

І.З. ІНДУТНИЙ, В.О. ЮХИМЧУК, В.І. МИНЬКО,
С.В. МАМИКІН, Н.В. МАЗУР, О.Ф. ІСАЄВА, В.М. ДЖАГАН,
В.А. ДАНЬКО, В.С. ЄФАНОВ, А.А. КОРЧОВИЙ, П.М. ЛИТВИН

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

ВПЛИВ ФОРМИ ЛАТЕРАЛЬНО-ВПОРЯДКОВАНИХ НАНОСТРУКТУР НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ

УДК 539

Методом інтерференційної фотолітографії на рельєфоутворюючих халькогенідних шарах $As_{10}Ge_{30}S_{60}$ сформовано два типи біграток з латерально-впорядкованими куполами та лунками. Покриття таких біграток шарами алюмінію (80 нм), срібла (70 нм) та золота (10 нм) дозволило отримати два типи SERS підкладок. Методом атомної силової мікроскопії досліджено зміни морфології поверхонь SERS підкладок в процесі їх формування. Показано, що періоди обох типів SERS підкладок становлять ~ 1200 нм, глибини лунок і висоти куполів дорівнюють ~ 350 нм. Наступне осадження на сформовані рельєфи шарів металів незначно впливає на діаметри лунок та розміри куполів. Вимірювання спектрально-кутових залежностей відбиття поляризованого світла від сформованих SERS підкладок в діапазоні довжин хвиль 0,4–1,1 мкм та кутів падіння 10–70° продемонструвало, що на цих підкладках спостерігається збудження як локальних плазмонних резонансів (на структурах з куполами), так і плазмон-поляритонних поверхневих хвиль (на обох типах структур). Продемонстровано, що сформовані структури з латерально-впорядкованими куполами та лунками є ефективними SERS підкладками. Встановлено, що структури з куполами на порядок ефективніше підсилюють раманівський сигнал від стандартного аналіту R6G при використанні для збудження раманівських спектрів лазерного випромінювання з довжинами хвиль 457, 532 та 671 нм. Цей факт зумовлений тим, що при нормальному падінні збуджуючого лазерного випромінювання на структурах з куполами ефективно збуджуються локалізовані плаزمони в спектральних областях з максимумами 488 та 676 нм, а для структур з лунками, згідно з їхніми спектрами поглинання, такі особливості не спостерігаються.

Ключові слова: SERS, раманівська спектроскопія, бігратки, локалізований плазмонний резонанс, поверхневий плазмонний резонанс, атомна силова мікроскопія (АСМ), інтерференційна фотолітографія.

1. Вступ

Спектроскопія поверхнево-підсиленого раманівського розсіювання світла (SERS – Surface Enhanced Raman Scattering) є ефективним аналітичним методом, який інтенсивно розвивається в останні два десятиліття [1–6] і знаходить все більш широке застосування для діагностики речовин в хімії [7], медицині [8], біології [9], екології та криміналістиці [10], мистецтві [11] та ін. Гігантське підсилення раманівського сигналу (максимально до 10^{14}

Цитування: Індутний І.З., Юхимчук В.О., Минько В.І., Мамикін С.В., Мазур Н.В., Ісаєва О.Ф., Джаган В.М., Данько В.А., Єфанов В.С., Корчовий А.А., Литвин П.М. Вплив форми латерально-впорядкованих наноструктур на ефективність поверхнево-підсиленого раманівського розсіювання. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 1, 11 (2024).

Citation: Indutnyi I.Z., Yukhymchuk V.O., Mynko V.I., Mamykin S.V., Mazur N.V., Isaieva O.F., Dzhagan V.M., Danko V.A., Yefanov V.S., Korchovyy A.A., Lytvyn P.M. Shape effect of laterally ordered nanostructures on the efficiency of surface-enhanced Raman scattering. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 1, 11 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.1.11>.

разів [12]) здійснюється за допомогою двох механізмів: 1) збудження поверхневих плазмонних резонансів у металевих наноструктурах (як правило, золотих або срібних) сформованих, чи нанесених на поверхню SERS підкладинок [13]; 2) хімічного механізму підсилення [14], при якому електрони з металевих наноструктур тунелюють у молекули аналіту, тим самим змінюючи електронну структуру системи молекула-металева наночастинка і, відповідно поляризованість молекул.

Для реалізації ефективного підсилення раманівського сигналу від аналітів використовуються як локальні поверхневі плазмонні резонанси (LSPR) [13], які збуджуються в наночастинках металу, чи на нерівностях шорсткої металевої плівки, так і поверхневі плазмон-поляритони (SPP) [15]. SPP збуджуються на поверхні металевих плівок із застосуванням призм у конфігурації Кречмана та Отто [16], або ж з використанням періодичних одновимірних, чи бінарних структур (ґраток), на поверхню яких осаджується плівка металу. Варто зауважити, що методики Кречмана та Отто [16] використовуються частіше, оскільки при використанні призм простіше, а в кінцевому випадку і дешевше в порівнянні з ґратками реалізувати резонансні умови збудження. З іншого боку, варіюючи параметри ґратки, а саме період (a) та глибину модуляції рельєфу (h/a), де h – висота штрихів, можна підібрати умови, при яких будуть реалізовані LSPR та SPP одночасно або досягти необхідного кута збудження поверхневих плазмонів. Інший важливий момент для створення умов для ефективного підсилення різних аналітів – це створення на SERS підкладинах великої кількості, так званих “гарячих точок”. Як показали дослідження механізмів SERS [17], в багатьох випадках основний внесок у підсилення раманівського сигналу від аналітів, дають саме гарячі точки. Таким чином, можна стверджувати, що ефективність SERS спектроскопії залежить в основному від морфології частково чи повністю металізованої поверхні SERS підкладинки, на яку осаджуються досліджувані речовини. Більш того, для ефективного застосування SERS необхідна розробка підкладинок, які повинні характеризуватися хімічною стабільністю, високим коефіцієнтом підсилення, латеральною однорідністю і відносною простотою виготовлення.

