML)) использовались вдоль оси z сверху и снизу модели, чтобы не учитывать переотражение волн от границ модели. Свет падает вдоль оси z под нормальным углом падения.

Диэлектрическая проницаемость Ag была аппроксимирована формулой в модели Друде, выраженной следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma}, \tag{9}$$

где $\varepsilon_\infty = 1$ — диэлектрическая постоянная на бесконечной частоте, ω — угловая частота падающего света, $\omega_p = 10^{16}$ рад/с — плазменная частота, $\gamma = 0.0023\omega_p$ — коэффициент затухания [54,55].

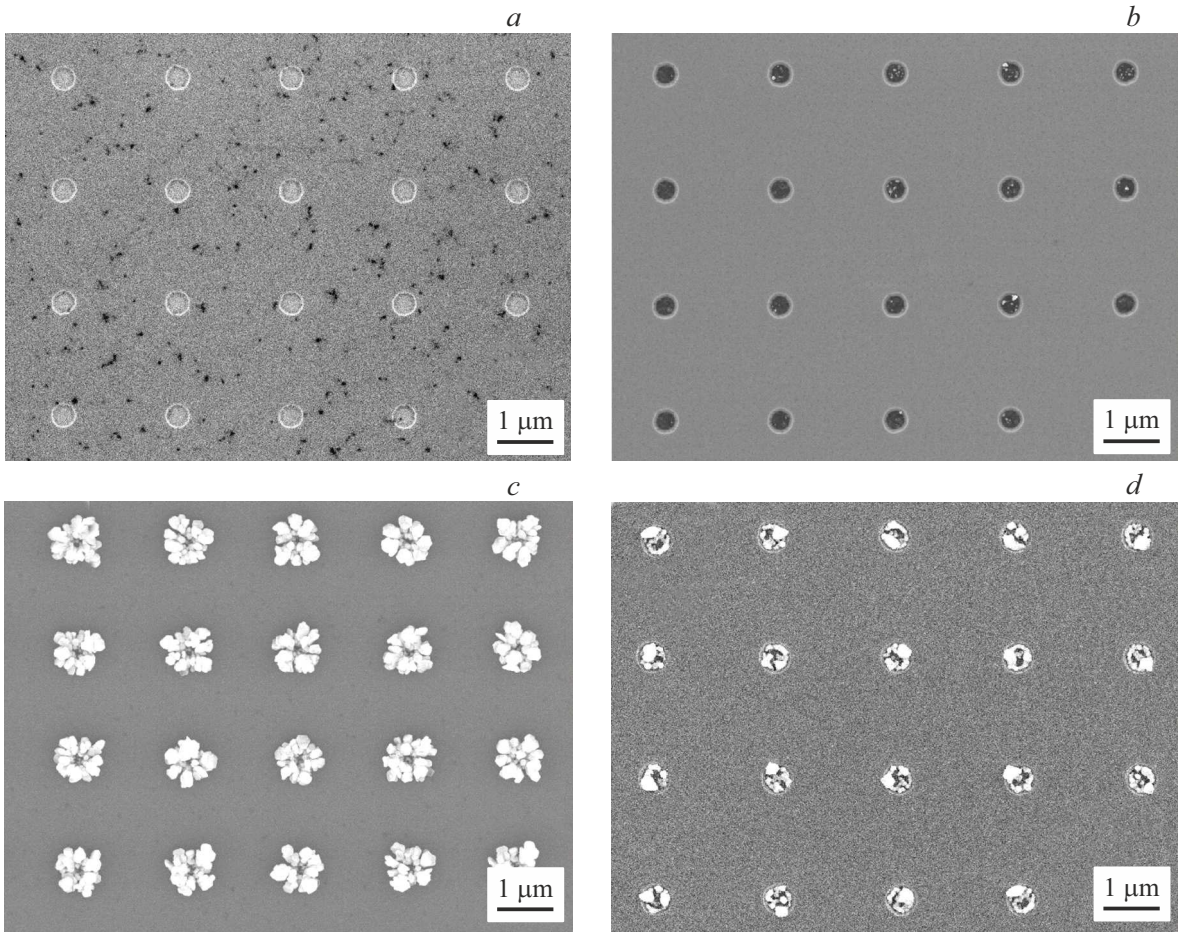


Рис. 3. РЭМ-изображения окон в слое SiO_2 для разных времен БТ и сформированных Ag-наноструктур в этих окнах (вид сверху): время БТ (*a*) 40 с, (*b*) 50 с, (*c*) 60 с, (*d*) 75 с.

В модели Друде (9) использование одного полюса достаточно для точного описания оптических свойств Ag в диапазоне длин волн $\lambda > 300$ нм. Диэлектрическая проницаемость *c*-Si была аппроксимирована с использованием модели полюсов Лоренца:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{4}\left(\frac{A_j}{\omega - \Omega_j} - \frac{\overline{A}_j}{\omega - \overline{\Omega}_j}\right), \qquad (10)$$

где $\varepsilon_\infty = 1$, A и $\overline{A}$ — комплексная амплитуда и ее комплексное сопряжение соответственно; Ω и $\overline{\Omega}$ — комплексный полюс и его комплексное сопряжение, соответствующие j-му осциллятору; j обозначает индекс всех полюсов, вносящих вклад. Для качественного описания дисперсии диэлектрической функции кремния необходимо учесть минимум четыре полюса Лоренца [56].

Коэффициент усиления (англ. Enhancement factor, EF) электрического поля рассчитывался с использованием следующего уравнения [57]:

$$EF = \frac{1}{S}\iint\limits_S \frac{|E|^4}{|E_0|^4}\,dS, \qquad (11)$$

где E и E_0 — локальный и падающий векторы электрического поля соответственно; S — поверхность интегрирования, расположенная на расстоянии 0.1 нм от Ag/Si-интерфейса для получения верхней оценки усиления ближнего поля. Аналогичная 3D-модель COMSOL, используемая для расчета *КУ*, доступна в работе [49].

