

Ing. Ing. arch. Ľubomír Vančo

Autoreferát dizertačnej práce

VYBRANÉ PROBLÉMY POVRCHOVO ZOSILNENEJ RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE

na získanie akademickej hodnosti philosophiæ doctor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe mikroelektronika

v študijnom odbore 5.2.13 elektronika

Miesto a dátum: Bratislava, júl 2015

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

Ing. Ing. arch. Ľubomír Vančo

Autoreferát dizertačnej práce

VYBRANÉ PROBLÉMY POVRCHOVO ZOSILNENEJ RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE

na získanie akademickej hodnosti philosophiæ doctor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe mikroelektronika

Miesto a dátum: Bratislava, júl 2015

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia			
Na	Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave		
Predkladateľ:	Ing. Ing. arch. Ľubomír Vančo Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave Ilkovičova 3. 812 19 Bratislava		
Školiteľ:	Ing. Magdaléna Kadlečíková, PhD. Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava		
Oponenti:	RNDr. Martin Hulman, PhD. Elektrotechnický ústav SAV Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava		
	Prof. RNDr. Peter Markoš, DrSc. Fakulta matematiky, fyziky a informatiky UK Mlynská dolina, 842 48 Bratislava		

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná: 11.08.2015 o 11.00 hod.

na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v BratislaveIlkovičova 3, 812 19 Bratislava

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec

1	ÚVOD4	
2	CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE4	
3	SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY4	
	3.1 Ramanov rozptyl4	
	3.2 Metódy zosilnenia intenzity Ramanových pásiem5	
4	ZHRNUTIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV7	
	4.1 Obmedzenia klasickej Ramanovej spektroskopie mikroštruktúr a aplikácia SERS7	
	 4.2 Interferenčné zosilnenie dominantného Ramanovho pásma monokryštalického kremíka v štruktúre Si/SiO₂/vzduch10 	
	4.3 Interferenčné zosilnenie Ramanovho pásma 1510 cm ⁻¹ rodamínu 6G na substrátoch s aktívnou vrstvou	
5	ZHRNUTIE NOVÝCH POZNATKOV A PRÍNOSOV DIZERTAČNEJ PRÁCE17	
6	ZÁVER	
7	RESUME	
8	POUŽITÁ LITERATÚRA19	
9	ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ AUTORA20	

1 Úvod

Ramanova spektroskopia (RS) je jedinečnou metódou identifikácie materiálov a je široko využívaná v materiálovom výskume. Ramanove spektrum je nezameniteľným identifikačným znakom látky. Rôzne fyzikálne a chemické javy, ktoré sa uplatňujú vo vnútri látok a na ich rozhraniach s inými materiálmi, majú často kvantový charakter a premietajú sa do zmien v Ramanovom spektre. Metóda sa oproti iným analytickým technikám vyznačuje jednoduchosťou: nevyžaduje vákuum a zložitú prípravu vzorky.

Napriek výhodám trpí metóda vážnymi problémami zapríčinenými fotoluminiscenciou a malým prierezom pre Ramanov rozptyl. Fotoluminiscencia je zapríčinená elektrónovými prechodmi, následkom čoho je Ramanove spektrum prekryté fotoluminiscenčným spektrom. Pri analýze pomocou RS je nutné využívať mnohonásobné akvizície a priemerovanie signálu v kombinácii s vysokými integračnými časmi, čo má za následok dlhé trvanie experimentu, alebo je možnosť detekcie úplne vylúčená. Pri použití veľkých excitačných výkonov a pri dlhom čase akvizície spektra hrozí riziko tepelnej alebo svetelnej degradácie skúmanej látky; nie vždy sú produkty degradácie predvídateľné.

Fotoluminiscencia sa pri splnení určitých predpokladov dá potlačiť napríklad metódou povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie (SERS). Technika je založená na lokálnom zosilnení elektromagnetického poľa dopadajúceho na nanoštruktúrovaný kovový (tzv. aktívny) povrch. Molekula vyšetrovanej látky, ak je schopná adsorpcie na pripravený povrch, vykazuje zosilnené Ramanove spektrum v dôsledku interakcie elektromagnetických vĺn s nanoštruktúrou. Zosilnenie je určené elektrooptickými vlastnosťami rozhrania a silno závisí od frekvencie budiaceho žiarenia. SERS je považovaná za výrazne užitočnú aplikáciu nanotechnológií. Ďalšie zosilnenie Ramanových pásiem je možné docieliť konštruktívnou interferenciou svetla pridaním vhodne zvolenej interferenčnej vrstvy.

2 Ciele dizertačnej práce

- A. Vypracovať metodiku povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie v podmienkach nášho laboratória.
- B. Navrhnúť a technologicky realizovať aktívne štruktúry vhodné pre SERS.
- C. Aplikovať SERS na vybrané tuhé látky.
- a) Navrhnúť analytický postup identifikácie materiálov s potlačenou Ramanovou odozvou.
- b) Opísať mechanizmus zosilnenia intenzity Ramanových pásiem v konkrétnych vrstvených štruktúrach.

3 Súčasný stav riešenej problematiky

3.1 Ramanov rozptyl

Ramanov rozptyl je nepružný rozptyl fotónu na fonóne (fonónom myslíme kvantum vibračnej, rotačnej elastickej energie). Všeobecnej aplikácii Ramanovej spektroskopie pri vyšetrovaní látok bránia dva problémy: nízka pravdepodobnosť rozptylu (jeden z 10^7-10^8 fotónov je rozptýlený) a fotoluminiscencia. Diferenciálne rozptylové prierezy pre Ramanov rozptyl sa pohybujú¹ v rádoch $10^{-26}-10^{-32}$ cm² sr⁻¹ a výrazne narastajú so znižovaným vlnovej dĺžky. Mohlo by sa zdať, že využitie menších vlnových dĺžok pri excitácii je riešením problému, ale so znížením vlnovej dĺžky sa zvyšuje

vplyv fotoluminiscencie, ktorá môže úplne prevážiť nad Ramanovým rozptylom a prekryje Ramanove pásma kontinuom.

Ťažkosti spojené s experimentálnym pozorovaním Ramanových spektier doteraz motivujú k hľadaniu spôsobov zväčšenia rozptylových prierezov. Existujú rôzne modifikácie Ramanovej spektroskopie, pri ktorých majú aj slabé nelineárne efekty odozvu v Ramanovom spektre. Nelinearity umožňujú dôkladnejšie štúdium molekúl a látok z fyzikálneho aj chemického hľadiska. Na druhej strane, princípy, na ktorých je zosilňovanie odozvy v Ramanovom spektre založené predstavujú samostatné a príťažlivé fyzikálne problémy.

Ak opomenieme špeciálne techniky ("Hyper Raman Spectroscopy, Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy, Coherent Stokes Raman Spectroscopy, Stimulated Raman Spectroscopy"), existuje niekoľko metód eliminovania fluorescencie založených na fyzikálnom princípe (excitačná vlnová dĺžka je v oblasti bez fluorescencie, časovo rozlíšená Ramanova spektroskopia^{2,3}, diferenčná Ramanova spektroskopia s posunutou excitáciou⁴) alebo na dodatočnej matematickej úprave spektra^{5,6} (skrátenie Fourierovej transformácie, diferenčná Ramanova spektroskopia s posunutou mriežkou⁷). Predmetom tejto práce je modifikácia metódy povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie ("Surface Enhanced Raman Spectroscopy")

3.2 Metódy zosilnenia intenzity Ramanových pásiem

Intenzita Ramanových pásiem je úmerná druhej mocnine veľkosti vektora polarizácie, $I \sim /\mathbf{p}/^2$, veľkosť vektora polarizácie je možné zväčšiť dvoma spôsobmi:

- a. zväčšením polarizovateľnosti
 - a.1 voľbou vhodnej energie excitačného zväzku
 - a.2 chemickou cestou
- b. zväčšením intenzity elektrického poľa v mieste, kde sa nachádza vyšetrovaná molekula
 - b.1 interferenciou excitačného alebo rozptýleného žiarenia
 - b.2 vybudením lokalizovaných plazmón- polaritónov

Rezonančný prechod. Ak je energia (frekvencia) budiaceho žiarenia blízka energii (frekvencii) potrebnej na vybudenie molekuly zo základného do excitovaného stavu, dochádza k zosilneniu Ramanových pásiem, ktoré prináležia módom excitovaných atómov. V spektre sa selektívne zosilňujú módy s faktorom zosilnenia 10^3 – 10^5 . Dôvodom zosilnenia je prudký vzrast polarizovateľnosti v rezonancii^{8,9}.

