

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

На правах рукописи

Федотова Яна Викторовна

**КОМБИНИРОВАННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И  
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ ДЛЯ ГИГАНТСКОГО  
УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**Научный руководитель:**

Академик РАН, профессор, доктор физ.-мат. наук

---

Кукушкин Игорь Владимирович

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор.....</b>	<b>13</b>
1. Объёмные плазмоны.....	17
1.1. Уравнения Максвелла и распространение электромагнитных волн .....	17
1.2. Теория Друде-Зоммерфельда оптических свойств металлов.....	23
1.3. Оптические свойства реальных металлов.....	27
1.4. Дисперсия в газе свободных электронов и объёмные плазмоны .....	30
2. Двумерные поверхностные плазмоны.....	35
2.1. Плазмоны на плоской границе раздела «металл-диэлектрик» .....	36
2.2. Поверхностные плазмоны в слоистых средах .....	42
2.3. Возбуждение поверхностных плазмонов.....	48
<b>Глава 2. Экспериментальная методика и образцы.....</b>	<b>51</b>
1. Исследуемые образцы .....	51
2. Экспериментальная методика .....	54
<b>Глава 3. Комбинированный диэлектрический и плазмонный резонанс для гигантского усиления рамановского рассеяния света .....</b>	<b>57</b>
<b>Глава 4. Размерный плазмон-поляритонный резонанс и его вклад в гигантское усиление рамановского рассеяния света .....</b>	<b>64</b>
<b>Глава 5. Дополнительные резонансы гигантского усиления рамановского рассеяния света в слоистых структурах с несколькими металлическими слоями.....</b>	<b>73</b>
<b>Глава 6. Гигантское усиление рамановского рассеяния света в ближней ИК- области спектра .....</b>	<b>84</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>96</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>97</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>98</b>

## **Введение**

В последнее время в биофизику и в медицину все больше внедряются методы оптической спектроскопии, при этом основными являются задачи идентификации и характеристики структуры органических молекул, включая мониторинг их структурных изменений. Также эти методы широко используются для контроля процессов на химических производствах, для диагностики различных заболеваний и выявления вирусов и бактерий, в системах безопасности – для обнаружения опасных взрывчатых и токсичных веществ, в промышленности – для контроля продуктов и сырья. Благодаря возбуждению разных специфических вращательных и колебательных мод, рамановская спектроскопия позволяет распознавать органические молекулы по спектрам неупругого рассеяния света, благодаря чему хорошо подходит для достижения этих целей.

Чтобы обеспечить одномолекулярную чувствительность SERS-методов, необходимо продолжать усиливать локальное электромагнитное (ЭМ) поле. Для этого недостаточно использовать лишь плазменный резонанс в металлических наноструктурах. Нужно комбинированное воздействие с использованием диэлектрического резонанса, имеющего место в диэлектрических метаматериалах. В диэлектрических структурах подобным образом работают брэгговские зеркала [1, 2], в которых локальное ЭМ поле усиливается в сотни раз [3, 4]. Совместное действие этих двух эффектов [5] поможет получить контролируемое усиление сигнала SERS на 10-12 порядков, что необходимо для обеспечения одномолекулярной чувствительности.

### **Актуальность темы**

Использование рамановской спектроскопии непосредственно для анализа органических веществ с низкой концентрацией затруднено из-за малого сечения рассеяния света на молекулярных возбуждениях. В то же время использование

наноструктурированных металлических подложек с применением эффекта гигантского усиления рамановского рассеяния (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) позволяет обойти эту проблему благодаря увеличению сигнала неупругого рассеяния более, чем в миллион раз. Увеличение достигается благодаря резкому усилению электромагнитного поля вблизи металлических краёв и возбуждению поверхностных плазмонов.

Актуальность данных исследований очень велика и связана с проблемой воспроизводимого и массового производства сенсоров, основанных на явлении поверхностно-усиленного неупругого (рамановского) рассеяния света и обеспечивающих выдающиеся характеристики, необходимые для достижения одномолекулярной чувствительности. Данные исследования открывают огромные перспективы по созданию SERS-сенсоров, которые могут быть настроены на любую длину волны лазерного излучения за счёт реализации в таких структурах узкополосного резонансного усиления оптического отклика исследуемых молекул. Такие оптические сенсоры могут быть успешно использованы для быстрого, высокочувствительного и высокоселективного детектирования молекулярных структур в ультрамалых концентрациях.