4. Результаты и обсуждение

4.1. Морфология исследуемых структур

На рис. 3 представлены результаты БТ и реакции ГВ при разных временах. Времена БТ 40 с (рис. 3, *a*) и 50 с (рис. 3, *b*) оказались недостаточными для полного вскрытия окон в слое SiO_2, из-за чего не были созданы оптимальные условия для проведения реакции ГВ и полного заполнения окна серебром. При анализе РЭМ-изображения (рис. 3, *b*) видно, что время 50 с является пороговым и, скорее всего, на поверхности *c*-Si остался очень тонкий слой SiO_2, поскольку видны одиночные места зарождения AgНЧ. При этом, когда БТ проводилось 75 с (рис. 3, *d*), видно, что размер окон в SiO_2 увеличился

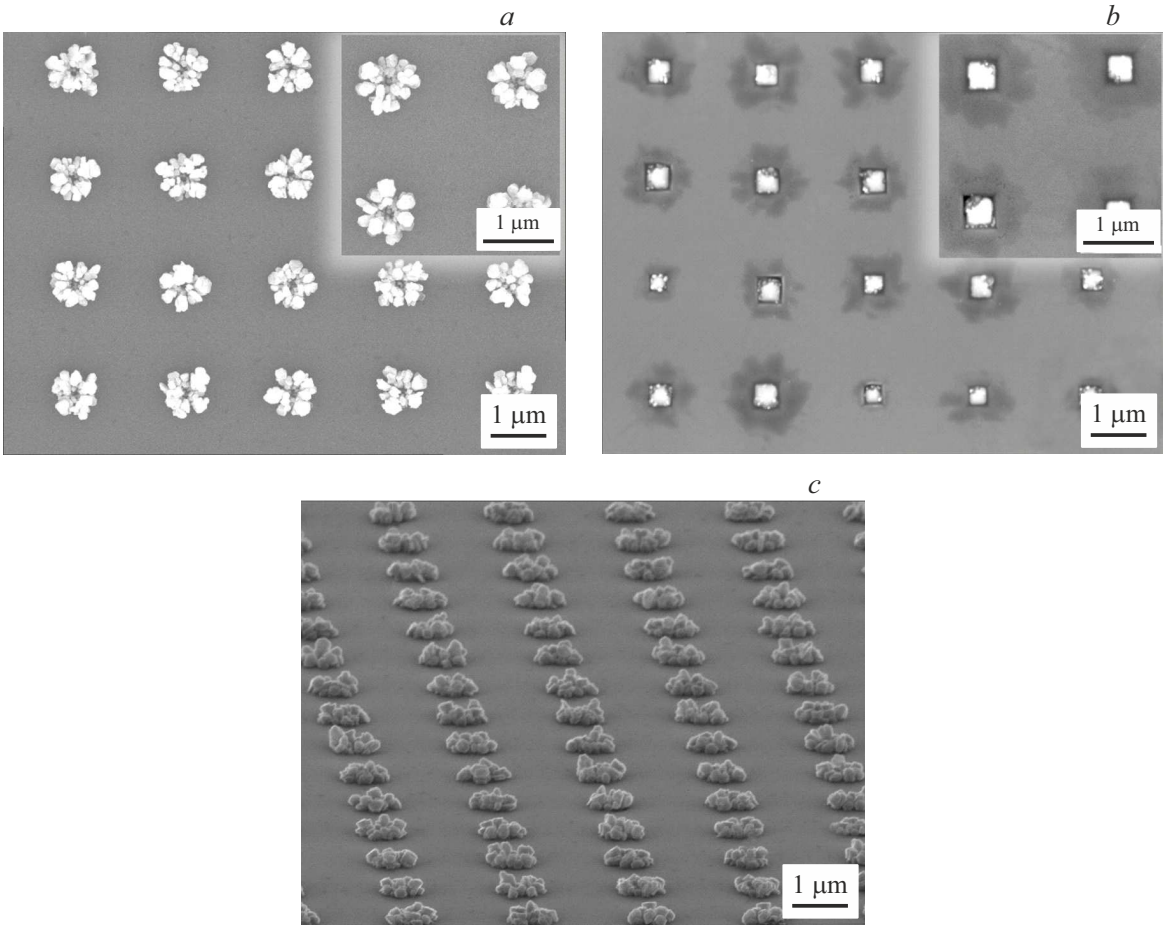


Рис. 4. РЭМ-изображения (вид сверху) наноструктур до (a) и после (b) термообработки; (c) РЭМ-изображение Ag „наноцветов“ под углом 15°.

в 1.5 раза от изначально заложенного шаблоном размера в 300 нм и составил ~ 450 нм, а времени осаждения, равного 15 с, не хватило для заполнения всего окна серебром. Далее было решено уменьшить время действия БТ и увеличить время реакции ГВ. Наилучший результат был получен при времени БТ 60 с и ГВ в течение 30 с, когда на подложке был сформирован однородный массив „наноцветов“ Ag (рис. 3, c). При этом радиусы (r) „наноцветов“ составили 450 ± 20 нм, а поверхностный фактор заполнения (f) — 16 %. Данный образец был выбран для дальнейшей работы и преобразования „наноцветов“ Ag в эндотаксиальные AgНЧ путем высокотемпературной обработки.