Chemické zosilnenie. Pre chemické zosilnenie je kľúčová prítomnosť tzv. aktívneho substrátu (zväčša kovovej nanoštruktúry, ktorá zabezpečuje interakciu s analytom). Interakcia je možná tromi spôsobmi:

- a. ako perturbácia elektrónovej štruktúry, bez prítomnosti kovalentnej väzby, ktorá spôsobuje miernu zmenu polarizovateľnosti¹⁰
- b. ako výrazná zmena polarizovateľnosti pri naviazaní molekúl na kovový povrch kovalentnou väbou, vytvorením povrchového komplexu, napr. cez chloridový ión¹¹
- c. ako svetlom indukovaný prechod elektrónov z Fermiho hladiny v kove na hladiny najvyššieho obsadeného molekulového orbitálu molekuly¹²

Interferencia žiarenia. Interferencia v optických rezonátoroch umožňuje mierne zvýšiť amplitúdu intenzity elektrického poľa v mieste vyšetrovaného materiálu. Napriek tomu, že zosilnenie môže dosiahnuť asi 1,5–2 násobok pôvodnej amplitúdy, v závislosti od optických vlastností dotknutých

rozhraní, vhodnou voľbou materiálu a hrúbky interferenčnej vrstvy je možné zosilniť Ramanove spektrum deponovanej tenkej vrstvy faktorom 10^3 , v praxi však zosilnenie dosahuje do $\approx 50^{13}$.

Pre správnu funkciu štruktúry je kritická hrúbka interferenčnej vrstvy, vyrobenej najlepšie z materiálu bez optických strát pre vlnové dĺžky ${}^{e}\lambda$ resp. ${}^{s}\lambda$ excitačnej, resp. rozptýlenej vlny, ako aj kvalita reflektora spodného rozhrania. Interferenčná štruktúra vlastne tvorí Fabry–Pérot rezonátor, takže najväčšie zosilnenie sa dosiahne pri hrúbkach interferenčnej vrstvy $\approx {}^{e}\lambda/4n$ a ich nepárnych násobkoch; *n* je index lomu interferenčnej vrstvy¹⁴. Interferencia bola využitá pri zosilnení charakteristických Ramanových pásiem tenkých vrstiev kovov^{15,16}, grafénu^{17,18} a napnutých SiGe vrstiev¹⁹.

Rezonancia lokalizovaných plazmón-polaritónov (LSPR). Technika povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie (SERS) je založená na vybudení lokalizovaných plazmón-polaritónov^{20,21}, elektromagnetických vĺn viazaných a rozptýlených na malých časticiach. Pri vybudení LSPR dochádza k zväčšeniu intenzity elektrického poľa pri povrchu častice a zväčšenie rozptylového prierezu je tak vysoké, že v niektorých prípadoch je možné pozorovať Ramanove spektrum "individuálnej" molekuly^{22,23}. S vybudením LSPR súvisia dva dominantné efekty, ktoré ovplyvňujú elektromagnetické zosilnenie intenzity Ramanových pásiem:^{24,25}

- a. zosilnenie lokálneho elektrického poľa,
- b. radiačné zosilnenie.

Zosilnenie lokálneho poľa je spôsobené polarizáciou (najčastejšie kovovej) nanočastice a ak umiestnime vyšetrovanú molekulu niekde do blízkosti povrchu nanočastice, dôjde k nárastu intenzity Ramanových pásiem molekuly. Polarizácia kovovej častice neovplyvňuje molekulu priamo, iba modifikuje elektrické pole, ktoré na ňu pôsobí. Odozvu materiálu zabezpečuje polarizovateľnosť vyšetrovanej molekuly, nie kovu. Radiačné zosilnenie je zosilnenie rozptýleného žiarenia. Oscilujúci dipól je v prítomnosti kovovej častice nútený vyžarovať do priestoru viac energie²⁶. Vyčíslenie radiačného zosilnenia je problematické, ako priblíženie sa akceptuje rovnaká hodnota ako je hodnota zosilnenia lokálneho poľa. Zosilnenie lokálneho poľa a radiačné zosilnenie sa násobia.

Do celkového zosilnenia ešte vstupuje "lightning rod effect" – zhustenie siločiar elektrického poľa v miestach veľkej diferenciálnej krivosti štruktúry (napr. hroty, hrany)²⁶ a interakcia LSPR módov individuálnych nanočastíc oddelených veľmi úzkou (1 nm) medzerou v miestach tzv. "hot spots". Týchto miest obyčajne nie je veľa, ich plocha tvorí stotiny percenta plochy častíc, ale dávajú tak veľké zosilnenie, že do intenzity Ramanovho spektra prispievajú rádovo v desiatkach percent²⁷. Celkové zosilnenie pri metóde SERS dosahuje maximálne hodnoty asi 10^{11} – 10^{12} .

Pri príprave aktívnych substrátov pre SERS je nutné vytvoriť nespojitú (kovovú) nanoštruktúru s LSPR v oblasti okolo vlnovej dĺžky excitačného lúča. Technicky je možné aktívny substrát realizovať rôznymi spôsobmi: cyklickým štruktúrovaním kovovej anódy v elektrolyte, elektrochemickou depozíciou vhodného materiálu na podložku, vákuovým naparením alebo vákuovým naprášením, laserovou abláciou, litografickými technikami, samoorganizovaním vrstiev (Langmuir–Blodgetove filmy, "nanosphere litography"), leptaním a tvarovaním kovových fólií.

Elektrónová litografia predstavuje najlepší spôsob kontroly polohy a intenzity LSPR a periodicity aktívnej vrstvy. Jej nevýhodou je prácnosť, malá aktívna plocha a veľká nehomogenita faktora zosilnenia. Pri vrstvených štruktúrach, napr. pri kovovej častici obalenej oxidom alebo iným kovom, zaniká pôvodná LSPR a dochádza k vytvoreniu dvoch nových LSPR s maximom pri väčšej a menšej vlnovej dĺžke ako bola vlnová dĺžka maxima pôvodnej LSPR²⁸.

V dizertačnej práci sa venujeme kombinácii interferenčného a plazmonického zosilnenia vo vrstvených štruktúrach, ktorou sa zaoberalo málo štúdií. Najsystematickejšou sa javí Ref.29, kde bola vyšetrená séria vzoriek s rôznou hrúbkou interferenčnej vrstvy oxidu kremíka s naparenou tenkou vrstvou striebra. Ďalšie práce sa obmedzili na vyšetrenie iba na jednej alebo niekoľko málo hrúbok interferenčnej vrstvy pri použití rôznych materiálov^{30,31}.

4 Zhrnutie dosiahnutých výsledkov

4.1 Obmedzenia klasickej Ramanovej spektroskopie mikroštruktúr a aplikácia SERS

Odhad hrúbky vrstviev vo vrstvených štruktúrach. Zaostrený laserový zväzok je možné využiť pri vyšetrovaní mikroštruktúr. V mikroelektronike a materiálovom inžinierstve sa často vyskytujú viacvrstevné mikroštruktúry: tenké vrstvy SiO₂, ZnO, CaF₂, Si₃N₄, NCD (nanokryštalický diamant), a i. sa využívajú ako izolačné, pasivačné, tunelovacie, interferenčné vrstvy a pod. Napriek obmedzeniu v laterálnom a hĺbkovom rozlíšení je intenzita Ramanových pásiem citlivá na interferenciu svetla vo vrstvách štruktúr. Hrúbka vrstiev sa môže nedeštruktívne odhadnúť z hodnoty zosilnenia charakteristického Ramanovho pásma materiálu umiestneného pod ňou. Významným príkladom je štruktúra Si/SiO₂/vzduch. Hodnota zosilnenia charakteristického Ramanovho pásma kremíka priamo určuje hrúbku vrchnej vrstvy SiO₂ ako ukážeme v nasledujúcich častiach.

Odhad teploty v mikroelektronických štruktúrach. Zvýšenie teploty sa v Ramanovom spektre prejaví posunom Ramanových pásiem smerom k nižším vlnočtom. Nepríjemnou vlastnosťou teplotného posunu pásiem je, že so zvyšovaním teploty výrazne klesá ich intenzita v Stokesovej oblasti. Akékoľvek zvýšenie intenzity pásiem (napr. v dôsledku interferencie vo vrstvených štruktúrach) je vítaným javom, pretože umožňuje lepšie odčítať pozíciu maxima.

Teplotnú závislosť pozície pásiem sme využili pri odhade lokálnej teploty v kanáli HEMT ("High Electron Mobility Transistor") na báze AlGaN/GaN deponovaného na substráte z SiC. Pre správnu činnosť tranzistora je dôležité poznať šírenie tepla a lokalizovať jeho zdroj. Teplo pochádza pravdepodobne z lokálnych strát pri hrane "gate" elektródy zo strany "drain" elektródy.



Obr.1: (A) snímka z optického mikroskopu zobrazujúca detail kanála HEMT tranzistora a dráhu čiarového skenu (30 krokov), (B) pozícia stredu pásma E_2^H pásma GaN pozdĺž kanála pri rôznych pracovných podmienkach so zodpovedajúcou teplotou.

Na Obr.1A je mikroskopická snímka kanála HEMT s vyznačením dráhy čiarového skenu s počtom krokov a na Obr.1B sú pozície stredu pásma E_2^H GaN pozdĺž kanála pri rôznych pracovných podmienkach. Tranzistor sa zahrieva rôzne podľa veľkosti aplikovaného napätia V_{DS} medzi elektródami "drain" a "source" a podľa použitia chladiča. Analýzou sme zistili, že celý čip tranzistora má rovnakú teplotu, čo nezodpovedalo numerickej simulácii, ktorá predpovedala prudký pokles teploty smerom od kanála. Teplota v kanáli pri simulácii a experimentálne určená teplota sa však zhodovali.