На сьогодні відомо багато різних типів SERS підкладинок. Найбільш поширені підкладинки на

основі латеральнопорядкованих [18] чи непорядкованих масивів [19, 20] наночастинок срібла або золота, нанесених на діелектричні пластини. Проте їх виготовлення, як правило, потребує високотехнологічного обладнання і є досить високовартісним. Більш дешевими можуть бути SERS підкладинки у вигляді пластин з поверхневим рельєфом, які можна тиражувати методом штампування, а потім покривати шаром металу. Найбільш простою технологією для виготовлення таких пластин з необхідним поверхневим рельєфом є інтерференційна літографія. В попередніх дослідженнях авторів було показано, що інтерференційна літографія з використанням високороздільного халькогенідного фоторезисту є перспективною технологією для формування одно- та двовимірних субмікронних періодичних структур на поверхні напівпровідників та діелектриків [21]. Для SERS підкладинок можна використовувати пластини з поверхневим рельєфом двох типів: у вигляді латеральнопорядкованих масивів лунок (порожнин), або ж виступів (куполів) (див. рис. 1). В залежності від характеристик морфології таких структур (просторовий період, глибина модуляції) на них можливе збудження як LSPR, так і SPP, а також їх обох. В даній роботі проведені порівняльні дослідження характеристик SERS підкладинок цих двох типів, а також їх ефективності стосовно підсилення раманівського сигналу на стандартному аналіті R6G.

2. Експеримент

Латеральнопорядковані рельєфні структури для SERS підкладинок формувались методом інтерференційної фотолітографії з використанням двошарового халькогенідного фоторезисту [22]. На поліровані скляні пластини шляхом термічного випаровування у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па послідовно осаджувались: адгезивний шар Cr товщиною 30 нм, рельєфоутворюючий шар $As_{10}Ge_{30}S_{60}$ товщиною 700 нм та світлочутливий шар $As_{40}S_{30}Se_{30}$ товщиною 100 нм.

Контроль товщини шарів під час нанесення плівок здійснювався за допомогою кварцевого вимірювача товщини (КИТ-1), після осадження – за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4. Запис інтерференційних структур на плівці $As_{40}S_{30}Se_{30}$ здійснювався за допомогою інтерференційної картини від випромінювання гелій-кадмієвого лазера

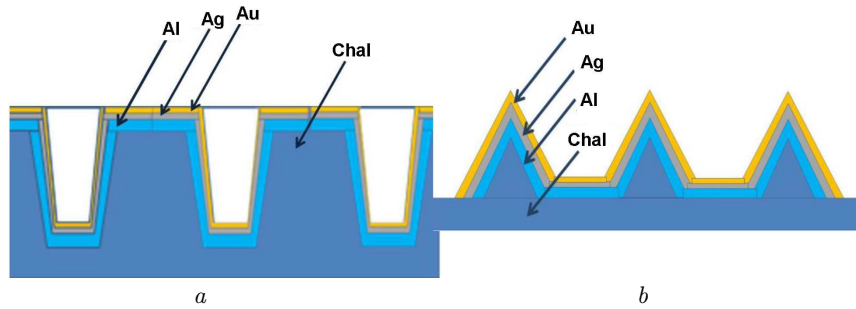


Рис. 1. Схематичні зображення сформованих рельєфів на SERS підкладках двох різних типів: з лунками (a); з куполами (b). Позначення на рисунках: Chal – рельефоутворюючий шар $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$, товщиною 700 нм; Al – алюмінієвий шар, товщиною 80 нм; Ag – шар срібла, товщиною 70 нм; Au – шар золота, товщиною 10 нм

($\lambda = 441,6$ нм). Для запису двовимірної матриці лунки чи куполи здійснювалось подвійне експонування зразка, причому перед повторним експонуванням зразок повертався навколо нормалі до його поверхні на 90° . Після процесу експонування здійснювалось селективне рідинне травлення шару $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ до утворення літографічної маски з отворами (розмір яких залежить від часу травлення), які досягають поверхні шару $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$. На цьому етапі використовувався селективний протравлювач фоторезисту $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, який не розчиняє рельефоутворюючий шар $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$. Наступним етапом було формування рельєфу через отвори в літографічній масці шляхом травлення вже в розчиннику для $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$, який не розчиняє фоторезист. Форма елементів в отриманих періодичних структурах (лунки чи куполи) в основному визначається часом травлення на даному етапі технологічного процесу. Травлення фоторезисту та рельефоутворюючого шару контролювалось *in situ* за допомогою реєстрації нефотоактивного довгохвильового випромінювання, дифрагованого від рельефної структури. Після видалення залишків фоторезисту $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, промивання та висушування отримували сформовану періодичну структуру на основі $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$.