Из рис. 3 хорошо видно, что селективный рост самоорганизующихся наноструктур Ag происходил только в тех окнах, где был полностью удален слой SiO_2.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения Ag „наноцветов“ (рис. 4, a) и структуры, которая сформировалась после их термообработки (рис. 4, b). В процессе термообработки и внедрения AgНЧ в приповерхностный слой c-Si образуется слой SiO_2 за счет окисления кремния, который удаляется в растворе плавиковой кислоты для обнажения внедренных НЧ.

При анализе РЭМ-изображения (рис. 4, b) были получены размеры сторон основания (a) пирамидальных внедренных AgНЧ, которые составили 260 ± 90 нм, а $f = 2$ %. На рис. 5 представлены РЭМ-изображения общего вида структур „наноцветов“ (рис. 5, a) и внедренных частиц серебра (рис. 5, b). При данном увеличении хорошо видна неравномерность размеров серебряных „наноцветов“ (рис. 5, a), где более темные участки — это области с меньшим количеством серебра и, соответственно, с „наноцветами“ меньших размеров, которые в свою очередь сильно влияют на размеры внедренных частиц (рис. 5, b), где более тёмные участки также соответствуют частицам меньшего размера, что и обусловливает наблюдаемую широкую дисперсию их распределения. Возможными причинами такого распределения могут быть: а) неравномерность процесса литографической проработки рисунка; б) локальные дефекты в маске SiO_2; в) неоднородность процесса буферного травления.

Поскольку процесс является многостадийным и зависит от множества факторов, требующих тщательной проработки всех технологических режимов, в настоящей работе представлена возможность создания упорядочен-

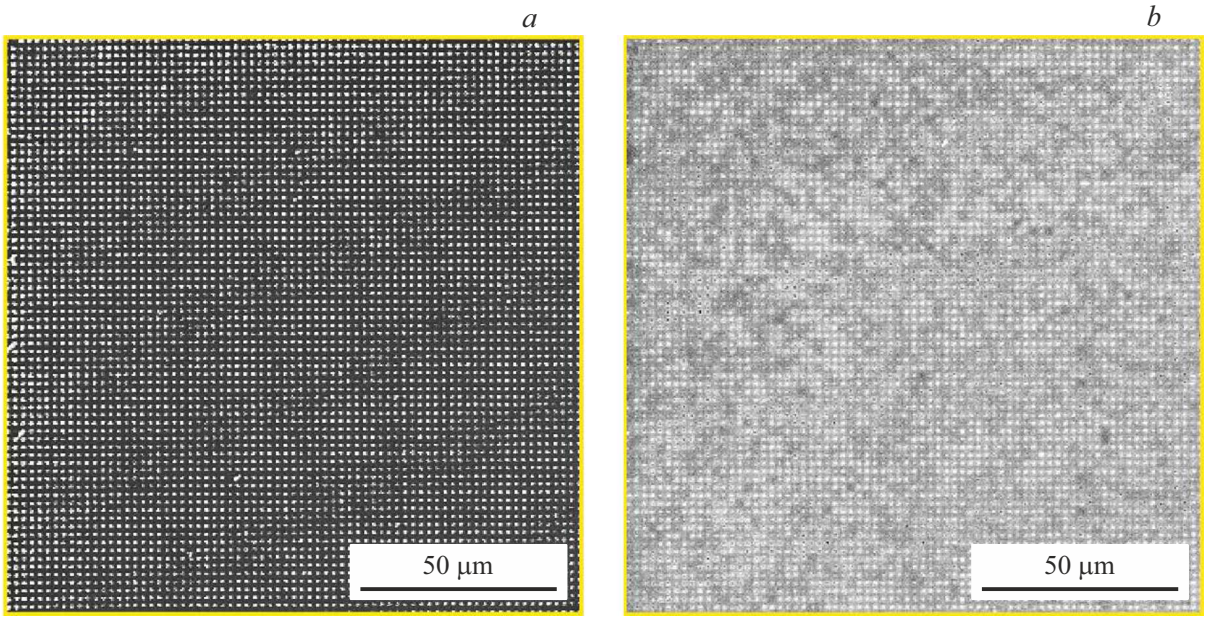


Рис. 5. РЭМ-изображения (общий вид сверху): *a* — серебряных „наноцветов“, *b* — внедренных серебряных частиц.

