ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 2, с. 182–189

УДК 535.016

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА КРЕМНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SERS-ПОДЛОЖЕК

© 2021 г. В. И. Кукушкин[1, *], А. С. Астраханцева[1, 2], Е. Н. Морозова[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
"Институт физики твердого тела Российской академии наук", Черноголовка, Россия

[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)",
Долгопрудный, Россия

*E-mail: kukushvi@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.
После доработки 25.09.2020 г.
Принята к публикации 28.10.2020 г.

Продемонстрирована возможность подстройки плазмонного поглощения наноостровковых SERS-подложек под длину волны возбуждающего лазерного излучения в диапазоне длин волн 530–620 нм. Установлены характерные закономерности изменения оптических свойств SERS-подложек при изменении морфологии металлических наночастиц на поверхности оксида кремния

DOI: 10.31857/S0367676521020162

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается стремительное развитие методов детектирования молекулярных объектов химического или биологического происхождения, основанных на эффектах SERS (surface enhanced Raman scattering – поверхностно-усиленное рамановское рассеяние). Хотя это явление и было открыто достаточно давно (в 1974 г.) [1], но глобальные достижения в разработке методов высокочувствительного детектирования следовых количеств веществ, основанных на эффекте SERS, происходят именно в последние годы. Это связано с тем, что до недавнего времени стандартное устройство для исследования неупругого рассеяния света включало мощный лазер, тройной спектрометр и охлаждаемый матричный фотоприемник. Большие размеры и высокая стоимость таких приборов затрудняли широкое применение методов рамановской спектроскопии для экспресс-анализов. Однако в сфере научного приборостроения произошли радикальные изменения, которые позволили значительно уменьшить и удешевить все компоненты рамановских установок, что обеспечило прорыв в рамановском приборостроении и повлекло развитие методов SERS-идентифицирования химических [2] и биологических веществ [3–7] в низких концентрациях.

Для обеспечения высокой чувствительности SERS-методов сегодня используется множество подходов по созданию SERS-субстратов для "фокусировки" электромагнитного поля вблизи исследуемых молекулярных структур, таких как: химический метод синтеза коллоидных металлических частиц или сложных комплексов [8–10], методы вакуумного термического [6, 11] и магнетронного распыления материалов [12–14], атомно-слоевого осаждения [15], плазменного осаждения покрытий [16, 17], физико-химические методы с использованием плазмотравления и литографии [18, 19]. В результате возможно выращивание металлических или комбинированных металл-диэлектрических наноструктур на поверхности подложек или их синтез в объеме буферного раствора. Эти наноструктуры могут быть представлены в виде наносфер, нанокубов, треугольных и шестиугольных нанопирамид, нанопроволок, частиц грибовидной формы [19–22]. Однако недостатком большинства методов по созданию SERS-субстратов является отсутствие воспроизводимых размеров, морфологии наночастиц, зазоров между ними и, как следствие, сильные отличия в положениях пиков плазмонного резонанса и оптических откликах исследуемых молекул. На практике существует несколько типов подстройки пика плазмонного резонанса под длину волны лазерного излучения – это генерация дополнительных мод в многослойных структурах [23], комбинирование диэлектрического и плаз-

монного резонансов [18] и нагревание металлической поверхности после напыления.

В данной работе продемонстрировано насколько эффективно работают SERS-подложки на основе оксида кремния при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм и насколько сильно изменяются латеральные размеры и толщина наночастиц, зазоры между ними и оптические свойства подложек в зависимости от номинальной толщины напыляемого слоя, вида металла и температурных режимов отжига после процессов напыления. В результате выполнения данной работы были оптимизированы SERS-подложки, в которых, учитывая эффекты входного и выходного резонансов, подстроен высокодобротный контур плазмонного поглощения под длину волны возбуждающего излучения 532 нм и, тем самым, получены гигантские коэффициенты усиления рамановского рассеяния света ~10^8 в области максимальной чувствительности кремниевых CCD-матриц.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью изучения влияния морфологии металлических наночастиц на оптические свойства SERS-структур были созданы наноструктурированные подложки с различными латеральными размерами, толщинами, формами и зазорами между наночастицами с помощью методов вакуумного термического напыления тонких пленок. Тонкие слои металла осаждались на кремниевую подложку, покрытую 300 нм слоем SiO_2, с использованием системы вакуумного напыления NANO 38 (Kurt J. Lesker Company, США) с автоматическим контролем толщины при давлении в камере $8 \cdot 10^{-7}$ Торр со скоростью напыления 0.4 Å/с. Кремниевые подложки покрывали тонкими пленками серебра или золота различной толщины и затем нагревали на плитке HP-20D-Set (Daihan Scientific, Южная Корея) с максимальной температурой нагрева 380°C.