### **Научная новизна**

1. Впервые изготовлены модулированные структуры на основе решетки диэлектрических столбиков, покрытых SERS-активными металлическими наночастицами, что обеспечило коэффициент усиления рамановского сигнала порядка  $10^8$ . Коэффициент усиления интенсивности рамановского рассеяния в этих структурах осциллирует при изменении периода структуры при заданной высоте диэлектрических столбиков.

2. Впервые для улучшения воспроизводимости подложек для SERS-исследований было предложено и реализовано использовать не тонкий

гранулированный SERS-активный слой серебра, а толстый (20-80 нм) металлический слой, причём абсолютное значение коэффициента усиления сигнала рамановского рассеяния на модулированных диэлектрических структурах было на уровне характерных значений  $10^6$ .

3. Впервые для решения проблемы с высоким сигналом люминесценции, возникающим при проведении измерений спектров рамановского рассеяния, были разработаны и изготовлены многослойные структуры, обеспечивающие возникновение дополнительного SERS-резонанса. Его амплитуда сравнима с амплитудой основного пика, а положение сдвинуто в область низких энергий благодаря возникновению «медленной» плазмон-поляритонной моды, скорость которой существенно зависит от геометрических параметров структуры.

4. Впервые на SERS-структурах с модулированными диэлектрическими и металлическими резонаторами, покрытыми толстым металлическим слоем, при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм наблюдались две моды гигантского резонансного усиления рамановского сигнала, связанные с различным диэлектрическим окружением металлической плёнки. В данной реализации был получен рекордный коэффициент усиления SERS вплоть до  $2 \cdot 10^8$ .

### **Научная и практическая значимость работы**

Практическая значимость работы по исследованию зависимости коэффициента усиления сигнала рамановского рассеяния света от геометрических параметров металл-диэлектрических структур, материала и толщины металлического покрытия, длины волны лазерного возбуждения связана с возможностью оптимизации оптических сенсоров для анализа микродоз различных органических веществ за счёт дополнительного усиления интенсивности SERS-сигнала на 2-3 порядка. С практической точки зрения изучение возможности дополнительного увеличения сигнала рамановского рассеяния света позволит улучшить чувствительность методики благодаря

наличию не только плазменного, но и диэлектрического резонанса, возникающего в диэлектрических метаматериалах.

Разработанные в результате исследования многослойные структуры позволяют решить проблему, связанную с возникновением заметного сигнала люминесценции при длине волны фотовозбуждения 450-550 нм, препятствующего надежному измерению рамановского рассеяния, а также регулировать спектральное положение возникающего в таких структурах дополнительного резонанса. Таким образом, разработка, исследование и создание наиболее эффективных гибридных гетероструктур с диэлектрическими и металлическими резонаторами, которые обеспечивают колоссальное усиление сигнала неупругого рассеяния света, имеют огромную практическую значимость.

Также очень велика и научная значимость проведённых исследований. Выявление причин дополнительного усиления поля в модулированных гибридных металл-диэлектрических структурах представляет большой фундаментальный интерес. В ходе выполнения работы были разработаны и изготовлены различные многослойные наноструктуры, диэлектрические и металлические резонаторы, обеспечивающие преобразование внешнего поперечного электромагнитного излучения в продольные плазменные моды, что позволило достигнуть рекордных значений абсолютного коэффициента усиления SERS вплоть до  $2 \cdot 10^8$ , что крайне интересно с научной и практической точки зрения.

### **Методы исследования**

Снимки получаемых структур были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM7001F с пространственным разрешением 1 нм. Спектры SERS получались с использованием рамановских микроскопов RamMics M532 и RamMics R1064-1 со спектральными разрешениями 1 и 10  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

### **Достоверность результатов**

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, являются достоверными благодаря использованию современного сертифицированного оборудования. Они находятся в согласии с теоретическими предсказаниями, имеют хорошую воспроизводимость, публиковались в ведущих мировых журналах и докладывались на всероссийских конференциях с участием иностранных ученых.

### **Апробация**

Результаты диссертации опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых научных журналах «Письма в ЖЭТФ» и «Optics Express», индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, были доложены на российской конференции и школе молодых ученых «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований», на конференции и школе молодых учёных «Новые материалы и технологии для систем безопасности», на 14-ой российской конференции по физике полупроводников и опубликованы в материалах конференций (тезисы докладов).