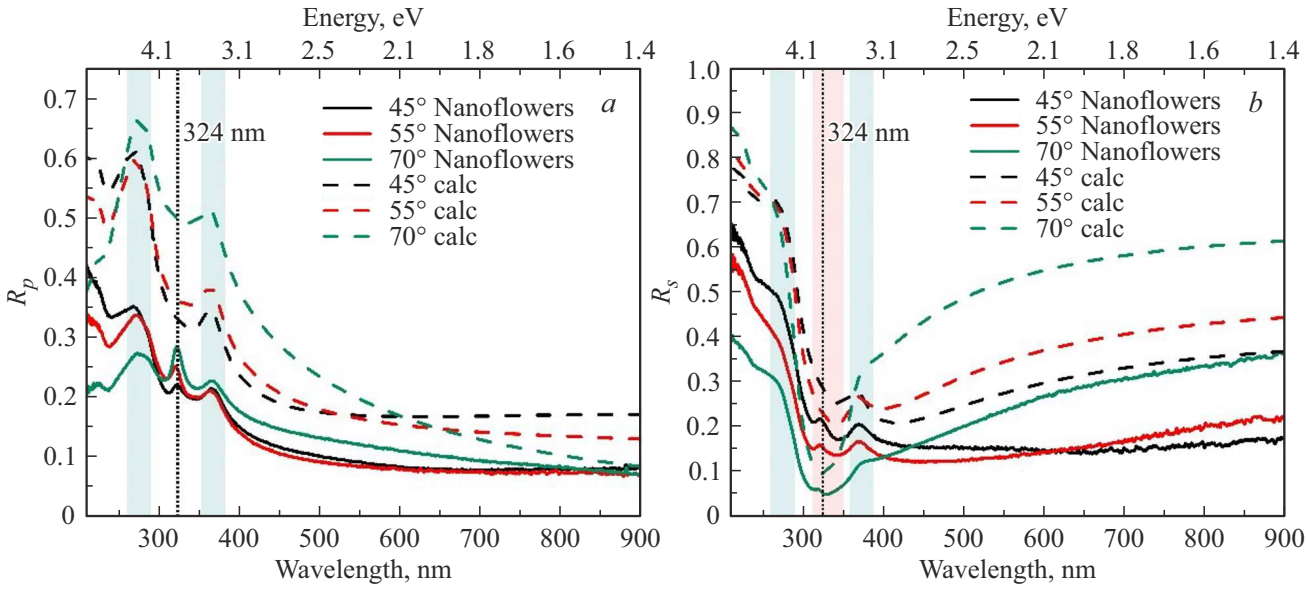


Рис. 6. Спектры отражения (*a*) *p*- и (*b*) *s*-поляризованного света при φ, равных 45, 55, 70°; где сплошные линии — измеренные спектры для Ag „наноцветов“, а пунктирные линии — расчетные спектры для структуры Si/SiO_2 с толщиной SiO_2, равной 65 нм.

ных структур методом литографически контролируемого гальванического вытеснения и получения наилучшего результата на данный момент.

5. Оптические свойства

5.1. Ag „наноцветы“

На рис. 6 представлены измеренные спектры отражения *p*- и *s*-поляризованного света (R_p и R_s соответственно) для структуры с Ag „наноцветами“ при углах падения света 45, 55 и 70°. Так как структура является очень развитой и сложной для моделирования и объяснения поведения спектров, для первичного анализа были построены расчетные спектры упрощенной структуры, которая представляет собой кремниевую подложку со слоем SiO_2 толщиной 65 нм (структура Si/SiO_2) без Ag „наноцветов“, которые представлены на рис. 6 пунктирными линиями. Толщина слоя в 65 нм выбрана с учетом аппроксимации измеренных эллипсометрических углов

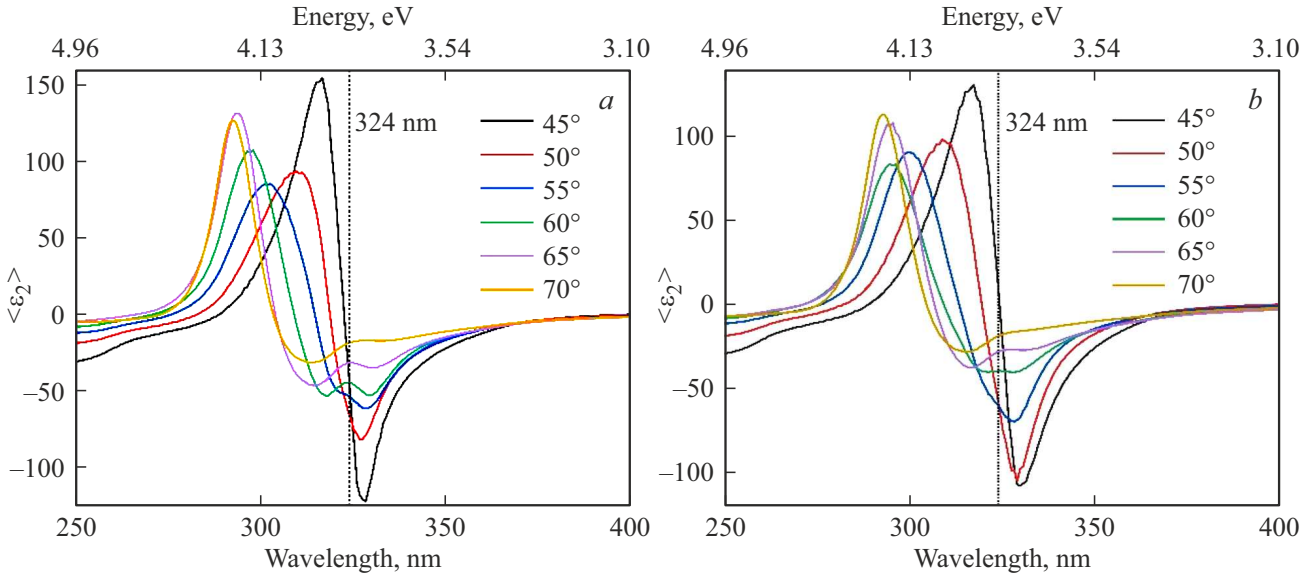


Рис. 7. Экспериментальные спектры мнимой части псевдодиэлектрической функциии структуры с Ag „наноцветами“, где плоскость падения света (a) вдоль рядов массива, (b) имеет угол 45° с рядами массива.

Ψ и Δ, когда была получена наилучшая корреляция экспериментальных и расчетных данных. Уменьшение исходной толщины SiO_2 хорошо согласуется с процессами в эксперименте: 1) после термического окисления на исходной подложке толщина SiO_2 составила 80 нм, 2) при осаждении Ag использовался раствор на основе HF слабой концентрации, которая растворяет SiO_2. Оптические свойства Si и SiO_2 взяты из работы [58].

В измеренных и расчетных спектрах R_p и R_s проявляются два максимума (две критические точки) на 274 и 362 нм, которые связаны с межзонными переходами основных энергетических зон кремния [59]. При анализе измеренных спектров R_s (рис. 6, b) в диапазоне длин волн 310–350 нм наблюдается провал. При сравнении измеренных и расчетных спектров можно сделать вывод, что данный провал связан с интерференцией в слое SiO_2.