При создании SERS-структур номинальная толщина серебра варьировалась от 40 до 150 Å (40, 60, 80, 100, 120 и 150 Å). Кроме этого были изготовлены SERS-подложки с толщиной золотого слоя 80 Å и с комбинацией слоев серебра (60 Å) и золота (20 Å). В процессе напыления металлических слоев столик с образцами приводился во вращение со скоростью 20 об./мин.

После напыления образцы отжигали на плитке при различных температурных режимах:

• режим 1: нагрев при 120°C, продолжительность 6 мин;

• режим 2: нагрев при температуре 120°C, продолжительность 20 мин;

• режим 3: нагрев при 240°C, продолжительность 6 мин;

• режим 4: нагрев при температуре 240°C, продолжительность 20 мин;

• режим 5: нагрев при 360°C, продолжительность 6 мин;

• режим 6: последовательный нагрев в течение 6 мин при каждой температуре: сначала 120°C, затем 180°C, затем 240°C. Между этапами нагрева подложку охлаждали до комнатной температуры;

• режим 7: последовательный нагрев в течение 20 мин при каждой температуре: сначала 120°C, затем 180°C, затем 240°C. Между этапами нагрева подложку охлаждали до комнатной температуры;

• режим 8: последовательный нагрев в течение 6 мин при каждой температуре: сначала 120°C, затем 180°C, потом 240°C, затем 300°C, в заключение 360°C. Между этапами нагрева подложку охлаждали до комнатной температуры;

• режим 9: последовательный нагрев в течение 6 мин при каждой температуре: сначала 120°C, затем 240°C, затем 360°C. Между этапами нагрева подложку охлаждали до комнатной температуры.

• режим 10: без нагревания.

Для автоматического измерения SERS-сигнала от тестовых молекул использовался рамановский спектрометр EnSpectr SERS R532 (ООО “РамМикс”, РФ) с длиной волны лазерного возбуждения 532 нм. Спектрометр имел разрешение 8 $см^{-1}$ и спектральный диапазон 120–3400 $см^{-1}$. Мощность лазерного излучения составляла 30 мВт, диаметр пучка лазера 2 мм, что обеспечивало низкую плотность излучения, предотвращало разрушение молекул и позволяло регистрировать среднюю интенсивность на большой площади.

Для измерения спектров плазмонного поглощения SERS-подложек использовался спектрометр отражения белого света EnSpectr WL (ООО “РамМикс”, РФ).

Морфологию поверхности SERS-подложек изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Supra 50VP (Zeiss, Германия) со сверхвысоким разрешением 1.5 нм. Данные о морфологии наночастиц обрабатывались с помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1 (Scanning Probe Image Processor) методом Image Metrology. Используя функцию “анализ частиц и пор”, вычислялись размеры наночастиц на изображениях с электронного микроскопа. Диаметры наночастиц вычислялись исходя из предположения, что частица определенной площади является окружностью с такой же площадью. Чтобы избежать учета ложно-определяемых наночастиц, в ручном режиме находились самые маленькие и самые большие гранулы и не учитывались кластеры, в которых невозможно идентифицировать отдельные гранулы. На основе нового сокращенного списка наночастиц была создана гистограмма распределе-