Отримані періодичні структури покривалися шаром Al товщиною 80 нм, на який осаджувався непрозорий шар Ag товщиною 70 нм та шар Au товщиною 10 нм (вказані шари металів наносилися методом термічного осадження у вакуумі). Шар алюмінію наносився для того, щоб запобігти дифузії срібла в рельефоутворюючий халькогенідний шар і подальшій його взаємодії з останнім. Осадження тонкого шару золота запобігало оки-

сленню срібла під час вимірювань. Більш детально методика виготовлення таких структур описана в нашій попередній роботі [23].

Для визначення форми профілю рельефних елементів отриманої періодичної структури і їх розмірів використовувався мікроскоп атомних сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope (Digital Instruments Inc., Tonawanda, NY, USA). Просторова частота періодичних рельефних структур визначалась за допомогою оптичного стенда на основі гоніометра Г5М з точністю ± 1 лін/мм.

Оптичні властивості виготовлених структур вивчали з допомогою вимірювання спектрально-кутових залежностей відбиття поляризованого світла в діапазоні довжин хвиль 0,4–1,1 мкм та кутів падіння $10\text{--}70^\circ$. Автоматизована установка для проведення таких вимірювань складається з освітлювача, механічного модулятора світла, монохроматора, на виході якого встановлена призма Глана, обертального столика для зразків. Інтенсивність дзеркального відбитого від зразка світла вимірюється кремнієвим фотодетектором, сигнал з якого після підсилення і демодуляції подається на вхід аналого-цифрового перетворювача. Такі спектрометричні вимірювання при кількох кутах падіння світла дозволяють побудувати дисперсійні залежності збуджуваних оптичних мод та ідентифікувати їх природу.

Спектри дзеркального відбивання досліджуваних зразків при нормальному падінні досліджувались за допомогою спектрометра StellarNet Silver Nova 25 BWI6. Раманівські спектри збуджували випромінюванням твердотільних лазерів з довжинами хвиль 457, 532 та 671 нм і реєстрували за допомогою однокаскадного спектрометра MDR-23

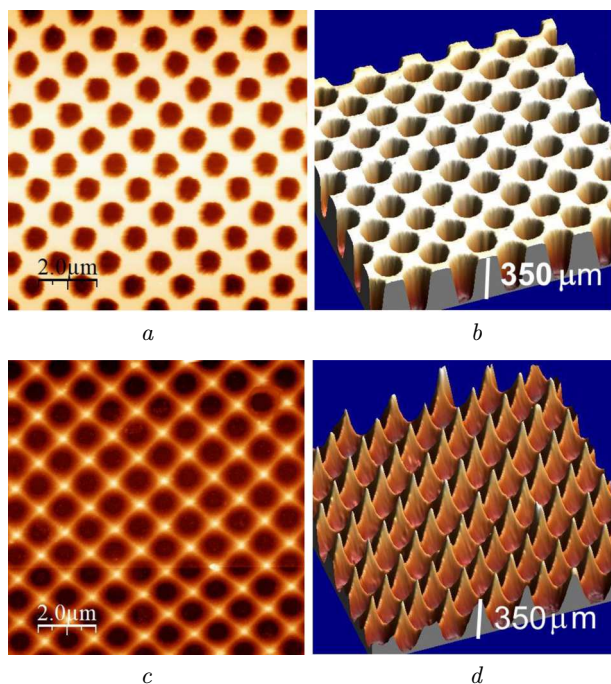


Рис. 2. АСМ зображення досліджуваних SERS підкладок: зразки з лунками (вигляд зверху) (a); зразки з лунками (вигляд збоку) (b); зразки з куполами (вигляд зверху) (c); зразки з куполами (вигляд збоку) (d)

(LOMO), оснащеного охолоджуваним детектором CCD (Andor iDus 420, Великобританія). З метою запобігання термоіндукованій модифікації зразків у процесі їх дослідження густина потужності лазерного випромінювання на зразках була меншою від 10^3 Вт/см². Спектральна роздільна здатність спектрометра була визначена за шириною фоновної смуги від кремнієвої монокристалічної підкладки і становила 3 см⁻¹. Частотне положення фоновної смуги від Si ($521,0$ см⁻¹) було використано як еталон для визначення частотного положення інших раманівських смуг.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 2 показано АСМ зображення двох SERS підкладок з поверхневим рельєфом у вигляді латеральнопорядкованих масивів лунок (a, b) та куполів (c, d). Обидві SERS підкладки мають однаковий просторовий період розташування елементів у взаємно перпендикулярних напрямках, який дорівнює 1200 ± 1 нм (просторова частота $\nu = 833$ мм⁻¹). Відмінність полягає в тому, що час травлення рельєфоутворюючого шару