На рис. 7 представлены измеренные спектры псевдодиэлектрической функции от структуры с Ag „наноцветами“: a) спектры измерены, когда плоскость падения света параллельна рядам „наноцветов“ и расстояние между ними в ряду равно $P = 2$ мкм; b) когда образец повернут на 45° относительно плоскости падения и расстояние между „наноцветами“ составляет $P \cdot \sqrt{2} = 2.82$ мкм. На длине волны 324 нм как в спектрах R_p и R_s (рис. 6, a, b), так и в спектрах мнимой части псевдодиэлектрической функции (рис. 7, a, b) наблюдается пик, который не был выявлен в расчетных спектрах. Данный пик отвечает за наличие Ag-наноструктуры на поверхности c-Si, а его спектральное положение характерно для проявления „объемного“ плазмонного резонанса в Ag ~ 3.8 эВ. Данный пик виден при всех углах, но более ярко выражен, когда плоскость падения параллельна рядам „наноцветов“, т. е. расстояние между ними меньше.

5.2. Внедренные AgНЧ

На спектрах псевдодиэлектрической функции для внедренных AgНЧ также наблюдается пик со спектральным положением 324 нм (рис. 8).

Анализ представленных спектров показал, что при полученной морфологии структуры можно наблюдать проявление „объемного“ плазмонного резонанса в Ag, который имеет бóльшую интенсивность в структуре с „наноцветами“, где и размеры, и поверхностный фактор заполнения значительно больше, чем для эндотакси-

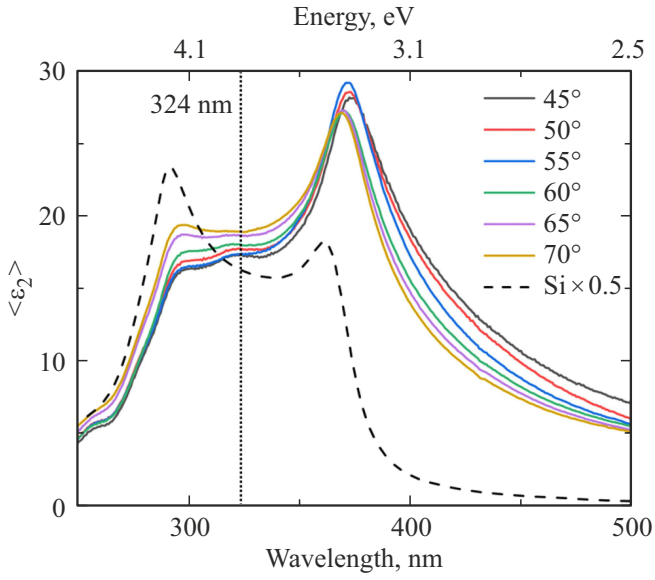


Рис. 8. Спектры псевдодиэлектрической функции структуры с эндотаксиальными AgНЧ. Расчетный спектр для кремниевой пластины — пунктирная линия.