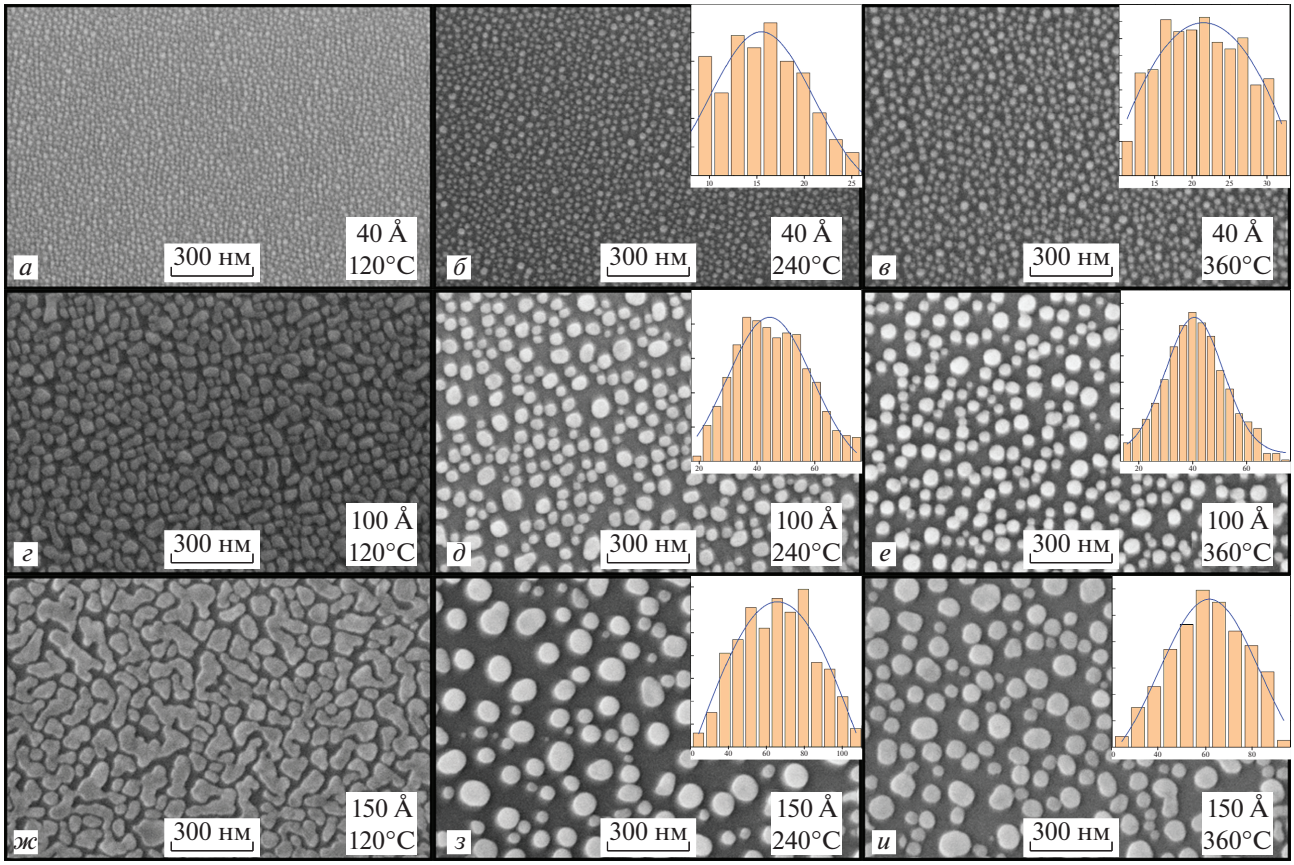

Рис. 1. СЭМ изображения (1.5 × 1 мкм^2) наночастиц серебра на поверхности оксида кремния, полученные при разных толщинах напыления: (*а*–*в*) 40 Å серебра, отжиг в течение 6 мин при 120, 240 и 360°C соответственно; (*г*–*е*) 100 Å серебра, отжиг в течение 6 мин при 120, 240 и 360°C соответственно; (*ж*–*и*) 150 Å серебра, отжиг в течение 6 мин при 120, 240 и 360°C соответственно. В правых верхних углах приведены гистограммы распределения диаметров наночастиц серебра при соответствующих режимах отжига.