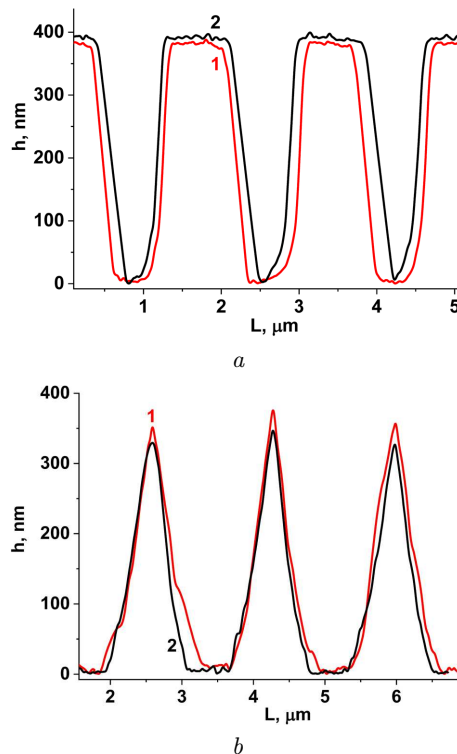


Рис. 3. Рельєфи сформованих структур до (криві 1) та після (криві 2) наплення металевих шарів: з лунками (a); з куполами (b)

As₁₀Ge₃₀S₆₀ для зразка, морфологія поверхні якого наведена на рис. 2, a, b, був 8 хвилин, а для зразка з куполами (рис. 2, c, d) – 15 хвилин, що призвело до утворення рельєфу різної форми. Для цих SERS підкладок (рис. 2, a, b) глибина рельєфу (h) становить ~ 350 нм, а відношення глибини рельєфу до періоду структури (глибина модуляції рельєфу, h/a) дорівнює $0,33$.

Як показали АСМ дослідження, в результаті нанесення шарів металу (алюмінію (80 нм), срібла (70 нм) та золота (10 нм)) ширина лунок зменшується на 10–15%, при цьому глибина рельєфу майже не змінюється (рис. 3, a); що стосується куполів, то їх висота зростає на 10–15%, а латеральні розміри збільшуються всього на 5% (рис. 3, b).

Як зазначалося вище, плівка Al товщиною 80 нм запобігала проникненню в халькогенідний шар атомів срібла, які можуть реагувати з останнім. Наступний шар (70 нм срібла), який покривав алюмінієвий шар, відіграв основну роль в збудженні плазмонних резонансів, зокрема LSPR в лунках

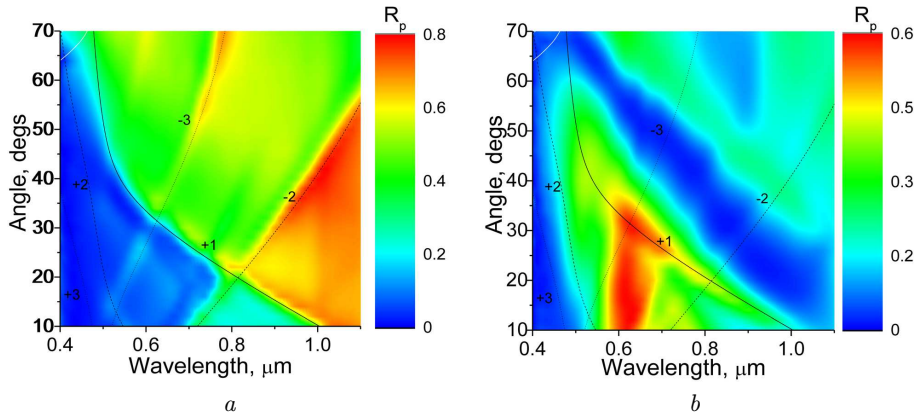


Рис. 4. Спектрально-кутова залежність відбивання світла періодичною бінарною структурою лунок (а) та куполів (b) з періодом 1200 нм, на яку накладено розраховані дисперсійні залежності поверхневих плазмон-поляритонних мод на межі повітря/срібло, для $m = -1, -2, +2$ та -3

та на вершинах куполів, а також SPP на поверхні періодично профільованої срібної плівки. Верхній шар (10 нм золота) відіграє подвійну роль, з одного боку він є захисним шаром, що не дозволяє окислюватися срібл, а з іншого, він дещо зміщує смугу плазмонного поглинання у довгохвильову область. Важливо зазначити, що на таких металізованих періодичних структурах можливе збудження як LSPR, так і SPP.

Враховуючи достатню сумарну товщину металевих шарів на поверхні досліджуваних структур (~160 нм) при освітленні з боку металу можна збуджувати плазмонні резонанси лише на межі металевого шару з повітрям. Умовою збудження SPP є збереження квазіімпульсу з урахуванням компонент хвильових векторів падаючого випромінювання ($k_0 = 2\pi/\lambda$, λ – довжина хвилі падаючого випромінювання) та плазмон-поляритонів (k_{SPP}), паралельних поверхні періодичної структури, а також зворотного вектора структури ($G = 2\pi/a$, a – просторовий період структури). Досліджувані структури (див. рис. 2) являють собою симетричні щодо повороту на 90° матриці, які складаються із взаємно-перпендикулярних рядів лунок (куполів). При орієнтації площини падіння p -поляризованого збуджуючого випромінювання перпендикулярно (паралельно) цим рядам підкладки умову збудження SPP можна записати в скалярному вигляді таким чином [24]:

$$\text{Re}(k_{SPP}) = nk_0 \sin \theta \pm mG, \quad (1)$$

де $\text{Re}(k_{SPP})$ – дійсна частина k_{SPP} , θ – кут падіння світла, m – ціле число ($m \neq 0$) позначає дифракційний порядок SPP, n – показник заломлення навколишнього середовища. Для приблизної оцінки величини хвильового вектора SPP часто застосовується вираз, отриманий для плоскої межі поділу напівнескінчених середовищ [24]. В такому наближенні формула (1) дозволяє визначити кут падіння, при якому буде збуджуватись SPP для заданої довжини хвилі падаючого випромінювання, тобто побудувати дисперсійні залежності SPP, що збуджуються на межах поділу метал/повітря в координатах θ від λ . Для розрахунків використано оптичні константи срібла з [25].