Odhad pnutia v mikromechanických štruktúrach. Pri depozícii materiálov na podložky z iných materiálov a pri následných technologických krokoch sa do štruktúr vnáša pnutie. Podobne ako pri zmene teploty aj pri zabudovaní mechanického napätia do materiálu nastáva posun Ramanových pásiem. Zjednodušene je možné povedať, že v ťahu sa pásma posúvajú smerom k nižším vlnočtom, pri tlaku k vyšším vlnočtom. V prípade mikromechanických štruktúr môže celkové mechanické napätie presiahnuť medzu pevnosti a štruktúra sa zničí či unaví neustálym dynamickým namáhaním.

Na Obr.2A sú leptané nosníky z AlN na kremíkovom substráte, znovu s vyznačenou dráhou čiarového skenu s počtom krokov. Na Obr.2B je posun charakteristického pásma E_2^H pásma AlN, ktorý má v nenapnutom stave stred pásma E_2^H v pozícii 657 cm⁻¹. Z obrázka je zreteľný posun smerom k nižším vlnočtom, čo indikuje ťahové napätie v osi nosníka.



Obr.2: (A) Leptaný mikromechanický nosník z AlN na kremíkovom substráte s vyznačením počtu krokov a smeru čiarového skenu. (B) Priebeh zmeny pozície Ramanovho pásma E_2^H AlN pozdĺž nosníka v dôsledku mechanického napätia.

Identifikácia fluorescenčných látok a látok vo fluorescenčných matriciach. Látka, ktorá je predmetom analýzy môže byť sama osebe fluorescenčná alebo sa môže nachádzať vo fluorescenčnej matrici. V oboch prípadoch bude Ramanova odozva potlačená. Na Obr.3A je zaujímavý príklad stratigrafie farebnej vrstvy historickej oltárnej maľby z r. 1870. Najvrchnejšia vrstva hrubá asi 20 μ m obsahuje olovenú bielobu (2PbCO₃. Pb(OH)₂). Samotný pigment v práškovej forme má dostatočne veľký Ramanov rozptylový prierez a nebýva problém s jeho identifikáciou. Ak sa však nachádza v olejovom pojive, ktoré postupne oxiduje a nasycuje svoj uhľovodíkový reťazec jednoduchými väzbami, dochádza k výraznému zakrytiu dominantného dubletu A₁ aniónu (CO₃)²⁻ so stredmi pri 1050-1052 cm⁻¹ ako je zrejmé z Obr.3B.

Ďalším vypuklým prípadom fluorescencie sú organické farbivá s elektrónovými prechodmi vo viditeľnej oblasti: v zázname z Ramanovho spektrometra (podobne ako na Obr. 3B) sa neobjaví ani

náznak Ramanových pásiem. Aby Ramanove spektrum bolo viditeľné, je nutné eliminovať fluorescenciu; v tom je nápomocná metóda SERS. Na Obr.4 je príklad rozlíšenia dvoch atramentov používaných v komerčne dostupných písacích potrebách.



Obr.3: (A) SEM snímka priečneho rezu vzorkou historickej olejomaľby z bočného oltára Kostola sv. Štefana v Galante (signované Jos. Chr. Mayer, 1870). Na hrubej podkladovej vrstve je jemnejšia imprimitúra alebo maľba s obsahom olovenej bieloby. (B) Záznam z Ramanovho spektrometra vrchnej vrstvy. Vysoká fotoluminiscencia prekrýva Ramanove pásma, viditeľné sú tzv. "ripples", periodické zákmity spôsobené interferenciou svetla vo vrstvách "edge" filtra. Takýto záznam je z hľadiska materiálovej analýzy nečitateľný. Spodné spektrum je Ramanove spektrum olovenej bieloby v práškovej forme.

Atramenty boli deponované priamo perom na aktívny substrát tvorený tenkou vrstvou NCD (nanokryštalický diamant) na kremíkovej podložke (Obr.4A), na ktorú bola naparená vrstva striebra (≈15 nm hrubá) znázornená na Obr.4B. Kombinácia NCD a strieborných ostrovčekov vytvorila vhodnú aktívnu vrstvu pre SERS a pre potlačenie fluorescencie a zároveň bola dostatočne adherentná, takže sa pri písaní atramentmi nestierala. Na Obr.4C je mikroskopická snímka krížového ťahu s vyznačením poradia šrafovania a na Obr.4E, F sú Ramanove mapy, z ktorých sa dá jednoznačne rozlíšiť medzi použitými atramentmi ako aj poradie šrafovania. Náš prístup ukázal užitočnosť metódy SERS: rozlíšenie bolo možné na základe subtílnych spektrálnych diferencií a vďaka potlačeniu fluorescencie.

Výber aktívneho substrátu pre SERS. V počiatočnej fáze experimentu sme nesprávne predpokladali, že zrná NCD po naparení striebornej vrstvy významným spôsobom prispievajú k excitácii lokalizovaných plazmón-polaritónov, v dôsledku čoho dochádza k výraznému potlačeniu fluorescencie a zvýšeniu intenzity Ramanových pásiem. Postrehli sme závislosť intenzity pásiem od hrúbky diamantovej vrstvy z čoho sme napokon usúdili na aditívne interferenčné zosilnenie v kombinácii s plazmonickým zosilnením. Kvantifikácia jednotlivých príspevkov do zosilnenia nebola možná kvôli ťažko kontrolovateľným lokálnym zmenám v hrúbke NCD vrstvy a kvôli náhodnej veľkosti a geometrii NCD zŕn. Preto sme v ďalšej práci namiesto NCD vrstvy zvolili interferenčnú vrstvu SiO₂, ktorej parametre (hrúbka, drsnosť) je možné jednoduchšie kontrolovať. Ako sondu sme zvolili rodamín 6G, ktorý je vhodný pre tento druh experimentov. Tento postup sa ukázal ako efektívny a systematika experimentu bola vedená spôsobom ako pokračuje v nasledujúcich kapitolách.



Obr.4: (A) Vrstva NCD pred naparením striebra, (B) vrstva NCD po naparení striebornej vrstvy s°hrúbkou \approx 15 nm, (C) snímka krížového ťahu dvoch rôznych modrých atramentov z optického mikroskopu s naznačeným poradím šrafovania, (D) Ramanova mapa atramentu B1 z obrázka (C) v spektrálnom okne 1531 – 1551 cm⁻¹. (E) Ramanova mapa atramentu B2 z obrázka (C) v spektrálnom okne 1517 – 1531cm⁻¹, pozri Ref.33. Stupnica v obrázkoch D a E je plocha pod príslušným Ramanovým pásmom.

4.2 Interferenčné zosilnenie dominantného Ramanovho pásma monokryštalického kremíka v štruktúre Si/SiO₂/vzduch

V tejto časti prezentujeme myšlienku vedúcu k originálnemu opisu efektu interferencií v Ramanových spektrách. Ako jednoduchý príklad uvažujeme interferenčnú štruktúru Si/SiO₂/vzduch. Na Obr.5 je zakreslená predstava interferenčného javu pri Ramanovom rozptyle v tejto štruktúre. Budiaca vlna prechádza cez rozhranie 1-2, podstúpi násobný odraz a dosahuje body m_i , i=1,2,3... Body m_i sú zdroje rozptýleného žiarenia a šíria sa z nich vlny s novou frekvenciou. Následne sa zopakuje proces, ktorý prebiehal pri budiacej vlne a vzniknutá vlna dosiahne body k_{ij} , j=1,2,3... V úvahe sme využili, že všetky budiace vlny *i*, ktoré interferujú, považujeme za jedinú budiacu vlnu so zvýšenou amplitúdou intenzity elektrického poľa, ktorá prejde rozhrania 1-2 a 2-3, kde vybudí jedinú rozptýlenú vlnu. Nová vlna potom prejde cez rozhrania 3-2 a 2-1 a vstupuje do spektrometra.