ния диаметров. Такая гистограмма была аппроксимирована функцией Гаусса.

При проведении экспериментов по изучению усиления интенсивности рамановского рассеяния при длине волны лазерного возбуждения 532 нм использовались репортерные молекулы вещества FITC (Fluorescein-5-isothiocyanate, CAS Number: 3326-32-7, Sigma, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения влияния морфологии металлических (золотых и серебряных) наночастиц на поверхности оксида кремния на оптические свойства SERS-подложек исследовались зависимости интенсивностей рамановского рассеяния света тестового вещества FITC на 475 и 1325 см$^{-1}$ (I_{475} и I_{1325}), а также интенсивности фотолюминесценции этого вещества в точке локального максимума кривой люминесценции (I_{lum}) и положения пика плазмонного резонанса ($\lambda_{рез}$) от средних латеральных размеров ($d_{нч}$), толщин и форм наночастиц, а также зазоров между ними.

В табл. 1 для каждого из режимов отжига подложек после напыления и для каждой толщины напыляемого металлического слоя приведены данные по оптическим свойствам подложек (интенсивностям оптических откликов тестового вещества FITC и положению пика плазмонного резонанса) и морфологии наночастиц (средние диаметры ($d_{нч}$), дисперсия диаметров ($\sigma_{нч}$), коэффициент заполнения поверхности металлическими наночастицами ($K_{заполнения}$)).

Были обнаружены следующие характерные закономерности:

1. При увеличении толщины напыления серебра (при фиксированном режиме отжига подложки) увеличивается средний латеральный размер наночастиц (рис. 1, 2*а*), дисперсия размеров и их высота, а коэффициент заполнения практически не изменяется. При температурных воздействиях на подложку после напыления малых толщин се-

Таблица 1. Зависимость оптических свойств SERS-подложек от морфологии металлических наночасти

Ag – толщина 40 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	4936	2457	14276	542	–	–	–
120°C, 6 мин	4975	2718	17251	551	–	–	–
120°C, 20 мин	5801	2826	17734	548	–	–	–
240°C, 6 мин	7927	3886	23467	545	15	11	34
240°C, 20 мин	6449	3305	15045	530	16	10	35
360°C, 6 мин	8743	4985	28665	555	21	9	40
120 + 180 + 240°C, 6 мин	8512	3347	22318	540	16	10	28
120 + 180 + 240°C, 20 мин	5915	2940	21058	538	16	13	35
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	6720	3125	33998	541	18	12	34
120 + 240 + 360°C, 6 мин	5843	1890	40606	554	15	7	26
Ag – толщина 60 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	7210	3110	29970	571	–	–	–
120°C, 6 мин	13225	5220	45550	562	–	–	–
120°C, 20 мин	11356	6041	40145	560	–	–	–
240°C, 6 мин	24167	11490	5432	556	24	14	36
240°C, 20 мин	4967	2326	14818	554	30	20	35
360°C, 6 мин	16448	8292	51996	569	28	14	43
120 + 180 + 240°C, 6 мин	1130	415	17460	555	28	13	37
120 + 180 + 240°C, 20 мин	4940	2430	15085	553	23	20	26
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	13185	6785	66640	557	34	22	29
120 + 240 + 360°C, 6 мин	16205	8747	66893	557	35	19	39
Ag – толщина 80 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	4974	2522	32972	565	–	–	–
120°C, 6 мин	9224	6344	54031	581	–	–	–
120°C, 20 мин	8791	5117	54165	566	24	16	48
240°C, 6 мин	22464	11697	98210	561	29	23	36
240°C, 20 мин	11724	6017	68200	559	32	23	37
360°C, 6 мин	26245	17825	79010	586	37	28	39
120 + 180 + 240°C, 6 мин	21609	13884	80260	560	25	15	31
120 + 180 + 240°C, 20 мин	13123	6045	45663	560	31	23	28
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	18240	9769	44500	588	36	21	45
120 + 240 + 360°C, 6 мин	18670	9454	37058	587	33	25	35