**Список публикаций по теме диссертации**

1. V. I. Kukushkin, Y. V. Grishina, S. V. Egorov, V. V. Solov'ev and I. V. Kukushkin, "Combined Dielectric and Plasmon Resonance for Giant Enhancement of Raman Scattering," *JETP Letters*, 103, 508, 2016.
2. V. I. Kukushkin, Y. V. Grishina, V. V. Solov'ev and I. V. Kukushkin, "Size Plasmon-Polariton Resonance and Its Contribution to the Giant Enhancement of the Raman Scattering," *JETP Letters*, 105, 677, 2017.
3. Y. V. Grishina, V. I. Kukushkin, V. V. Solov'ev and I. V. Kukushkin, "Slow plasmon-polaritons in a bilayer metallic structure revealed by the lower-energy resonances of surface-enhanced Raman scattering," *Optics Express*, 26(17), 22159, 2018.
4. Y. V. Fedotova, V. I. Kukushkin, V. V. Solov'ev and I. V. Kukushkin, "Spoof plasmons enable giant Raman scattering enhancement in Near-Infrared region," *Optics Express*, 27(22), 32578, 2019.

## Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 102 страницы с 39 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 46 наименований.

В первой главе диссертации приведены теоретические сведения об объёмных и поверхностных плазмонах, о плазмонном резонансе, о методах возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов.

Во второй главе подробно описывается схема экспериментальной установки и методика изготовления исследуемых подложек.

В третьей главе приведены первые результаты по исследованию возможности дополнительного усиления гигантского сигнала рамановского рассеяния. Показано, что коэффициент усиления при использовании модулированных металл-диэлектрических структур достигает рекордных значений  $2 \cdot 10^8$ .

В четвёртой главе диссертации рассматриваются периодические диэлектрические структуры, покрытые толстым (20-80 нм) слоем металла. Показано, что абсолютный коэффициент усиления, полученный с подложек такого типа, достигает характерных значений порядка  $10^6$ . Исследованы зависимости коэффициента усиления от толщины напыляемого металла, типа металлического покрытия и длины волны лазерного возбуждения.

В пятой главе показаны результаты исследований многослойных структур, обеспечивающих возникновение дополнительного SERS-резонанса, сдвинутого в красную область, имеющего сравнимую с основным амплитуду, положение которого напрямую зависит от толщины диэлектрической прослойки.

Шестая глава диссертации посвящена изучению зависимости коэффициента усиления от таких геометрических параметров структуры, как размер диэлектрического столбика, зазор между столбиками, высота столбика и толщины металлического покрытия при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм. Показано, что для оптимизированных по параметрам структур коэффициент усиления SERS достигает рекордных значений вплоть до  $2 \cdot 10^8$ .

**Личный вклад**

В ходе выполнения работы автор лично изготавливал исследуемые SERS-структуры, обрабатывал результаты измерений на рамановском микроскопе, принимал непосредственное участие при интерпретации полученных результатов, при написании цикла статей по данной тематике.

## Положения, выносимые на защиту

1. В модулированных структурах, изготовленных на подложке Si/SiO<sub>2</sub> с гранулированным металлическим покрытием, коэффициент усиления интенсивности рамановского рассеяния осциллирует при изменении периода структуры при заданной высоте диэлектрических столбиков. Резонансы рассеяния управляются соизмеримостью длины волны света и характерной латеральной длины в структуре.

2. В структурах, изготовленных на подложке Si/SiO<sub>2</sub>, с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым (20-80 нм) слоем металла, наблюдается резонансное усиление гигантского сигнала рамановского рассеяния, возникающее благодаря преобразованию электромагнитного излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды.

3. В структурах с двумя металлическими слоями, разделенными слоем диэлектрика определенной толщины, помимо основного плазмон-поляритонного резонанса гигантского усиления рамановского рассеяния (SERS) в области 450-550 нм, имеется дополнительный SERS-резонанс, связанный с возникновением дополнительной плазмон-поляритонной моды.

4. В структурах, изготовленных на подложке Si/SiO<sub>2</sub>, с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым слоем металла, при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм наблюдаются две моды гигантского резонансного усиления рамановского сигнала, связанные с различным диэлектрическим окружением металлической плёнки. Абсолютный максимум резонансного усиления сигнала рамановского рассеяния (более, чем на 8 порядков) достигается при выполнении четырёх условий, налагаемых на геометрию структуры: (а) период структуры должен быть приблизительно равен длине волны лазерного возбуждения; (б) отношение планарного размера столбика к периоду должно быть около 0.42; (в) высота диэлектрических столбиков должна быть около 260 нм; (г) толщина закрывающего слоя серебра должна быть около 40 нм.