Збудження SPP на рельєфних періодичних структурах (ґратках, чи біґратках) з невеликою глибиною модуляції рельєфу ($h/a < 0,2$), проявляється у вигляді мінімуму на кутовій, чи спектральній залежності дзеркального відбиття [26]. Для структур з більшими значеннями h/a (як у нашому випадку для обох досліджуваних зразків) мінімум “деградує” і плазмонний резонанс може проявитись у вигляді різкої зміни величини відбиття або ж його максимуму.

На рис. 4, а, b наведено результати вимірювання спектрально-кутових залежностей дзеркального відбиття R_p p -поляризованого випромінювання від досліджуваних SERS підкладок у формі матриці лунок (а) та куполів (b). Площина падіння випромінювання під час цих вимірювань була орієнтована перпендикулярно (паралельно) сформо-

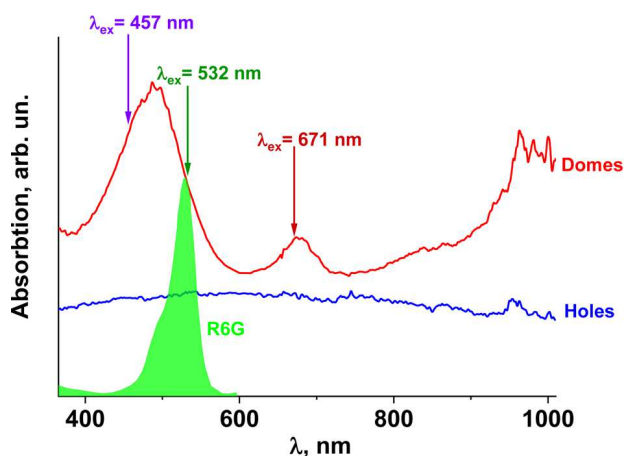


Рис. 5. Спектри поглинання біґраток з куполами та лунками та спектр поглинання аналіту (родамін у 6G). Стрілками показано довжини хвиль лазерного випромінювання, що використовувалося для збудження раманівських спектрів

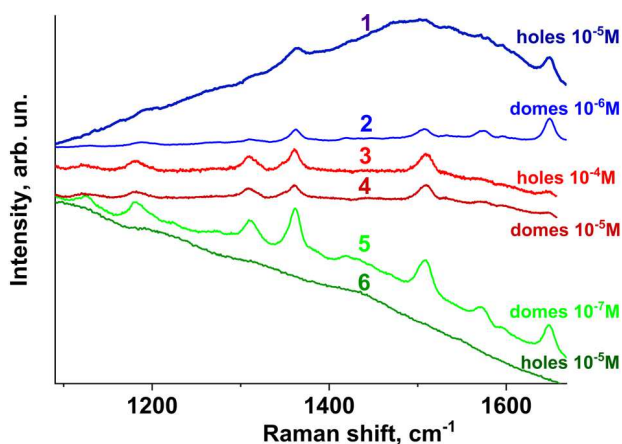


Рис. 6. Раманівські спектри стандартного аналіту R6G різної концентрації, осадженого на SERS підкладкинки з куполами та лунками, при збудженні лазерним випромінюванням з різними довжинами хвиль: 1, 2 – 457 нм; 3, 4 – 671 нм; 5, 6 – 532 нм

ваним рядом SERS підкладинок. З рис. 4, *a* видно, що на зразку із лунками спостерігається збудження SPP +1, -2, та +2 порядків. Деякі відхилення експериментальних результатів від розрахованих кривих зумовлене використанням при розрахунках наближення “мілко́го рельєфу” та нехтуванням впливу тонкого шару Au (10 нм), який покриває шар Ag (70 нм).

На матриці конусів (рис. 4, *b*) спостерігається лише збудження SPP +1 порядку в обмеженому

спектрально-кутовому інтервалі ($0,6 \leq \lambda \leq 1$ мкм, $10^\circ \leq \theta \leq 37^\circ$). Крім того, в тому ж кутовому інтервалі спостерігається смуга інтенсивного відбиття на ділянці спектра $0,57 \leq \lambda \leq 0,7$ мкм, спектральне положення якої практично не змінюється при зміні кута падіння. Така особливість характерна для збудження LSPR на металізованих періодичних структурах [27]. Таким чином, можна стверджувати, що на досліджуваних зразках спостерігаються збудження як локальних плазмонних резонансів (матриця куполів), так і плазмон-поляритонних поверхневих хвиль (в обох зразках). Як відомо [26], залежність ефективності збудження SPP від h/a має вигляд кривої з максимумом, тобто існує оптимальне значення h/a , яке забезпечує максимальну перекачку енергії падаючої електромагнітної хвилі в поверхневу плазмон-поляритонну моду. Для срібла це значення становить 0,042 [28], що значно менше, ніж глибина модуляції досліджуваних зразків. Тому ефективність збудження SPP на досліджуваних періодичних структурах є невисокою.