Obr.5: Poradie materiálov jednoduchej vrstvenej štruktúry pripravenej pre experimentálne určenie zosilnenia dominantného Ramanovho pásma kremíka. Zakreslená je aj hrubá predstava interferencie budiacej a rozptýlenej vlny v šikmej incidencii pri vybudení štruktúry zo strany oxidu. Hrúbka vrstvy SiO₂ v experimente bola od 58 do 453 nm. Proces môže byť opísaný formalizmom matice prenosu. Na základe výpočtu po zvážení zjednodušujúcich predpokladov dostaneme v kolmej incidencii vzťah pre faktor zosilnenia *EF*:

$$EF = \left| \frac{\left(1 + {}^{e}r_{12} {}^{e}r_{23} e^{i2\delta_{REF}}\right) \left(1 + {}^{s}r_{12} {}^{s}r_{23} e^{i2\Delta_{REF}}\right)}{\left(1 + {}^{e}r_{12} {}^{e}r_{23} e^{i2\delta}\right) \left(1 + {}^{s}r_{12} {}^{s}r_{23} e^{i2\Delta}\right)} \right|^{2},$$

$$(4.1)$$

kde r_{ij} je reflexný koeficient rozhrania i-j. Horné indexy *e* a *s* sú pre excitačnú a rozptýlenú vlnu, $\delta = 2\pi x e^n n_2/e^\lambda$, $\Delta = 2\pi x n_2/s^\lambda$, n_2 je index lomu vrstvy 2, *x* je jej hrúbka. Z matice prenosu vyplýva pre celkovú reflektanciu štruktúry vzťah

$$R = \left| \frac{r_{23} + r_{12} e^{2i\delta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{2i\delta}} \right|^2.$$
(4.2)

Hodnota zosilnenia je určená Fresnelovými koeficientami na rozhraniach, hrúbkou interferenčnej vrstvy a vlnovými dĺžkami excitačného a rozptýleného svetla. Zároveň, reflektancia ${}^{e}R(x)$ pri vlnovej dĺžke excitačnej vlny ${}^{e}\lambda$ bude iná ako reflektancia ${}^{s}R(x)$ pri vlnovej dĺžke vybudenej vlny ${}^{s}\lambda$. Preto budeme hľadať také zobrazenie, ktoré transformuje funkcie $f: EF(x), g: {}^{e}R(x)$ a $g: {}^{s}R(x)$ na $h: {}^{e}R(x), {}^{s}R(x) \rightarrow EF(x)$. Za vhodné považujeme zobrazenie $h: RR(x) \rightarrow EF(x)$, kde $RR(x) = {}^{e}R(x) \times {}^{s}R(x)$,

$$RR = \left| \frac{\left({}^{e} r_{23} + {}^{e} r_{12} e^{2i\delta} \right) \left({}^{s} r_{23} + {}^{s} r_{12} e^{2i\Delta} \right)}{\left(1 + {}^{e} r_{12} {}^{e} r_{23} e^{2i\delta} \right) \left(1 + {}^{s} r_{12} {}^{s} r_{23} e^{2i\Delta} \right)} \right|^{2}.$$
(4.3)



Obr. 6: (A) Faktor zosilnenia dominantného Ramanovho pásma monokryštálu (111) kremíka vrstvy (červená) a normalizovaný súčin ${}^{e}R \times {}^{s}R$ ako funkcie hrúbky interferenčnej vrstvy (sivá). Súvislé krivky reprezentujú vzťahy (4.1) a (4.3), body sú experimentálne určené hodnoty. Absolútna odchýlka nameraných hodnôt bola v prípade modrých bodov zanedbateľne malá. (B) Rovnaké závislosti v intervale jednej periódy, vypočítané. Bod x = p/2 označuje polperiódu.

Na Obr. 6A je porovnanie grafov funkcií EF(x) a normalizovanej RR(x), $RR_n(x)$, v intervale hrúbok x interferenčnej vrstvy od 0 do 500 nm spolu s experimentálnymi údajmi a v intervale jednej periódy. Je zrejmé, že lokálne maximá EF(x) zodpovedajú lokálnym minimám RR(x) a naopak, teda ak dEF(x)/dx < 0 tak dRR(x)/dx > 0 a naopak. Z porovnania grafov funkcií $RR_n(x)$ a EF(x) v rozsahu jednej periódy na Obr.6B je zrejmé, že jednej hodnote RR_n môže prislúchať viacero hodnôt EF. Zobrazenie $h: RR \rightarrow EF$ nie je funkciou, čo má závažný dôsledok: faktor zosilnenia EF má viacero možných hodnôt mimo globálnych extrémov RR. To neplatí ak ${}^eR = {}^sR$, t.j. pre Rayleighov rozptyl. Na Obr.7A je diagram, ktorý ukazuje možné hodnoty faktora zosilnenia EF pre prislúchajúce hodnoty RR (ďalej iba EFRR diagram). EFRR diagram bol vynesený z vypočítaných hodnôt funkcií EF(x)a RR(x) pre štruktúru Si/SiO₂/vzduch s krokom hrúbky oxidovej vrstvy 1 nm.

Sprava je diagram ohraničený dvoma krivkami, zľava myslenými priamkami spájajúcimi body *A*, *B a C*. Krivka *1* je závislosť $EF({}^{e}R^{2})$ a krivka 2 je závislosť $EF({}^{s}R^{2})$, hranica diagramu leží medzi nimi, čo intuitívne aj očakávame. Súradnice bodov *A* [a_{1},a_{2}], *B* [b_{1},b_{2}], *C* [c_{1},c_{2}], majú nasledovný význam: a_{1} je globálne minimum *RR* pre skúmanú štruktúru, pri ktorom nastáva globálne maximum a_{2} pre *EF*, naopak, b_{1} je globálne maximum *RR* pre skúmanú štruktúru, pri ktorom nastáva globálne minimum b_{2} pre *EF*, c_{1} resp. c_{2} sú hodnoty *RR* resp. *EF* v bode x = p/2. Pre všetky hodnoty *RR* okrem globálnych extrémov ukazuje diagram rozptyl v hodnotách *EF*. Maximálny rozptyl hodnôt *EF*(*RR*)



Obr. 7: EFRR diagram vynesený z funkcií na Obr.6B s krokom 1nm (sivé body), body A, B, C a krivky 1 a 2 sú diskutované v texte. Vložený graf:ten istý EFRR diagram s experimentálne získanými údajmi (červené body), červená čiara je aproximácia podľa (4.4).

nastáva pri hodnote RR = p/2. Zosilnenie je možné v skúmanej štruktúre jednoznačne maximalizovať minimalizovaním odrazenej energie (t.j. viazaním žiarenia do vnútra vzorky) a globálne extrémy *EF* sú v recipročnom vzťahu ku globálnym extrémom *RR*. Experimentálne údaje z intervalu hrúbok interferenčnej vrstvy od 0 do 500 nm musia ležať priamo na hranici diagramu, a môžu byť aproximované funkciou typu

$$EF = a_0 + \sum_{N} a_N \exp(-RR/b_N), \qquad (4.4)$$

ktorej parametre a_0 , a_N , b_N boli vypočítané metódou najmenších štvorcov zo zobrazených experimentálnych údajov pre N = 2 v softvéri Origin 8.5. EFRR diagram považujeme za nový prístup opisu interferenčného javu v Ramanových spektrách pre štruktúru Si/SiO₂/vzduch.

4.3 Interferenčné zosilnenie Ramanovho pásma 1510 cm⁻¹ rodamínu 6G na substrátoch s aktívnou vrstvou

Interferenčnú vrstvu SiO₂ sme aplikovali aj v štruktúre, ktorá je vhodná pre SERS (Obr.8) a je tvorená (v poradí ako nasleduje technologický proces jej prípravy) zrkadlom, interferenčnou vrstvou, aktívnou vrstvou a sondou.

Zrkadlo. Na podložku z monokryštalického kremíka (111) s veľkosťou (1×1) cm bol deponovaný oxid kremíka metódou plazmaticky podporenej chemickej depozície z pár. Rozhranie Si/SiO₂ tvorí zrkadlo. **Interferenčná vrstva.** Tvorí ju SiO₂ deponovaný na kremíkovú podložku, oxid bol deponovaný v 15 rôznych hrúbkach v intervale od 58 nm do 453 nm.

Aktívna vrstva. Aktívna vrstva zabezpečuje adsorpciu sondy na svoj povrch, resp. do jeho najtesnejšej blízkosti, zároveň je jej prítomnosť nutnou podmienkou pre excitáciu lokalizovaných plazmón-polaritónov. Ako aktívna vrstva slúži vrstva strieborných ostrovčekov s ekvivalentnou hrúbkou 50Å deponovaných vákuovým naparením (keďže vrstva je nespojitá, prívlastkom "ekvivalentná hrúbka" sa myslí údaj na ukazovateli hrúbky naparovacieho zariadenia po ukončení naparovania).

Sonda. Ako sondu elektromagnetických efektov v aktívnej interferenčnej štruktúre sme využili rodamín 6G (R6G). Sonda bola deponovaná spin-coatingom z roztoku R6G v izopropylalkohole s koncentráciou 0.5×10^{-3} M.

Okolité prostredie. Okolité prostredie tvorí vzduch s konštantným indexom lomu n=1.



Obr. 8: Vrstvy pripravenej aktívnej interferenčnej štruktúry, odspodu nahor: zrkadlo (Si), interferenčná vrstva (SiO₂), aktívna vrstva s ekvivalentnou hrúbkou 50Å (Ag ostrovčeky), sonda (R6G). R6G vytvára Jagregát, nie je však jasné, či v celej hrúbke depozitu alebo iba čiastočne. Na Obr.9 je SEM snímka naparenej vrstvy striebra s hrúbkou 50 Å s reflexnými spektrami podložky pred a po depozícii aktívnej vrstvy striebra v oblasti 350–900 nm. Strieborná vrstva na kremíku sa vyznačuje plytkou rezonanciou s vrcholom pri ≈ 600 nm, ktorá možno vzniká interakciou lokalizovaných módov individuálnych nanočastíc v dôsledku ich malého rozstupu³⁴.



Obr.9: SEM snímka naparenej vrstvy striebra s hrúbkou 50 Å a reflexné spektrá v geometrii spätného rozptylu v kolmej incidencii kremíkovej podložky pred a po depozícii striebornej vrstvy

Ostrovy sa vyznačujú s veľkou tvarovou variabilitou. To považujeme za hlavný dôvod malej intenzity a veľkej šírky rezonančného pásma. V našich experimentoch v ptítomnosti interferenčnej vrstvy zanikali reflexné maximá od LSPR v intenzívnejších reflexných maximách od interferencie.