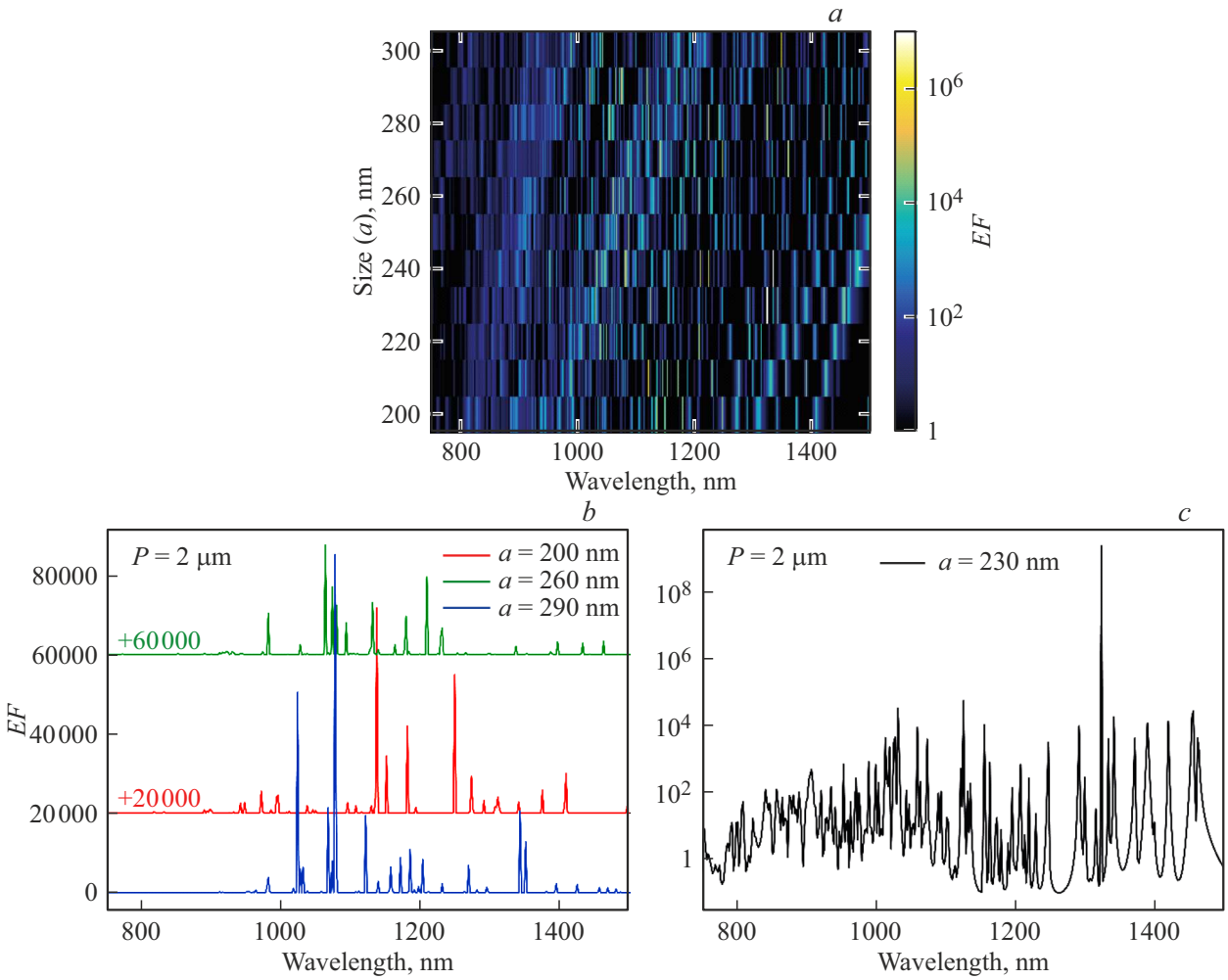


Рис. 9. *a* — спектральная карта численно рассчитанных *EF* пирамидальных AgНЧ, внедренных в кремний, в зависимости от размера AgНЧ с периодом $P = 2$ мкм. *b* — спектры *EF* для $a = 200$ нм (красная линия), 260 нм (зеленая линия) и 290 нм (синяя линия). *c* — спектры *EF* для $a = 230$ нм (черная линия) в логарифмическом масштабе.

альных AgНЧ. Согласно нашей работе [24], где была рассмотрена упрощенная 2D-модель периодического массива внедренных AgНЧ для описания оптических свойств разупорядоченных структур в зависимости от времени термообработки, для характерных размеров 200 нм в области слабого межчастичного взаимодействия, где отношение периода к размеру частицы более 1.5 ($V = P/a > 1.5$), положение ЛПР находится в области 1400–1500 нм. В данной работе V принимает значительно бóльшие значения ~ 8, поэтому отсутствие выраженного пика ЛПР в экспериментальных спектрах R_p, R_s и $\langle \varepsilon_2 \rangle$ в рассматриваемом диапазоне длин волн не означает отсутствия локализованных плазмонных мод. Скорее всего, ЛПР находится в более длинноволновой области, тогда как его проявление в дальнепольных спектрах дополнительно ослабляется малым коэффициентом заполнения, слабой связью между элементами массива, разбросом геометрических параметров и вкладом подложки. Таким образом, технология создания таких структур требует дальнейшего развития и перехода к меньшим периодам и размерам AgНЧ.

5.3. Численный расчет коэффициента усиления

На рис. 9 представлены численные спектры *EF* для пирамидальных AgНЧ, внедренных в кремний, с размерами, соответствующими экспериментально полученным данным. По спектрам видно, что существенное усиление поля для всех рассмотренных размеров наноструктур наблюдается преимущественно в более длинноволновой области, за пределами 1000 нм. Наибольший $EF \sim 10^8$, демонстрирует AgНЧ с размерами 230 нм на длине волны ~ 1350 нм (рис. 9, *c*). Стоит отметить, что в нашей работе [49], частично посвященной разупорядоченным пирамидальным AgНЧ, внедренным в *c*-Si(100), представлены численные *EF* для структур с намного меньшим периодом ($P = 1.5 \cdot a$ при $a = 100$–300 нм) и значения *EF* равны $\sim 10^7$–10^9 в области 650–800 нм.

Таким образом, как отмечалось выше, для достижения высокого КУ, востребованного в сенсорных приложениях, в частности в методах гигантского комбинационного рассеяния света (англ. SERS), необходим переход к меньшим периодам ($P < 2 \cdot a$) наноструктур.

6. Заключение

Разработан метод литографически контролируемого гальванического вытеснения, позволяющий формировать на подложках монокристаллического кремния упорядоченные серебряные наноструктуры. Показано, что предложенный подход позволяет получать структуры в виде „наноцветов“ серебра, а также эндотаксиальные пирамидальные серебряные наночастицы после дополнительного этапа высокотемпературного отжига. Метод отличается технологической простотой, воспроизводимостью и представляет интерес для масштабирования к меньшим периодам и размерам наночастиц. При этом потенциальные ограничения по минимальным характерным размерам, вероятнее всего, будут определяться предельным разрешением электронно-лучевой литографии.