Як зазначалося вище, спектрально-кутові залежності R_p , які наведені на рис. 4, були отримані для інтервалу кутів падіння світла від 10 до 70 градусів. Але дослідження раманівських спектрів на цих SERS підклададках проводились при нормальному падінні збуджуючого випромінювання. Тому були проведені також виміри спектрів відбивання досліджуваних зразків при $\theta = 0^\circ$. На рис. 5 наведено спектри поглинання біґраток з куполами та лунками та спектр поглинання родамін у 6G (стрілки показують в яку спектральну ділянку попадало збуджуюче лазерне випромінювання). Останнє з довжинами хвиль 457 та 532 нм попадало в смугу, зумовлену локалізованим плазмонним резонансом на SERS підкладці з куполами, а випромінювання з $\lambda = 671$ нм попадало в іншу, менш інтенсивну смугу поглинання. Тому очікувалося, що при збудженні раманівських спектрів від аналіту R6G випромінюванням з вищенаведеними довжинами хвиль, раманівські сигнали будуть підсилюватися. Водночас для SERS підкладкинки з лунками характерний спектр поглинання без прояву локальних максимумів.

На рис. 6 наведені раманівські спектри від мінімальних концентрацій стандартного аналіту R6G, осадженого на SERS підкладкинки з куполами та лунками, при збудженні спектрів лазерним випро-

мінюванням з різними довжинами хвиль. Як показали дослідження, мінімальна концентрація аналіту R6G (10^{-7} M) реєструється на SERS підкладинці з куполами при збудженні спектра випромінюванням з $\lambda = 532$ нм. Водночас при таких умовах на SERS підкладинці з лунками раманівський спектр взагалі не реєструється (рис. 6, крива б). Це зумовлено з одного боку відсутністю локальної смуги плазмонного поглинання (рис. 5) для цих ґраток, яка б зумовила суттєве плазмонне підсилення раманівського сигналу, а з іншого – це прояв інтенсивної фотолюмінесценції (ФЛ) родаміну 6G. ФЛ від R6G проявляються і на SERS підкладинці з куполами, однак більш суттєве підсилення раманівських мод в цьому випадку дозволяє зареєструвати раманівські смуги на фоні інтенсивної ФЛ (рис. 6, крива 5).

При збудженні раманівських спектрів випромінюванням з $\lambda = 457$ нм на SERS підкладинках з куполами та лунками реєструються сигнали від R6G з концентрацією 10^{-6} M та 10^{-5} M, відповідно. Тобто, в цьому випадку для надійної реєстрації раманівських спектрів на SERS підкладинках з лунками повинен бути осаджений аналіт R6G з на порядок більшою концентрацією. В цьому випадку раманівський спектр добре реєструється на фоні інтенсивної ФЛ, хоча не всі раманівські смуги чітко проявляються (рис. 6, крива 1).

Водночас необхідно зазначити, що і на SERS підкладинці з куполами при збудженні спектрів випромінюванням з $\lambda = 457$ нм аналіт R6G реєструється тільки при осадженні його з концентрацією 10^{-6} M, тобто на порядок більшою в порівнянні з випадком, коли для збудження спектрів використовувалося випромінювання з $\lambda = 532$ нм. Цей факт є добре зрозумілий, оскільки при $\lambda = 532$ нм крім плазмонного підсилення, відбувається підсилення за рахунок реалізації класичного резонансного раманівського розсіювання.

При збудженні раманівських спектрів від аналіту R6G випромінюванням з $\lambda = 671$ нм підсилення сигналу як для куполів, так і для лунок є слабшим, в порівнянні з вищенаведеними випадками. При цьому надійно реєструються сигнали від R6G на SERS підкладинках з куполами та лунками з концентраціями 10^{-5} M та 10^{-4} M, відповідно. Зменшення на порядок підсилення сигналу від R6G при використанні випромінюванням з $\lambda = 671$ нм може бути зумовлено двома причинами. По-перше,

при однакових густинах потужності збуджуючого лазерного випромінювання при нерезонансних умовах інтенсивність раманівського сигналу пропорційна четвертому ступеню частоти лазерного випромінювання, з чого слідує, що чим менша довжина хвилі, тим більша буде інтенсивність раманівських смуг. По-друге, як видно з рис. 5 інтенсивність смуги плазмонного поглинання для куполів в області 671 нм суттєво менша за інтенсивність відповідної смуги в області 457 та 532 нм, відповідно, і плазмонне підсилення раманівських сигналів буде суттєво меншим.

Варто також відзначити, що морфологія обох типів сформованих SERS підкладинок не сприяє формуванню гарячих точок, які суттєво можуть збільшити коефіцієнт підсилення раманівських сигналів від аналітів. Вершини конусів в якійсь мірі можуть бути їх наближенням, але їх поверхнева густина дуже мала. Тому в подальшому потрібно розробити такі підкладинки, щоб верхній шар металу був наноструктурованим.