Výhoda nami pripravenej štruktúry je v tom, že nie je citlivá na polarizáciu excitačnej vlny, pretože deponovaná aktívna vrstva nemá smerové usporiadanie. Z hľadiska intenzity Ramanových pásiem sú málo intenzívne rezonancie so širokým pásmom medzi ${}^{e}\lambda$ a ${}^{s}\lambda$ priaznivejšie ako ostré rezonancie s maximom vzdialeným od tohto intervalu²⁵.

Intuitívne si predstavujeme, že ak vo vrstevnatej štruktúre s plazmonickou vrstvou (napr. v štruktúre Si/SiO₂/Ag/R6G/vzduch) zabezpečíme rovnakú hrúbku všetkých vrstiev a meniť sa bude iba hrúbka interferenčnej vrstvy (v našom prípade SiO₂), bude sa optická odozva štruktúry pri danej vlnovej dĺžke meniť práve so zmenou hrúbky tejto vrstvy. Preto znovu dávame do súvisu EF(x) a RR(x)pomocou EFRR diagramu. Ilustráciou tejto úvahy sú experimentálne priebehy reflektancií štruktúry Si/SiO₂/Ag/vzduch na Obr.10A,B,C a experimentálne priebehy reflektancií štruktúry Si/SiO₂/Ag/R6G/vzduch na Obr.10D,E,F, podobné experimenty sú doložené v literatúre^{29,30,31}. Experimentálne hodnoty reflektancií ^eR, ^sR sú vynesené pre vlnovú dĺžku excitačnej vlny (633 nm), pre vlnovú dĺžku rozptýlenej vlny, (v našom prípade 700 nm čo je ekvivalentné Ramanovmu posunu 1510 cm⁻¹), a vynesený je aj súčin $RR = {}^{e}R \times {}^{s}R$. Na porovnanie je pri experimentálnych hodnotách uvedená aj krivka reflektancie štruktúry Si/SiO₂/vzduch pre príslušnú vlnovú dĺžku a súčin RR pre túto štruktúru.

Okrem výrazne zvýšeného podielu odrazeného žiarenia oproti štruktúre opísanej v časti 4.1 pozorujeme posun lokálnych extrémov: v prípade štruktúry bez R6G smerom k nižším hodnotám hrúbky interferenčnej vrstvy, v prípade štruktúr s R6G smerom k vyšším hodnotám hrúbky interferenčnej vrstvy. Posun lokálnych extrémov a viditeľnú asymetriu priebehov je možné modelovať imaginárnou časťou Fresnelových koeficientov, stratami v striebornej vrstve, resp. ziskami vo vrstve R6G (vznik emisného pásma okolo 630 nm v dôsledku agregácie). Maximálne zosilnenie Ramanových

pásiem sondy nastáva pri hrúbke interferenčnej vrstvy inej ako je $e^{\lambda/4n}$; v našom prípade sa jedná o rozdiel s hodnotou niekoľko nanometrov. Odchýlka hrúbky x_{max} od hodnoty $e^{\lambda/4n}$ závisí od imaginárnej časti koeficientov použitých rozhraní.



Obr. 10: Porovnanie vypočítaných reflektancií štruktúry Si/SiO₂/vzduch (sivé krivky) a experimentálne získaných hodnôt reflektancií pre aktívne štruktúry Si/SiO₂/Ag/vzduch (červené body) pri ${}^{e}\lambda = 633$ nm (A), pri ${}^{s}\lambda = 700$ nm (B), ich súčin (C). Porovnanie pre aktívne štruktúry Si/SiO₂/Ag/R6G/vzduch pri ${}^{e}\lambda = 633$ nm (D), pri ${}^{s}\lambda = 700$ nm (E) a ich súčin (F). Červená krivka je iba sprievodná čiara.

Ak vynesieme experimentálne hodnoty RR(x) a EF(x) ako na Obr.11A, vidíme, že vzťah medzi nimi je analogický ako v prípade štruktúry Si/SiO₂/vzduch. EFRR diagram aplikovaný na pásmo1510 cm⁻¹ je na Obr.11B (namiesto EF(x) tu vystupuje iba intenzita pásma, pretože nepoznáme presnú hodnotu, na ktorú by sme mali zosilnenie normovať).

Najväčšie zosilnenie pásma 1510 cm⁻¹, ktoré malo hodnotu 15,4 (referenčná vzorka bola vzorka s prirodzeným oxidom) sme dosiahli vložením oxidovej vrstvy s hrúbkou 84 nm.

Pri malých hrúbkach interferenčnej vrstvy (a najmä pri hrúbke 84 nm) sme pozorovali nárast hodnôt intenzity Ramanových pásiem nad očakávané hodnoty a to aj pri opakovaní experimentu. Preto sme prvých päť vzoriek v sérii (vzorka bez oxidu a vzorky s oxidovou vrstvou 59, 84, 114 a 135 nm hrubou) vylúčili z regresnej analýzy ako je naznačené na Obr.11B. Zvyšné údaje boli aproximované krivkou typu (4.4) s N=2.



Obr. 11: (A) Intenzita Ramanovho pásma 1510 cm⁻¹ R6G (červená) a súčin reflektancií RR pre pásmo 1510 cm⁻¹ (sivá) ako funkcie hrúbky x interferenčnej vrstvy a (B) EFRR diagram pre pásmo 1510 cm⁻¹ s označenými hodnotami, ktoré boli vynechané z aproximácie funkciou (4.4). Aproximácia je znázornená červenou krivkou.

Nakoniec sme odhadovali fyzikálne deje v štruktúrach typu Gires–Tournois, teda v našom prípade v štruktúre ideálne zrkadlo/SiO₂/Ag/R6G/vzduch. V prípade ideálneho zrkadla nezáleží na hrúbke interferenčnej vrstvy, množstvo odrazenej energie bude vždy rovnaké, takže

- a. reflektancia štruktúr s ideálnym zrkadlom je nezávislá od hrúbky interferenčnej vrstvy,
- b. faktor zosilnenia nevieme určiť.

Na základe analógie predchádzajúcich prípadov si myslíme, že ak bude reflektancia nezávislá od hrúbky, tak bude aj faktor zosilnenia nezávislý od hrúbky. Považujeme za nepravdepodobné, že by sa faktor zosilnenia mal meniť, lebo kolísanie hodnôt oboch sledovaných veličín je založené na rovnakom fyzikálnom jave – interferencii svetla. Za týchto predpokladov dôjde ku "stlačeniu" EFRR diagramu na osi *RR* do jediného bodu a na osi *EF* do úsečky alebo do bodu. Či bude aj faktor zosilnenia nezávislý od hrúbky interferenčnej vrstvy alebo bude vykazovať neurčitosť napovie iba experiment. Ak je predpoklad o faktore zosilnenia v štruktúrach typu Gires–Tournois správny, má zaujímavý dôsledok: v prípade štruktúry s ideálnym zrkadlom interferenčná vrstva neplní svoju funkciu a stráca zmysel.

5 Zhrnutie nových poznatkov a prínosov dizertačnej práce

- 1. Uskutočnili sme sériu aplikačných experimentov identifikácie materiálov, odhadu teploty a mechanického napätia v mikro-elektronických a mikromechanických štruktúrach na báze GaN a AlN pomocou Ramanovej spektroskopie.
- 2. Rozpracovali a overili sme metodiku povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie (SERS) v podmienkach nášho prístrojového vybavenia: navrhli a realizovali sme aktívny substrát pre SERS na báze tenkej vrstvy striebra deponovanej na vrstvu nanokryštalického diamantu. Metódu SERS sme overili na rozlíšení fluorescenčných organických farbív alizarínu, purpurínu, rodamínu 6G a látok nachádzajúcich sa v modrých atramentoch, ktoré boli nanesené na pripravené aktívne substráty.
- 3. V štruktúre Si/SiO₂/vzduch sme použitím matice prenosu odvodili vzťah pre výpočet faktora zosilnenia *EF* Ramanových pásiem Si v závislosti od hrúbky *x* interferenčnej vrstvy SiO₂. Funkčnú závislosť *EF(x)* sme overili experimentálne vo zvolenom rozsahu hrúbok *x* od 58 do 453 nm v nami pripravenej štruktúre Si/SiO₂/vzduch. Výsledky modelu súhlasia s nameranými hodnotami pre číselnú apretúru NA = 0,25. Zosilnenie dominantného Ramanovho pásma Si (520,7 cm⁻¹) nastáva v dôsledku rezonancií Fabry–Pérot a zosilní sa v závislosti od hrúbky oxidovej vrstvy až dvakrát. Odvodenú funkčnú závislosť *EF(x)* je možné využiť na experimentálne určenie hrúbky *x* vrstvy SiO₂ v štruktúrach Si/SiO₂/vzduch pomocou Ramanovej spektroskopie.
- 4. Navrhli a realizovali sme súbor aktívnych substrátov s parametrami vhodnými pre interferenčné zosilnenie intenzity SERS pásiem. Substráty pozostávali z kremíkovej podložky, na ktorej boli deponované interferenčné SiO₂ vrstvy a nespojité tenké vrstvy striebra. Pozorovali sme SERS spektrá rodamínu 6G (R6G) naneseného na pripravené aktívne substráty. SERS spektrá R6G boli zosilnené faktorom 15,4. Overili sme, že takto navrhnuté štruktúry sa správajú podobne ako rezonátory Fabry–Pérot.
- 5. Faktor zosilnenia EF(x) sme dali do súvisu s funkciou $RR(x) = {}^{e}R(x) \times {}^{s}R(x)$, kde ${}^{e}R(x)$ je reflektancia štruktúry pri vlnovej dĺžke excitačnej vlny a ${}^{s}R(x)$ je reflektancia štruktúry pri vlnovej dĺžke rozptýlenej vlny. Z relácie $RR \rightarrow EF$ vyplýva, že (a) pri hodnote RR(x), ktorá nie je globálnym extrémom, má EF(x) viac možných hodnôt, (b) minimalizovaním RR(x) je možné maximalizovať EF(x).
- 6. Aplikovali sme reláciu *RR→EF* na popis interferenčného javu v štruktúrach pripravených pre SERS. Experimentálne výsledky potvrdili charakteristickú závislosť *EF* od *RR* v rozsahu hrúbok od 58 do 453 nm interferenčnej vrstvy SiO₂. Pozorovali sme odchýlky od očakávaných hodnôt faktora zosilnenia *EF* v oblasti malých hrúbok interferenčnej vrstvy, pravdepodobne kvôli drsnosti deponovanej SiO₂ vrstvy.
- 7. Na základe doterajšieho poznania vlastností aktívnych substrátov sme formulovali hypotézu, podľa ktorej nie je možné v štruktúrach s ideálnym zrkadlom interferenčne zosilniť intenzitu SERS pásiem.