Для получения упорядоченных эндотаксиальных наночастиц серебра с двух- и трехкратной симметрией при высокотемпературной обработке как инструмента модификации „наноцветов“ необходимо использовать кремниевые подложки с кристаллографическими ориентациями (110) и (111) соответственно. Данная зависимость будет продемонстрирована в нашей последующей работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FFUG-2024-0017).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters* (Berlin, Springer, 2013). DOI: 10.1007/978-3-662-09109-8
[2] L. Wang, M. Kafshgari, M. Meunier. Adv. Funct. Mater., **30** (51), 2005400 (2020). DOI: 10.1002/adfm.202005400
[3] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed. Acc. Chem. Res., **41** (12), 1578 (2008). DOI: 10.1021/ar7002804
[4] E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatef, M. Meunier. J. Photochem. Photobiol. C, **17**, 26 (2013). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.06.001
[5] I. Shutsko, M. Buchmuller, M. Meudt, P. Corrn. Adv. Opt. Mater., **10** (9), 2102783 (2022). DOI: 10.1002/adom.202102783
[6] N. Liu, M.L. Tang, M. Hentschel, H. Giessen, A.P. Alivisatos. Nature Materials, **10** (8), 631 (2011). DOI: 10.1038/nmat3029
[7] M. Pan, J. Yang, K. Liu, Z. Yin, T. Ma, S. Liu, L. Xu, S. Wang. Nanomaterials, **10** (2), 209 (2020). DOI: 10.3390/nano10020209
[8] N. Bhalla, A. Jamshaid, M.H.M. Leung, N. Ishizu. ACS Appl. Nano Mater., **2** (4), 2064 (2019). DOI: 10.1021/acsanm.9b00066
[9] S. Han, C. Chen, C. Chen, L. Wu, X. Wu, C. Lu, X. Zhang, P. Chao, X. Lv, Z. Jia, J. Hou. Anal. Chim. Acta, **1254**, 341116 (2023). DOI: 10.1016/j.aca.2023.341116
[10] J. Chen, H. Zhang, G. Liu, J. Liu, Y. Liu, L. Tang, Z. Liu. Plasmonics, **14** (2), 279 (2019). DOI: 10.1007/s11468-018-0802-7
[11] H.A. Atwater, A. Polman. Nature Materials, **9**, 205 (2010). DOI: 10.1038/nmat2629
[12] M.S. Gangwar, A.K. Singh, P. Agarwal. AIP Conf. Proc., **2220**, 020167 (2020). DOI:10.1063/5.0001410
[13] S. Morawiec, M.J. Mendes, F. Priolo, I. Crupi. Mater. Sci. Semicond. Process., **92**, 10 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.035
[14] K.R. Catchpole, A. Polman. Opt. Express, **16** (26), 21793 (2008). DOI: 10.1364/OE.16.021793
[15] M. Lippitz, M.A. van Dijk, M. Orrit. Nano Lett., **5** (4), 799 (2005). DOI: 10.1021/nl0502571
[16] Z.-W. Yang, L. Meng, J.-S. Lin, W.-M. Yang. Adv. Opt. Mater., **7** (23), 1901010 (2019). DOI: 10.1002/adom.201901010
[17] G. Bhowmik, Y.Q. An, A.C. Diebold, M. Huang. Nanophotonic Materials XV, **10720**, 31 (2018). DOI: 10.1117/12.2322014
[18] G. Bhowmik, Y.Q. An, S. Schujman, A.C. Diebold, M. Huang. J. Appl. Phys., **128** (16), 165106 (2020). DOI: 10.1063/5.0012529
[19] C.S.H. Hwang, M.-S. Ahn, Y. Lee, T. Chung, K.-H. Jeong. Sci. Rep., **9** (1), 9082 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-45689-9
[20] Y. Liu, Y.H. Lee, Q. Zhang, Y. Cui, X.Y. Ling. J. Mater. Chem. C, **4** (19), 4312 (2016). DOI: 10.1039/C6TC00682E
[21] J. Aizpurua, R. Hillenbrand. *Localized surface plasmons: basics and applications in field-enhanced spectroscopy* (Berlin, Springer, 2012). DOI: 10.1007/978-3-642-28079-5_5
[22] M. Bauch, K. Toma, M. Toma, Q. Zhang, J. Dostalek. Plasmonics, **9** (4), 781 (2014). DOI: 10.1007/s11468-013-9660-5
[23] A. Tabarov, K. Prigoda, E. Popov, A. Ermina, V. Levitskii, D. Krylov, O. Andreeva, A. Gazizulin, V. Bolshakov, V. Tolmachev, D. Markov, I. Amosova, T. Timoshicheva, A. Gorshkov, D. Danilenko, V. Vitkin, Y. Zharova. Appl. Surf. Sci., **682**, 155146 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161771
[24] A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, K.V. Prigoda, V.S. Levitskii, V.O. Bolshakov, M.Yu. Maximov, Y.M. Koshtyal, S.I. Pavlov, V.A. Tolmachev, Y.A. Zharova. Appl. Surf. Sci., **608**, 161771 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155146
[25] K. Prigoda, A. Ermina, V. Bolshakov, A. Tabarov, A. Levitskii, O. Andreeva, A. Gazizulin, S. Pavlov, D. Danilenko, V. Vitkin, Y. Zharova. Optical Mater., **149**, 114977 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.114977
[26] A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, V.S. Levitskii, N.A. Belskaya, S.I. Pavlov, V.O. Bolshakov, V.A. Tolmachev, Yu.A. Zharova. Mater. Sci. Semicond., **169**, 107861 (2024). DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107861
[27] В.В. Климов. *Наноплазмоника*, 2-е изд. (М., Физматлит, 2010).
[28] Y. Wang, E.W. Plummer, K. Kempa. Adv. Phys., **60** (5), 799 (2011). DOI: 10.1080/00018732.2011.621320