Таблица 1. Продолжение

Ag – толщина 100 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	2746	1593	20464	600	–	–	–
120°C, 6 мин	5807	3698	36633	604	–	–	–
120°C, 20 мин	6691	3812	34886	619	33	21	43
240°C, 6 мин	19202	14602	87268	579	44	30	39
240°C, 20 мин	21045	12099	73968	565	39	24	37
360°C, 6 мин	4363	3270	78115	616	40	21	48
120 + 180 + 240°C, 6 мин	26006	18057	92402	567	41	27	38
120 + 180 + 240°C, 20 мин	22794	13627	82742	564	34	19	36
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	24844	15600	117759	594	35	24	36
120 + 240 + 360°C, 6 мин	26500	17375	120766	607	42	30	38
Ag – толщина 120 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	3645	1905	30025	617	–	–	–
120°C, 6 мин	4505	2192	43210	608	–	–	–
120°C, 20 мин	5463	2835	25150	609	–	–	–
240°C, 6 мин	12605	8885	87985	588	46	31	39
240°C, 20 мин	8290	7445	65495	579	46	26	38
360°C, 6 мин	8080	5095	55605	620	55	33	44
120 + 180 + 240°C, 6 мин	15750	9750	95892	598	48	33	35
120 + 180 + 240°C, 20 мин	4433	3042	69235	592	45	30	38
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	25966	15018	125489	615	50	24	44
120 + 240 + 360 °C, 6 мин	37757	26119	169397	613	53	33	42
Ag – толщина 150 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	2686	1225	14756	583	–	–	–
120°C, 6 мин	4050	2030	25750	635	–	–	–
120°C, 20 мин	3369	1637	20900	631	–	–	–
240°C, 6 мин	73100	47300	246500	610	66	41	31
240°C, 20 мин	41115	30550	130000	610	65	44	35
360°C, 6 мин	9220	6925	63200	623	61	43	41
120 + 180 + 240°C, 6 мин	7564	4248	71165	608	54	36	39
120 + 180 + 240°C, 20 мин	7616	4274	71500	604	63	56	35
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	62870	29275	118890	618	77	41	32
120 + 240 + 360°C, 6 мин	51500	25600	176200	612	77	63	34

Таблица 1. Продолжение

Ag – толщина 60 Å, Au – толщина 20 Å							
	Оптические свойства SERS-подложек				Морфология наночастиц		
Режимы	I_{475} (отн. ед.)	I_{1325} (отн. ед.)	$I_{люм}$ (отн. ед.)	$\lambda_{рез}$ (нм)	$d_{нч}$ (нм)	$\sigma_{нч}$ (нм)	$K_{заполнения}$ (%)
Без нагревания	180	102	553	596	–	–	–
120°C, 6 мин	406	249	1310	604	–	–	–
120°C, 20 мин	258	123	901	600	–	–	–
240°C, 6 мин	2179	1037	19792	569	29	17	40
240°C, 20 мин	673	361	9339	565	27	16	35
360°C, 6 мин	1102	816	9840	623	36	25	42
120 + 180 + 240°C, 6 мин	3881	1791	28269	548	28	23	43
120 + 180 + 240°C, 20 мин	753	373	8945	564	28	17	37
120 + 180 + 240 + 300 + 360°C, 6 мин	740	570	9325	602	41	21	39
120 + 240 + 360°C, 6 мин	850	607	11570	608	36	23	48

ребра (40 Å) на ее поверхности формируются маленькие наночастицы с характерными латеральными размерами около 15 нм, высотой 7 нм и дисперсией латеральных размеров порядка 10 нм. При больших толщинах напыления серебра (150 Å) образуются крупные наночастицы, размеры которых в плоскости подложки составляют около 70 нм, высотой 36 нм при дисперсии латеральных размеров 45 нм.

2. Подложки, не подвергающиеся термическому отжигу (при любой толщине металлического слоя), фактически представляют собой тонкую металлическую пленку без одиночных локализованных гранул, поэтому они имеют малый коэффициент усиления.