4. Висновки

В роботі продемонстровано можливість формування SERS підкладинок з латерально-впорядкованими куполами або лунками методом інтерференційної фотолітографії. Методом АСМ встановлено морфологію поверхонь SERS підкладинок, зокрема показано, що періоди ґраток в обох випадках дорівнюють 1200 нм, глибини лунок і висоти куполів дорівнюють ~ 350 нм. Наступне осадження шарів алюмінію (80 нм), срібла (70 нм) та золота (10 нм) практично не змінює глибини лунок та висоти куполів, проте призводить до зменшення діаметрів лунок на 10–15% та незначного ($\sim 5\%$) збільшення розмірів куполів.

В результаті вивчення оптичних властивостей виготовлених структур за допомогою вимірювання спектрально-кутових залежностей відбиття поляризованого світла в діапазоні довжин хвиль 0,4–1,1 мкм та кутів падіння 10–70° продемонстровано, що на сформованих SERS підкладинках спостерігаються збудження як локальних плазмонних резонансів (структури з куполами), так і плазмон-поляритонних поверхневих хвиль (в обох типах структур).

Продемонстровано, що сформовані структури з латерально-впорядкованими куполами та лунками є ефективними SERS підкладинками, причо-

му структури з куполами більш ефективно (на порядок) підсилюють раманівський сигнал від стандартного аналізу R6G. Останнє зумовлено тим, що при нормальному падінні збуджуючого лазерного випромінювання на SERS підкладку, поверхня якої є ансамблем з куполами, ефективно збуджуються локалізовані плазмони в спектральних областях з максимумами 488 та 676 нм, а в SERS підкладці з лунками в їх спектрі поглинання такі особливості не проявляються.

- S.A. Meyer, E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin. Combining surface plasmon resonance (spr) spectroscopy with surface-enhanced raman scattering (SERS). *Anal. Chem.* **83**, 2337 (2011).
- R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris. A review on surface-enhanced raman scattering. *Biosensors* **9**, 57 (2019).
- C. Xiao, Z. Chen, M. Qin, D. Zhang, H. Wu. Two dimensional sinusoidal Ag nanograting exhibits polarization-independent surface-enhanced Raman spectroscopy and its surface plasmon polariton and localized surface plasmon coupling with Au nanospheres colloids. *J. Raman Spectrosc.* **50**, 1 (2018).
- L. Lan, Y. Gao, X. Fan, M. Li, Q. Hao, T. Qiu. The origin of ultrasensitive SERS sensing beyond plasmonics. *Front. Phys.* **16** (4), 43300 (2021).
- M.V. Chursanova, L.P. Germash, V.O. Yuhymchuk, V.M. Dzhagan, I.A. Khodasevich, D. Cojoc. Optimization of porous silicon preparation technology for SERS applications. *Appl. Surface Sci.* **256** (11), 3369 (2010).
- V. Cupil-Garcia, P. Strobbia, B.M. Crawford, H.-N. Wang, H. Ngo, Y. Liu, T. Vo-Dinh. Plasmonic nanoplatforms: From surface-enhanced Raman scattering sensing to biomedical applications. *J. Raman Spectrosc.* **52**, 1 (2020).
- S. Schlucker. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4756 (2014).
- W. Xie, Sebastian Schlucker. Medical applications of surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5329 (2013).
- Z.A. Nima, A. Biswas, I.S. Bayer, F.D. Hardcastle, D. Perry, A. Ghosh, E. Dervishi, A.S. Biris. Applications of surface-enhanced Raman scattering in advanced bio-medical technologies and diagnostics. *Drug Metab. Rev.* **46**, 155 (2014) Informa Healthcare USA, Inc.
- P.H.B. Aoki, L.N. Furini, P. Alessio, A.E. Aliaga, C.J.L. Constantino. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) applied to cancer diagnosis and detection of pesticides, explosives, and drugs. *Rev. Anal. Chem.* **32** (1), 55 (2013).
- M. Leona, J. Stenger, E. Ferloni. Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art. *J. Raman Spectrosc.* **37**, 981 (2006).
- N.P.W. Pieczonka, R.F. Aroca. Single molecule analysis by surfaced-enhanced Raman scattering. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 946 (2008).
- W. Yue, Z. Wang, J. Whittaker, F. Lopez-royo, Y. Yangd, A.V. Zayats. Amplification of surface-enhanced raman scattering due to substrate-mediated localized surface plasmons in gold nanodimers. *J. Materials Chem. C* **4** (1), 2 (2016).
- N. Valley, N. Greeneltch, R.P. Van Duyne, G.C. Schatz. A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2599 (2013).
- Ye. Kalachyova, D. Mares, O. Lyutakov, M. Kostejn, L. Lapcak, V. Švorčík. Surface plasmon polaritons on silver gratings for optimal SERS response. *J. Phys. Chem. C* **119**, 9506 (2015).
- D. Barchiesi, A. Otto. *Excitations of Surface Plasmon Polaritons by Attenuated Total Reflection, Revisited* (Springer, 2013).
- S.L. Kleinman, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, J.A. Dieringer, R.P. Van Duyne. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 21 (2013).
- V.O. Yuhymchuk, S.A. Kostyukevych, V.M. Dzhagan, A.G. Milekhin, E.E. Rodyakina, I.B. Yanchuk, P.Ye. Shepeliavy, M.Ya. Valakh, K.V. Kostyukevych, V.O. Lysiuk, I.V. Tverdokhlib. SERS of Rhodamine 6G on substrates with laterally ordered and random gold nanoislands. *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* **15** (3), 232 (2012).
- M.V. Chursanova, V.M. Dzhagan, V.O. Yuhymchuk, O.S. Lytvyn, M.Y. Valakh, I.A. Khodasevich, D. Lehmann, D.R.T. Zahn, C. Waurisch, S.G. Hickey. Nanostructured silver substrates with stable and universal SERS properties: Application to organic molecules and semiconductor nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 403 (2010).
- V.O. Yuhymchuk, O.M. Hreshchuk, V.M. Dzhagan, M.V. Sakhno, M.A. Skoryk, S.R. Lavoryk, G.Y. Rudko, N.A. Matveevskaya, T.G. Beynik, M.Ya. Valakh. Experimental studies and modeling of "starlike" plasmonic nanostructures for SERS application. *Phys. Stat. Sol. (b)* **256** (2), 1800280 (2019).
- V. Dan'ko, M. Dmitruk, I. Indutnyi, S. Mamykin, V. Myn'ko, M. Lukaniuk, P. Shepeliavyi, P. Lytvyn. Fabrication of periodic plasmonic structures using interference lithography and chalcogenide photoresist. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 497 (2015).
- I.Z. Indutnyy, M. Popescu, A. Lorinczi, F. Sava, V.I. Min'ko, P.E. Shepeliavyi, V.A. Dan'ko. Fabrication of submicrometer periodic structures using interference lithography and two-layer chalcogenide photoresist. *J. Optoelectron. and Advanced Mater.* **11** (12), 1967 (2009).
- V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, V.I. Mynko, P.M. Lytvyn, M.V. Lukaniuk, H.V. Bandarenka, A.L. Dolgyi, S.V. Redko. Formation of laterally ordered arrays of noble metal