[29] S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, 1st ed. (Springer New York, N.Y., 2007). DOI:10.1007/0-387-37825-1
[30] S.M. Prokes, O.J. Glembocki, E. Cleveland, J.D. Caldwell, E. Foos, J. Niinisto, M. Ritala. Appl. Phys. Lett., **100**, 053106 (2012). DOI: 10.1063/1.3679106
[31] S.M. Prokes, O.J. Glembocki. ECS Trans., **64** (9), 279 (2014). DOI: 10.1149/06409.0279ecst
[32] F.M. Liu, M. Green. J. Mater. Chem., **14** (10), 1526 (2004). DOI: 10.1039/B400488B
[33] M. Šubr, M. Petr, O. Kylián, J. Štěpánek, M. Veis, M. Procházka. Sci. Rep., **7** (1), 4293 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-04565-0
[34] B. Ge, S. Larson, H. Tu, Y. Zhao, Y. Fei. Nanotechnology, **31** (7), 075705 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab53ae
[35] A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, V.O. Bolshakov, K.V. Prigoda, D.P. Markov, Y.A. Zharova. Optical Mater., **157**, 116315 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116315
[36] V. Sivakov, E.Y. Kaniukov, A.V. Petrov, O.V. Korolik, A.V. Mazanik, A. Bochmann, S. Teichert, I.J. Hidi, A. Schleusener, D. Cialla, M.E. Toimil-Molares, C. Trautmann, J. Popp, S.E. Demyanov. J. Cryst. Growth, **400**, 21 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.04.024
[37] N. Riswana Barveen, T.J. Wang, Y.H. Chang. Microchem. J., **159**, 105520 (2020). DOI: 10.1016/j.microc.2020.105520
[38] Q. Wang, H. Zheng, Y. Xu, L. Guo, J. Sang. Plasmonics, **20**, 8243 (2025). DOI: 10.1007/s11468-025-02808-9
[39] Y. Jen, J.-M. Wang, B. Zhan, C.-W. Yu, Q.-H. Li. Adv. Photonics Res., **5**, 2400066 (2024). DOI: 10.1002/adpr.202400066
[40] H. Jia, C.C. Tsoi, A. El Abed, W. Yu, A. Jian, S. Sang, X. Zhang. Laser Photonics Rev., **17** (5), 2200700 (2023). DOI: 10.1002/lpor.202200700
[41] S. Kasani, K. Curtin, N. Wu. Nanophotonics, **8** (12), 2065 (2019). DOI: 10.1515/nanoph-2019-0158
[42] M.L. Coluccio, F. Gentile, M. Francardi, G. Perozziello, N. Malara, P. Candeloro, E. Di Fabrizio. Sensors, **14** (4), 6056 (2014). DOI: 10.3390/s14040605
[43] I. Bonev. Acta Crystallogr. A, **28** (6), 508 (1972). DOI: 10.1107/S056773947200139
[44] R.R. Juluri, A. Rath, A. Ghosh, A. Bhukta, R. Sathyavathi, D. Narayana Rao, K. Müller, M. Schowalter, K. Frank, T. Grieb, F. Krause, A. Rosenauer, P.V. Satyam. Sci. Rep., **4**, 4633 (2014). DOI: 10.1038/srep04633
[45] A. Roy, T.K. Chini, B. Satpati. Appl. Surf. Sci., |bf501, 144225 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144225
[46] R.R. Juluri, A. Rath, A. Ghosh, P.V. Satyam. J. Phys. Chem. C, **117** (25), 13247 (2013). DOI: 10.1021/jp4016189
[47] Y.A. Zharova, A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, V.O. Bolshakov, K.V. Prigoda, N.A. Belskaya, D.P. Markov, S.A. Grudinkin. Appl. Surf. Sci., **682**, 161549 (2025). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161549
[48] C. Carraro, R. Maboudian, L. Magagnin. Surf. Sci. Rep., **62** (12), 499 (2007). DOI: 10.1016/j.surfrep.2007.08.002
[49] A. Ermina, A. Larin, N. Solodovchenko, D. Markov, D. Krasilina, N. Belskaya, K. Prigoda, V. Bolshakov, Yu. Zharova. Mater. Sci. Semicond. Process., **207**, 110462 (2026). DOI: 10.1016/j.mssp.2026.110462
[50] A. Ermina, N. Solodovchenko, A. Larin, V. Bolshakov, K. Prigoda, D. Markov, Yu. Zharova. J. Phys. Chem. Solids, **211**, 113384 (2026). DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.113384
[51] A.A. Ermina, N.S. Solodovchenko, K.V. Prigoda, V.S. Levitskii, S.I. Pavlov, Yu.A. Zharova. Semiconductors, **57** (4), 241 (2023). DOI: 10.61011/SC.2023.04.56420.07k
[52] *Ellipsometry at the Nanoscale*, ed. by M. Losurdo, K. Hingerl (Berlin, Springer, 2013). DOI: 10.1007/978-3-642-33956-1
[53] H. Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*, 1st ed. (John Wiley & Sons, 2007).
[54] H.S. Sehmi, W. Langbein, E.A. Muljarov. Phys. Rev. B, **95** (11), 115444 (2017). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115444
[55] P. Lalanne, W. Yan, A. Gras, C. Sauvan, J.-P. Hugonin, M. Besbes, G. Demésy, M.D. Truong, B. Gralak, F. Zolla, A. Nicolet, F. Binkowski, L. Zschiedrich, S. Burger, J. Zimmerling, R. Remis, P. Urbach, H.T. Liu, T. Weiss. J. Opt. Soc. Am. A, **36**, 686 (2019).
[56] M. Garcia-Vergara, G. Demeésy, F. Zolla. Optics Lett., **42** (6), 1145 (2017). DOI: 10.1364/OL.42.001145
[57] P.L. Stiles, J.A. Dieringer, N.C. Shah, R.P. Van Duyne. Annual. Rev. Anal. Chem., **1**, 601 (2008). DOI: 10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814
[58] E.D. Palik. *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, 1998).
[59] D.E. Aspnes. Thin Sol. Films, **89** (3), 249 (1982). DOI: 10.1016/0040-6090(82)90590-9

Редактор Г.А. Оганесян

Ordered silver structures on silicon: From „nanoflowers“ to „endotaxial“ nanoparticles

E.S. Fedorova[1,2], D.P. Markov[1], K.V. Prigoda[1], V.O. Bolshakov[1], N.S. Solodovchenko[1], A.A. Ermina[1], Yu.A. Zharova[1]

[1] Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia
[2] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Ordered silver nanostructures were created on a single-crystal silicon substrate using lithographically controlled galvanic displacement. The initial morphology, in the form of silver „nanoflowers“, was achieved by combining high-tech electron beam lithography with a galvanic displacement reaction from an $AgNO_3$:HF solution. Subsequent high-temperature annealing transforms the silver „nanoflowers“ into endotaxial (embedded in the subsurface layer of the single-crystal silicon substrate) pyramidal silver nanoparticles.