3. При увеличении толщины напыления серебра пик плазмонного поглощения SERS-подложек сдвигается в красную спектральную область с характерной “скоростью” 0.5 нм/Å (рис. 2*б*). Этот сдвиг вызван изменением форм наночастиц – переходом от круглых наночастиц к эллипсоидным [24].

4. Ширина контура плазмонного поглощения SERS-подложек определяется дисперсией размеров металлических наночастиц.

5. При возбуждении зеленым лазерным излучением с длиной волны 532 нм наиболее эффективно усиливающими SERS-подложками оказываются подложки с пиком плазмонного поглощения, лежащим в красной спектральной области 610–620 нм (табл. 1). Это вызвано комбинацией усилений на частоте лазерного излучения (входной резонанс) и на частоте рамановского рассеяния света (выходной резонанс).

6. При слабых режимах нагревания и при его отсутствии наблюдается локальный максимум интенсивности SERS в зависимости от толщины напыленного серебра в точке 60 Å (рис. 2*в*). Этот оптимум на толщине 60 Å, с одной стороны, связан с формированием однородных пленок при больших толщинах серебра в случае слабых режимов температурного отжига, при которых эффективность возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов низкая. А с другой стороны, он вызван образованием тонких гранул серебра вытянутой формы (этот факт обуславливает формирование низкодобротного контура плазмонного поглощения, сдвинутого относительно частоты лазерного излучения в “красную” спектральную область) при малых напыляемых толщинах в случае слабых режимов температурного отжига.

7. При сильных режимах нагревания зафиксирована растущая зависимость интенсивности SERS от толщины напыленного серебра (рис. 2*в*). При этом при увеличении толщины напыления увеличиваются латеральные размеры наночастиц и их высота, а коэффициент заполнения поверхности металлом практически не изменяется. Таким образом, если сравнивать подложки с тонкими слоями напыления и толстыми (при больших дозах температурного отжига), то в первом случае наблюдается большое количество маленьких серебряных наночастиц с маленькими зазорами, а во втором – малое количество крупных серебряных наночастиц с большими зазорами. Факт того, что коэффициент усиления для подложек второго типа значительно выше, свидетельствует о дальнодействующем механизме усиления SERS. Это подтверждается данными литературы [25].

8. Наибольший коэффициент усиления интенсивности рамановского рассеяния (~10^8) имели SERS-подложки с толщиной напыления серебра 150 Å при следующих режимах отжига: а – 240°C, 6 мин; б – 240°C, 20 мин; в – 120 + 180 +