6 Záver

Predložená dizertačná práca sa zaoberá Ramanovou spektroskopiou, povrchovo zosilnenou Ramanovou spektroskopiou (SERS) a vplyvom optických interferencií v rezonátoroch typu Fabry– Pérot vhodných pre metódu SERS. Motiváciou pri voľbe témy boli javy v klasickej Ramanovej spektroskopii vrstvených štruktúr a ťažkosti v Ramanovej spektroskopii fluorescenčných látok. V prvej fáze experimentu sme použili štruktúry s nesúvislou vrstvou striebra deponovanou na vrstvu nanokryštalického diamantu ako aktívne substráty pre metódu SERS. Usúdili sme, že plazmonické a interferenčné efekty sú dominantnými javmi, ktoré sa podieľajú na zosilnení intenzity Ramanových pásiem látok deponovaných na túto štruktúru.

Ďalej sme vysvetlili jav zosilnenia Ramanových pásiem kremíka pomocou interferencie svetla: formálne sme ho popísali metódou matice prenosu a experimentálne potvrdili v sérii štruktúr Si/SiO₂/vzduch s rôznou hrúbkou SiO₂ vrstvy. Zosilnenie Ramanových pásiem sme dali do súvisu s celkovou reflektanciou štruktúry pomocou originálne skonštruovaného EFRR diagramu. Následne sme navrhli a pripravili sériu SERS interferenčných štruktúr typu Fabry–Pérot (Si/SiO₂/Ag/R6G/vzduch) a pozorovali sme zosilnenie Ramanových pásiem R6G.

Novým poznatkom a prínosom tejto práce je možnosť kontroly zosilnenia intenzity Ramanových pásiem materiálov vrstvených štruktúr v prítomnosti interferenčnej vrstvy na substrátoch s aktívnou (kovovou a nanoštruktúrovanou) vrstvou aj bez nej.

Získané poznatky budú využívané pri analýze materiálov, mikroelektronických a fotonických štruktúr Ramanovou spektroskopiou. Navrhnuté a realizované aktívne substráty použité pre povrchovo zosilnenú Ramanovu spektroskopiu sú konkrétnou aplikáciou nanotechnológií.

7 Resume

The submitted thesis deals with Raman spectroscopy, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and with the impact of optical interference in Fabry–Pérot-type resonators suitable for SERS. Effects observable in ordinary Raman spectra of stratified structures and constraints in Raman spectroscopy of fluorescent compounds determined the choice of the topic. Firstly, we utilised structures with an abrupt silver layer deposited onto a layer of nanocrystalline diamond as active substrates for SERS. We deduced that plasmonic and interference effects play a dominant role in the enhancement of Raman bands when fluorescence compounds are deposited onto these structures.

Secondly, we explained the enhancement of the dominant silicon Raman band due to interference of light: the effect was formally described by transfer matrix method and experimentally verified in the series of simple $Si/SiO_2/air$ structures with varying SiO_2 layer thickness. Enhancement of the Raman band was then related to overall reflectance of the structures with help of originally constructed EFRR diagram.

Subsequently, a series of SERS structures of Fabry–Pérot-type (Si/SiO₂/Ag/R6G/air) was prepared and additional enhancement of R6G Raman bands was observed.

The possibility to control the enhancement of Raman bands intensities in stratified structures, with or without active layer, can be considered as a novel contribution of the thesis.

The obtained knowledge will be exploited in analysis of materials as well as microelectronic and photonic structures by means of Raman spectroscopy. The designed active substrates utilised for surface-enhanced Raman spectroscopy are actual application of nanotechnology.

Pod'akovanie

Dizertačná práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0601/13 Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

8 Použitá literatúra

¹E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *Jornal of Physical Chemistry C*, **111** (2007), 13794-13803.

²P. Matousek, M. Towrie, C. Ma, W. M. Kwok, D. Phillips, W. T. Toner, and a. W. Parker. Fluorescence suppression in resonance Raman spectroscopy using a high-performance picosecond Kerr gate. *Journal of Raman Spectroscopy*, **32**, (2001), 983–988.

³S. Arzhantsev and M. Maroncelli. Design and characterization of a femtosecond fluorescence spectrometer based on optical Kerr gating. *Applied spectroscopy*, **59**, (2005), 206-220.

⁴Mazilu, M. et al. Optimal algorithm for fluorescence suppression of modulated Raman spectroscopy. *Optics Express*, **18**, 2010.

⁵T. Hasegawa. Separation of Raman spectra from fluorescence emission background by principal component analysis. (2000), 642–646.

⁶B. Auguié, A. Reigue, E. C. Le Ru, and P. G. Etchegoin. Tiny peaks vs mega backgrounds: a general spectroscopic method with applications in resonant Raman scattering and atmospheric absorptions. *Analytical chemistry*, **84**, (2012), 7938–7945.

⁷Bell, J.E.S. Analysis of luminescent samples using subtracted shifted Raman spectroscopy. *Analyst*, **123**, (1998).

⁸J. R Ferraro , K. Nakamoto, Ch.W Brown, Introductory Raman Spectroscopy, druhé vydanie, Elsevier Inc, London, 2003. ISBN 978-0-12-254105-6.

⁹P. A.M. Dirac. The quantum Theory of Dispersion. *Proceedings of the Royal Society of London*, **114**, (1927), 710-728.

¹⁰D.-Y. Wu, S. Duan, B. Ren, Z.-Q. Tian. Density functional theory study of surface-enhanced Raman scattering spectra of pyridine adsorbed on noble and transition metal surfaces. *Journal of Raman spectroscopy*, **36**, (2005), 533-540.

¹¹J. S. Li, J. Cheng, Y. Wang. Surface-enhanced raman spectra of dyes and organic acids in silver solutions: chloride ion effect. *Spectrochimica Acta A*, **11**, (2000), 2067-2072.

¹²Y. Xie, D. Y. Wu, G. K. Liu, Z. F. Huang, B. Ren, J. W. Yan, Z. L. Yang, Z. Q. Tian. Adsorption and photon-driven charge transfer of pyridine on a cobalt electrode analyzed by surface enhanced Raman spectroscopy and relevant theories. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554-555**, (2003), 417-425.

¹³S. Gupta, G. Morell, R.S. Katiyar, J.R. Abelson, H-C. Jin, I. Balberg. Interference enhanced Raman scattering of hydrogenated amorphous silicon revisited. *Journal of Raman spectroscopy*, **32** (2001) 23-25.

¹⁴R.J. Nemanich. Interference-enhanced Raman scattering from thin films and interfaces. *Microbeam Analysis*, (1989) 141-145.

¹⁵A.E. Bell, R. A. Bartolini, High performance Te trilayer for optical recording, *Applied Physics Letters*, **34** (1979), 275-276.

¹⁶G.A.N. Conner, R.J. Nemanich, Interference enhanced Raman scattering from very thin absorbing films, *Applied Physics Letters*, **36** (1980) 31-33.

¹⁷Y. Y. Wang, Z. H. Ni, Z. X. Shen, H. Wang, Y. H. Wu. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 043121-1 – 043121-3.

¹⁸D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Ch., Y. D. Kim, H. Cheong. Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si. *Physical Review B*, **80** (2009), 125422-1 - 125422-6.

¹⁹H. Yin, K. D. Hobart, S. R. Shieh, R. L. Peterson, T. S. Duffy, and J. C. Sturm. Interference-enhanced Raman Scattering in Strain Characterization of Ultra-thin Strained SiGe and Si Films on Insulator. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **804**, (2004), B3.6.1 – B3.6.6.