- nanocavities for SERS substrates by using interference photolithography. *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* **24** (1), 48 (2021).
24. N.L. Dmitruk, V.G. Litovchenko, V.L. Strygowsky. *Surface Polaritons in Semiconductors and Dielectrics* (Naukova Dumka, 1989), P. 375.
 25. P.B. Johnson, R.W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
 26. І.З. Індутний, В.І. Минько, М.В. Сопінський, В.А. Данько, П.М. Литвин, А.А. Корчовий. Залежність ефективності збудження поверхневих плазмон-поляритонів від глибини рельєфу алюмінієвої ґратки. *Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка* **55**, 117 (2020).
 27. M.V. Sosnova, N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, S.V. Mamykin. Local plasmon excitations in one-dimensional array of metal nanowires for sensor applications. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics, Springer* **99**, 493 (2010).
 28. I.Z. Indutnyi, V.I. Mynko, M.V. Sopinsky, V.A. Dan'ko, P.M. Lytvyn. The effect of surface plasmon-polaritons on the photostimulated diffusion in light-sensitive Ag-As₄Ge₃₀S₆₆ structures. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **24**, 436 (2021).

Одержано 04.12.23

*I.Z. Indutnyi, V.O. Yukhymchuk, V.I. Mynko,
S.V. Mamykin, N.V. Mazur, O.F. Isaiëva, V.M. Dzhagan,
V.A. Danko, V.S. Yefanov, A.A. Korchovy, P.M. Lytvyn*

SHAPE EFFECT OF LATEROALLY
ORDERED NANOSTRUCTURES ON THE EFFICIENCY
OF SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING

Bigratings of two types, with laterally arranged domes or holes, are formed on relief-forming chalcogenide layers As₁₀Ge₃₀S₆₀

using the interference photolithography method. Coating such bigratings with aluminum (80 nm), silver (70 nm), and gold (10 nm) layers makes it possible to obtain surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates of two types. Changes in the surface morphology of SERS substrates during the process of their formation are studied using the atomic force microscopy. It is shown that the periods of SERS substrates of both types are about 1200 nm, and the holes' depth and the domes' height are about 350 nm. The subsequent deposition of metal layers on the formed reliefs had little effect on the holes' diameters and the domes' dimensions. The measurements of the spectral-angular dependences of the polarized light reflection from the formed SERS substrates in a wavelength interval of 0.4–1.1 μm and at incidence angles of 10–70° demonstrated the excitation of both local plasmon resonances (in the structures with domes) and plasmon-polariton surface waves (in the structures of both types) in those substrates. It is shown that the formed structures with laterally ordered domes and holes are effective SERS substrates. It is found that the structures with domes used to excite the Raman spectra of the laser radiation with wavelengths of 457, 532, and 671 nm are an order of magnitude more effective when enhancing the Raman signal from the standard R6G analyte. It occurs, because, when the exciting laser radiation is normally incident on the structures with domes, localized plasmons are effectively excited in spectral intervals with maxima at 488 and 676 nm, whereas such features were not observed in the absorption spectra of the structures with holes.

Keywords: SERS, Raman spectroscopy, bigratings, localized plasmon resonance, surface plasmon resonance, atomic force microscopy (AFM), interference photolithography.