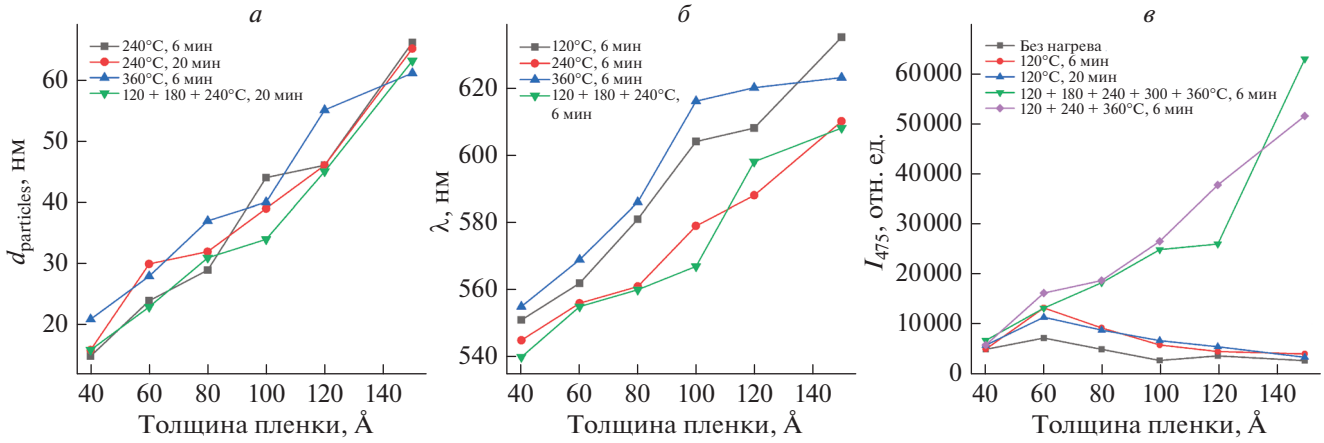

Рис. 2. Зависимость среднего латерального размера наночастиц серебра ($d_{particles}$) от толщины напыленного слоя серебра при режимах отжига: 240°C в течение 6 мин; 240°C в течение 20 мин; 360°C в течение 6 мин; 120, 180, 240°C в течение 20 мин (*а*). Зависимость пика плазмонного поглощения SERS-подложек (λ) от толщины напыленного слоя серебра при режимах отжига: 120°C в течение 6 мин; 240°C в течение 6 мин; 360°C в течение 6 мин; 120, 180, 240°C в течение 6 мин (*б*). Зависимость интенсивности рамановского рассеяния света тестового вещества FITC на 475 см$^{-1}$ (I_{475}) от толщины напыленного слоя серебра при режимах отжига: без нагрева; 120°C в течение 6 мин; 120°C в течение 20 мин; 120, 180, 240, 300, 360°C в течение 6 мин; 120, 240, 360°C в течение 6 мин (*в*).

+ 240 + 300 + 360°C, 6 мин; г – 120 + 240 + 360°C, 6 мин.

9. Золотые и серебряно-золотые подложки не показали значительного усиления сигнала оптического отклика от тестовых молекул FITC, т. к. в оптическом частотном диапазоне в золоте наблюдается рост мнимой части диэлектрической проницаемости из-за возникновения межзонных переходов [26]. Это является одной из причин затухания поверхностных плазмон-поляритонов.

Таким образом, была продемонстрирована возможность управления оптическими свойствами SERS-подложек за счет изменения морфологии металлических наночастиц при разных режимах температурного отжига подложек после напыления различных толщин металла на поверхность диэлектрической основы SiO_2. Это чрезвычайно важно для создания недорогих и воспроизводимых SERS-сенсоров, эффективно работающих на различных длинах волн лазерного возбуждения. Если говорить о коммерческих воспроизводимых SERS-субстратах, то в первую очередь стоит упомянуть твердотельные периодические SERS-подложки, полученные с использованием процессов литографии [18], которые имеют минимальный неконтролируемый разброс параметров линейных размеров структурных элементов и зазоров между этими элементами и, тем самым, являются воспроизводимыми и контролируемыми при производстве. Однако электронная литография – это длинный и дорогой процесс, который не позволяет выпускать партии подложек и поэтому не может быть основой для массового создания SERS-чипов. А создавать SERS-структуры, эффективно работающие под лазерным возбуждением с длиной волны в диапазоне 500–650 нм, с использованием фотолитографии не представляется возможным, т.к. этот процесс не может обеспечивать создание структурных элементов и зазоров между ними на поверхности подложек с размерами ниже дифракционного предела (~300 нм). Поэтому для использования наиболее распространенных рамановских спектрометров с длинами волн возбуждающего излучения, лежащего в диапазоне 500–650 нм, с целью SERS-идентификации молекулярных соединений необходимо уметь точно подстраивать плазмонный резонанс SERS-подложек под длину волны лазера.

В данной работе было показано, как, изменяя морфологию наноостровковых SERS-подложек с помощью методов вакуумного термического напыления и температурного отжига, становится возможным контролировано, воспроизводимо и эффективно подстраивать положение и ширину контура плазмонного резонанса подложек под входное усиление (на частоте лазерного возбуждения) и выходное усиление (на частоте рамановского рассеяния света).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения методом вакуумного термического напыления с использованием термического отжига SERS-подложек с различной морфологией металлических наночастиц, определяющей их оптические свойства. Методами оптической спектроскопии установлены закономерности в изменении оптических свойств SERS-