²⁰M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at silver electrode. *Chemical Physics Letters*, **26**, (1974) 163-166.

²¹Ch. L. Haynes, Ch. R. Yonzon, X. Zhang and R.P. Van Duyne. Surface-enhanced Raman sensors: early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection. *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**, (2005), 471-484.

²²S. Nie, S. R. Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, **275**, (1997), 1102-1106.

²³A. M. Michaels, M. Nirmal, L. E. Brus. Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*, **121**, (1999), 9932-9939.

²⁴S. A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and applications. Springer, 2007. ISBN 978-0-387-33150-8.

²⁵N. Guillot, M. Lamy de la Chapelle. The electromagnetic effect in surface enhanced Raman scattering: Enhancement optimization using precisely controlled nanostructures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **113**, (2012), 2321-2333.

²⁶E. Le Ru, P.Etchegoin. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. Elsevier Inc, London, 2009. ISBN 978-0-444-52779-0.

²⁷ Y. Fang, N-H. Seong, D. D. Dlot. Measurement of the Distribution of Site Enhancements in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, **321**, (2008), 388-392.

²⁸E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander. A Hybridization Model for the Plasmon Responce of Complex Nanostructures. *Science*, **302**, (2003), 419-422.

²⁹L. C. T. Shoute, A. J. Bergren, A. M. Mahmoud, K. D. Harris, R. L. McCreery. Optical Interference Effects in The Design of Substrates for Surface – Enhanced Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **63** (2009) 133 – 140.

³⁰Q. Zhou, Y. Liu, Y. He, Z. Zhang, Y. Zhao. The effect of underlying thin films on the surface – enhanced Raman scattering response of Ag nanorod substrates. *Applied Physics Letters*, **97** (2010) 121902-1 – 121902-3.

³¹H. M. Hiep, H. Yoshikawa, E. Tamiya. Interference Localized Surface Plasmon Resonance Nanosensor Tailored for the Detection of Specific Biomolecular Interactions. *Analytical Chemistry*, **82** (2010) 1221 – 1227.

³² Ľ. Vančo, M. Kadlečíková, J. Breza, Ľ. Čaplovič, M. Gregor. Examining the ground layer of St. Anthony from Padus oil painting by Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Applied Surface Science*, **264** (2013) 692 – 698.

³³ Ľ. Vančo, M. Kadlečíková, J. Breza, E. Belányiová, P. Michniak, M. Reháková, M. Čeppan. Raman mapping as a tool for discrimination of blue writing inks and their cross lines. *Vibrational Spectroscopy*, **79** (2015) 11 – 15.

 34 B. – H. Choi, H. – H. Lee, S. Jin, S. Chun, S. – H. Kim. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films. *Nanotechnology*, **18** (2007) 1 – 5.

³⁵N. Jung, A. C. Crowther, N. Kim, P. Kim, L. Brus. Raman Enhancement on Graphene: Adsorbed and Intercalated Molecular Species. *ACS NANO*, **4** (2010) 7005 – 7013.

9 Zoznam publikácií autora

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- 1. ADC01 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj BELÁNYIOVÁ, Eva MICHNIAK, Pavol REHÁKOVÁ, Milena ČEPPAN, Michal. Raman mapping as a tool for discrimination of blue writing inks and their cross lines. In *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 79, (2015), p. 11-15. ISSN 0924-2031. V databáze: WOS.
- ADC02 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj ŠKRINIAROVÁ, Jaroslava -HRONEC, Pavol. Interference enhanced first-order Raman band of monocrystalline silicon. In *Vacuum*. Vol. 110 (2014), s. 102-105. ISSN 0042-207X.
- ADC03 MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol VANČO, Ľubomír -VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert. Deposition of boron doped diamond and carbon nanomaterials on graphite foam electrodes. In *Applied Surface Science*. Vol. 312 (2014), s.139-144. ISSN 0169-4332.

 ADC04 VANČO, Ľubomír - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna - BREZA, Juraj - ČAPLOVIČ, Ľubomír - GREGOR, Miloš. Examining the Ground Layer of St. Anthony from Padua 19th Century Oil Painting by Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction. In *Applied Surface Science*. Vol. 264 (2013), s.692-698. ISSN 0169-4332. V databáze: WOS ; SCOPUS.

ADD Vedecké práce v domácich karentovaných časopisoch

 ADD01 VANČO, Ľubomír - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna - BREZA, Juraj - MICHNIAK, Pavol - ČEPPAN, Michal - REHÁKOVÁ, Milena - BELÁNYIOVÁ, Eva - BUTVINOVÁ, Beata. Differentiation of selected blue writing inks by surface-enhanced Raman spectroscopy. In *Chemical Papers*. Vol. 69, Iss. 4 (2015), s. 518-526. ISSN 0366-6352.

ADF Vedecké práce v ostatných domácich časopisoch

- 6. ADF01 GREGOR, Miloš VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna. Mineralogické štúdim korálikov z cintorína z 11.-12.storočia z hradu Devín. In *Slovenská archeológia*. Roč. IX, č. 1 (2012), s.157-168. ISSN 1335-0102.
- ADF02 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj KADLEČÍK, Jozef VANČO, Ľubomír. Ramanova spektroskopia - princíp metódy a identifikácia paracetamolu Ramanovou spektroskopiou. In *Metrológia a* skúšobníctvo. Roč. 17, č. 2 (2012), s.7-13. ISSN 1335-2768.
- ADF03 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna. Vybrané spektroskopické metódy využívané v analýze historických maliarskych diel. In *Materials Engineer. Materiálový inžinier [elektronický zdroj]*. Roč. 4 (2011), s.http://www.materialing.com/archeometria. ISSN 1337-8953. AED Vedecké práce v domácich recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách
- 9. AED01 BAZOVSKÝ, Igor GREGOR, Miloš VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna. Antické gemy zo zbierok SNM- Archeologického múzea. In Zborník Slovenského banského múzea CVII : Archeológia. Bratislava : Slovenské národné múzeum, 2013, s. 67-78. ISBN 978-80-8060-318-2.

AFB Publikované pozvané príspevky na domácich vedeckých konferenciách

 AFB01 VANČO, Ľubomír - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna - ČAPLOVIČ, Ľubomír - GREGOR, Miloš. Identifikácia zložiek podkladu na oltárnom obraze Sv. Antona Paduánskeho z Galanty pomocou Ramanovej spektroskopie, elektrónovej mikroskopie a RTG difrakcie. In Conservation Science, Technology and Industry. Konzervačná veda a technológie pre ochranu kultúrneho dedičstva. [elektronický zdroj] Odborná konferencia 3.-4.11.2011, SNM, Bratislava. SNM, 2011, s.[6]CD-Rom. ISBN 978-80-8060-276-5.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

- 11. AFC01 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BÉDIOVÁ, Katarína BREZA, Juraj JESENÁK, Karol KOLMAČKA, Michal - VANČO, Ľubomír - LAZIŠŤAN, Filip - ĎURAČKOVÁ, Daniela. The Influence of Different Structures of Silicates on an Efficient CVD Growth of Carbon Nanotubes. In EDS'13. Electronic Devices and Systems IMAPS CS International Conference 2013 : Proceedings; Brno, Czech Republic, 26-27 June 2013. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2013, s.155-159. ISBN 978-80-214-4754-7.
- AFC02 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna VANČO, Ľubomír BREZA, Juraj BUTVINOVÁ, Beata MICHNIAK, Pavol. Application of Nanostructures in Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Colour Materials. In NANOCON 2013 : 5th International Conference. Brno, Czech Republic, October 16 - 18, 2013. Ostrava : TANGER, 2013, s.CD ROM, [5] p. ISBN 978-80-87294-44-4.
- AFC03 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BÉDIOVÁ, Katarína BREZA, Juraj JESENÁK, Karol KOLMAČKA, Michal - KADLEČÍK, Jozef - VANČO, Ľubomír - ČAPLOVIČOVÁ, Mária - LAZIŠŤAN, Filip. In Situ Formation of NanoComposites Based on Carbon Nanotubes and PhylloSilicates (Kaolinite and Sepiolite). In NANOCON 2012 [elektronický zdroj] : 4th International Conference. Brno, Czech Republic, October 23-25, 2012. Ostrava : TANGER, 2012, s.CD ROM, [5] p. ISBN 978-80-87294-32-1.
- AFC04 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna JESENÁK, Karol BREZA, Juraj HUBEŇÁK, Michal KOLMAČKA, Michal - VANČO, Ľubomír - KADLEČÍK, Jozef - ČAPLOVIČOVÁ, Mária. Creation of nanocomposites based on carbon nanotubes and nanotubes of TiO2 or nanoribbons of sodium titanate. In NANOCON 2014 [elektronický zdroj] : 6th International Conference. Brno, Czech Republic, November 5th - 7th 2014. 1. vyd. Ostrava : TANGER, 2014, CD-ROM [5] s. ISBN 978-80-87294-55-0. V databáze: WOS: 000350636300027.
- 15. AFC05 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna. Instantaneous Qualitative Analysis of Pigments by

Raman Spectroscopy. In XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků : Brno, Czech Republic, 30.-31.5.2012. Brno : Mendelova univerzita v Brně, 2012, s.317-318. ISBN 978-80-7375-618-5.