подложек при изменении латеральных размеров, высот, форм и зазоров между наночастицами. Продемонстрирована возможность точной подстройки пика плазмонного поглощения SERS-подложки под длину волны возбуждающего лазерного излучения. Подтвержден дальнодействующий механизм усиления SERS, обусловленный возникновением поверхностных плазмон-поляритонных волн [25], а не образованием "горячих точек" в зазорах между наночастицами. Результаты данной работы имеют большую прикладную значимость, так как разработка эффективных SERS-подложек для простого и дешевого серийного производства является важной задачей для внедрения SERS-технологий в различные области промышленности, науки и народного хозяйства.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием ИФТТ РАН в части исследований с использованием сканирующей электронной микроскопии. Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-04-60077).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. P. 163.
2. *Yang L., Ma L., Chen G. et al.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. Art. No 12683.
3. *Sha M.Y., Xu H., Penn S.G. et al.* // Nanomedicine. 2007. V. 2. P. 725.
4. *Chon H., Lee S., Son S.W. et al.* // Anal. Chem. 2009. V. 8. P. 3029.
5. *Wang J., Wu X., Wang C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 31. Art. No 19958.
6. *Kukushkin V.I., Ivanov N.M., Novoseltseva A.A. et al.* // PLoS ONE. 2019. V. 14. Art. No e0216247.
7. *Lopez A., Lovato F., Oh S.H. et al.* // Talanta. 2015. V. 146. P. 388.
8. *Jiang T., Wang X., Zhou J. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 9. P. 4908.
9. *Kim K., Lee H.B., Lee J.W. et al.* // Langmuir. 2008. V. 24. Art. No 7178.
10. *Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Kukushkin V.I. et al.* // Colloid J. 2017. V. 79. P. 637.
11. *Yu M., Huang Z., Liu Z. et al.* // Sens. Actuators B. 2018. V. 262. P. 845.
12. *Paulchamy N., Pal A.K., Dhanasingh B.M.* // Opt. Mater. 2019. V. 97. Art. No 109381.
13. *Tang L., Liu Y., Liuet G. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. P. 94.
14. *Borges J., Ferreira C.G., Fernandes J.P.C. et al.* // J. Phys. D. 2018. V. 51. Art. No 205102.
15. *Mahurin S.M., John J., Sepaniak M.J. et al.* // Appl. Spectrosc. 2011. V. 65. P. 417.
16. *Kuzminova A., Subr M., Kylian O. et al.* // Vacuum. 2019. V. 170. Art. No 108951.
17. *Okeil S., Schneider J.J., Beilstein J.* // Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 2813.
18. *Fedotova J.V., Kukushkin V.I., Solovyev V.V. et al.* // Opt. Expr. 2019. V. 27. Art. No 32578.
19. *Netzer N.L., Qiu C., Zhang Y. et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 34. Art. No 9606.
20. *Charles D.E., Aherne D., Gara M. et al.* // ACS Nano. 2010. V. 1. P. 55.
21. *Lee K.E., Hesketh A.V., Kelly T.L.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 24. Art. No 12407.
22. *Zhang C., Jiang S.Z., Yang C. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. Art. No 25243.
23. *Grishina Y.V., Kukushkin V.I., Solovyev V.V. et al.* // Opt. Expr. 2018. V. 26. № 17. Art. No 22519.
24. *Huang X., Neretina S., El-Sayed M.A.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. No 48. Art. No 4880.
25. *Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 2. С. 72.
26. *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370.

A study of the influence of the morphology of metal nanoparticles on the surface of silicon oxide on the optical properties of SERS substrates

V. I. Kukushkin[a, *], A. S. Astrakhantseva[a, b], E. N. Morozova[a]

[a] *Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

[b] *Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, 141701 Russia*

**e-mail: kukushvi@mail.ru*

The possibility of adjusting the plasmon absorption of nanostructured SERS substrates to the wavelength of exciting laser radiation in the 530–620 nm wavelength range is demonstrated. The characteristic regularities of changes in the optical properties of SERS substrates with changes in the morphology of metal nanoparticles on the surface of silicon oxide are established.