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- 16. AFD01 BAZOVSKÝ, Igor GREGOR, Miloš VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj. Raman spectroscopy of four antique gems. In APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 20th International Conference; Štrbské Pleso, Slovakia; 25-27 June 2014. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2014, s. 39-43. ISBN 978-80-227-4179-8.
- AFD02 BELÁNYIOVÁ, Eva REHÁKOVÁ, Milena ČEPPAN, Michal KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna -VANČO, Ľubomír. Metódy skúmania moderných písacích prostriedkov vo forenznej vede. In Wood, Pulp and Paper 2014, Polygrafia Academica 2014 - WPP a PA 2014 : vedecká konferencia. Bratislava, Slovensko, 12-13 marca 2014. 1. vyd. Bratislava : Slovenská chemická knižnica, 2014, s. 163-169. ISBN 978-80-89597-16-1.
- 18. AFD03 GREGOR, Miloš VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj. Raman Spectroscopy of Gemstones on the Neclaces from Ancient Graves at the Castle of Devín. In APCOM 2013. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 19th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 19-21, 2013. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2013, s.42-45. ISBN 978-80-227-3956-6.
- 19. AFD04 HOTOVÝ, Ivan BURIAN, Eduard PREDANOCY, Martin ŘEHÁČEK, Vlastimil KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna - VANČO, Ľubomír - BÚC, Dalibor. Inteligentný autonómny mikrovyhrievací systém. In EE časopis pre elektrotechniku, elektroenergetiku, informačné a komunikačné technológie [elektronický zdroj] : Zborník ku konferencii s medzinárodnou účasťou Elektrotechnika, Informatika a Telekomunikácie ELOSYS 2014. Roč. 20, mimoriadne číslo (2014), CD-ROM, s. 87-91. ISSN 1335-2547.
- 20. AFD05 HURAN, Jozef BALALYKIN, N.I. KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna ZAŤKO, Bohumír FESCHENKO, A. A. - KOBZEV, Alexander P. - VANČO, Ľubomír - NOZDRIN, M. A. - KLEINOVÁ, Angela - KOVÁČOVÁ, E. Photocathode Based on Deuterated Diamond Like Carbon Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering and PECVD Technology. In ASDAM 2012 : The 9th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, Slovak Republic, November 11-15, 2012. Piscataway : IEEE, 2012, s.263-266. ISBN 978-1-4673-1195-3.
- 21. AFD06 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna JESENÁK, Karol HUBEŇÁK, Michal VANČO, Ľubomír -ŠKRINIAROVÁ, Jaroslava - KOLMAČKA, Michal - BREZA, Juraj. Formation of nanocomposites based on carbon nanotubes and montmorillonite, chrysotile and vermiculite. In APCOM 2015 : Proceedings of the 21th international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 24-26, 2015. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2015, S. 268-271. ISBN 978-80-227-4373-0.
- 22. AFD07 PRIESOL, Juraj VANČO, Ľubomír KOVÁČ, Jaroslav Jr. ŠATKA, Alexander ŠKRINIAROVÁ, Jaroslava. Diagnostics of GaN HEMT structures by electroluminescence and Raman spectroscopy. In ADEPT 2015 : 3rd international conference on advances in electronic and photonic technologies. Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia. June 1-4, 2015. Žilina : University of Žilina, 2015, S. 53-56. ISBN 978-80-554-1033-3.
- 23. AFD08 UHEREK, Martin SRNÁNEK, Rudolf VANČO, Ľubomír WEIS, Martin ŠATKA, Alexander KOVÁČ, Jaroslav Jr. ULIČNÁ, Oľga CHORVÁTOVÁ, Alžbeta CHORVÁT, Dušan. Identification of Cholesterol in Organic Materials by Micro-Raman Spectroscopy. In ADEPT 2013 : 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2013, s.291-294. ISBN 978-80-554-0689-3.
- 24. AFD09 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna ČAPLOVIČ, Ľubomír GREGOR, Miloš. Fyzikálne metódy v materiálovej analýze historického maliarskeho výtvarného diela. In Vákuum a progresívne materiály. Vacuum and Advanced Materials : Škola vákuovej techniky. 8.-11.september 2011, Štrbské Pleso. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2011, s.33-36. ISBN 978-80-969435-9-3.
- 25. AFD10 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna ŠIPOŠ, Eduard. Observation of Enhanced Raman Spectra on Thin Layers of Nanocrystalline Diamond. In APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 18th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 20-22, 2012. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.219-222. ISBN 978-80-227-3720-3.
- AFD11 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna REDHAMMER, Robert DONOVAL, Daniel. Identifikácia chemických látok pomocou Ramanovej spektroskopie na aktívnych substrátoch. In Fotonika 2012 : 7.výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Bratislava, 9. 2. 2012. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.44-45. ISBN 978-80-970493-3-1.

- 27. AFD12 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna MICHNIAK, Pavol. Identifikácia vybraných červených farbív metódou povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie. In 15. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum : Štrbské Pleso, Slovak Republic, 8-11 November 2012. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2012, s.83-86. ISBN 978-80-971179-0-0.
- 28. AFD13 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna VOJS, Marian FLICKYNGEROVÁ, Soňa. Vplyv interferencie na intenzitu dominantného Ramanovho pásma kremíka v SiOx-Si štruktúre. In VESELÝ, Marián.16. Škola vákuovej techniky. Perspektívne vákuové metódy a technológie : zborník, Štrbské Pleso, Slovak Republic, 10 -13 október 2013. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2013, s.60-63. ISBN 978-80-971179-2-4.
- 29. AFD14 VANČO, Ľubomír VOJS, Marian KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna MICHNIAK, Pavol BEHÚL, Miroslav. Enhancement of Raman scattering in abrupt silver films deposited by thermal evaporation. In ADEPT 2015 : 3rd international conference on advances in electronic and photonic technologies. Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia. June 1-4, 2015. Žilina : University of Žilina, 2015, S. 124-127. ISBN 978-80-554-1033-3.
- 30. ADF15 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna JESENÁK, Karol HUBEŇÁK, Michal ŠKRINIAROVÁ, Jaroslava VANČO, Ľubomír KOLMAČKA, Michal BREZA, Juraj. Formation of nanocomposites based on carbon nanotubes and montmorillonite, chrysotile and vermiculite. In APCOM 2015. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 21th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 24-26, 2015. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2015.

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

31. AFG01 BELÁNYIOVÁ, Eva - REHÁKOVÁ, Milena - ČEPPAN, Michal - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna -VANČO, Ľubomír. Infrared spectroscopic technique for discrimination of modern writing means. In 15th Austrian Chemistry Days, Joint Meeting of the Hungarian & Austrian Chemical Societies, Graz University of Technology, Graz, Austria, September 23 - 26, 2013 : Book of Abstracts. Vienna : Gesellschaft Österreichischer Chemiker, 2013, s.p. PO-2. ISBN 978-3-900554-72-9.

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

32. AFH01 MARTON, Marián - VANČO, Ľubomír - VOJS, Marian - KOTLÁR, Mário - MICHNIAK, Pavol - VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert. Study of carbon nanowalls early growth stage and its optical and electrical properties. In ADEPT 2014 : 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies; Tatranská Lomnica, Slovakia; June 1-4, 2014. 1.vyd. Žilina : University of Žilina, 2014, S. 279-282. ISBN 978-80-554-0881-1.

BEF Odborné práce v domácich nerecenzovaných zborníkoch (konferenčných aj nekonferečných)

33. BEF01 VANČO, Ľubomír - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna. Vplyv interferencie na intenzitu povrchovo-zosilneného Ramanovho spektra rodamínu 6G. In 17. škola vákuovej techniky [elektronický zdroj] : Analýza materiálov vo vákuu. Material analysis in vacuum : Zborník. 2-5 Október 2014, Štrbské Pleso, Slovakia. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2014, USB kľúč, s. 30-34. ISBN 978-80-971179-4-8.

Prijaté príspevky a abstrakty

- KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj VANČO, Ľubomír GREGOR, Miloš BAZOVSKÝ, Igor. Raman Spectroscopy of Ancient Beads from Devín Castle near Bratislava and of Four Intaglios from other Archaeological Finds in Slovakia. In Journal of Gemology. Vol. 34 (2015).
- 35. KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj KLOTTON, Gabriel KOLMAČKA, Michal VANČO, Ľubomír. Reconstruction of the Supply Circuits of the Temperature Meter in a HF CVD Reactor. Prijaté do zborníka abstraktov konferencie IMAPS FLASH CONFERENCE 2015.

ADC	Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch	4
ADD	Vedecké práce v domácich karentovaných časopisoch	1
ADF	Vedecké práce v ostatných domácich časopisoch	3
AED	Vedecké práce v domácich recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách	1
AFB	Publikované pozvané príspevky na domácich vedeckých konferenciách	1
AFC	Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách	5
AFD	Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách	15
AFG	Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií	1
AFH	Abstrakty príspevkov z domácich konferencií	1
BEF	Odborné práce v domácich nerecenzovaných zborníkoch	1
	Prijaté príspevky a abstrakty	2
Súčet		35