## Цели и задачи работы

Целью работы является разработка, исследование и создание наиболее эффективных гибридных гетероструктур с диэлектрическими и металлическими резонаторами, которые обеспечивают колоссальное усиление сигнала неупругого рассеяния света. Такие метаматериалы с уникальными возможностями усиления сигнала рассеяния света будут выполнять функцию сверхчувствительных детекторов для обнаружения биологических, химических и медицинских нанобъектов с минимальными концентрациями, вплоть до одномолекулярных.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Был сконструирован и изготовлен новый метаматериал на базе диоксида кремния, покрытый серебряными кластерами, в котором обеспечено увеличение сигнала рамановского рассеяния порядка  $10^8$  за счёт сочетания плазменного и диэлектрического резонансов.
2. Были изготовлены и исследованы диэлектрические ( $\text{SiO}_2$ ) периодические резонансные структуры, которые в сочетании с металлическими плазменными слоями способны обеспечивать гигантское усиление сигнала неупругого рассеяния света в определённых спектральных интервалах.
3. Были изготовлены и исследованы гибридные металл-диэлектрические структуры, покрытые толстым (более 20 нм) слоем металла, обеспечивающие усиление рамановского сигнала, сравнимого по значению с тем, которое дают подложки, покрытые гранулированным слоем серебра.
4. Были разработаны и изучены структуры, способные обеспечивать гигантское усиление сигнала рамановского рассеяния не только в видимом, но и в инфракрасном диапазоне длин волн возбуждения для подавления сигнала фотолюминесценции и перехода к более простым методам фабрикации структур (вместо электронной можно использовать фотолитографию).

## Глава 1. Литературный обзор

В 1974 году Флейшманом был открыт эффект гигантского усиления рамановского рассеяния (гигантское комбинационное рассеяние – ГКР) [6] – вид неупругого рассеяния оптического излучения на молекулах вещества, при котором заметно изменяется частота излучения. Цель его работы заключалась в усилении сигнала неупругого рассеяния за счёт увеличения площади поверхности серебряного электрода путём создания на ней шероховатостей. Флейшман предположил, что это повлечёт за собой значительное увеличение числа осаждённых молекул, площадь отражающей поверхности станет больше, сигнал рамановского рассеяния будет собираться значительно лучше, возрастет интенсивность полезного сигнала рассеяния. Для получения шероховатостей на электроде Флейшман использовал анодное травление, а исследуемым веществом была органическая молекула пиридина  $C_5H_5N$ . Это привело к значительному усилению сигнала ГКР, но со временем стало понятно, что столь большое усиление невозможно объяснить простым увеличением площади поверхности серебра.

Резонансное возбуждение коллективных плазменных мод лежит в основе усиления ЭМ поля вблизи поверхности металлических наноструктурированных подложек, что обеспечивает высокую чувствительность SERS-методов [7] [8] [9] [10] [11]. Согласно современным представлениям, доминирующим в эффекте гигантского усиления неупругого рассеяния света является электродинамический вклад, связанный с гигантским увеличением локального электрического поля вблизи острых краёв шероховатостей на поверхности металла.

Рамановский спектр, подобно спектру инфракрасного поглощения, состоит из совокупности спектральных линий, отвечающих набору частот колебательных и вращательных движений молекул, уникальному для молекул каждого типа. На практике для получения рамановского спектра пучок лазера фокусируется на образец, после чего рассеянный свет анализируется

спектрометром с оптическим детектором. Для измерения поверхностно-усиленных рамановских спектров молекул необходимо определённым образом привести исследуемое вещество в контакт с ГКР-усилителем. Принцип действия ГКР-усилителей основан главным образом на усилении амплитуды электромагнитного поля вблизи искривленных и наноструктурированных поверхностей благородных металлов. Усиление поля наблюдается на острых краях металлической поверхности, на отдельных либо агрегированных металлических наночастицах, на наноструктурированных металлических поверхностях. Согласно сложившемуся представлению об электромагнитном механизме ГКР-усиление обусловлено плазменным откликом металлической наноструктуры и локализовано в ее приповерхностной зоне. Кроме того, усиление имеет место как для поля возбуждающей световой волны, так и для поля рассеянной волны. Поэтому для ГКР-усилителей существует некоторый рабочий спектральный диапазон, связанный с резонансной полосой поверхностных плазменных колебаний конкретной наноструктуры. Среди используемых ГКР-усилителей широко распространён класс ГКР-подложек (плоских наноструктурированных ГКР-активных поверхностей), на которые наносится анализируемое вещество. Затем измерение ГКР-сигнала производится в стандартных установках по измерению спектров рамановского рассеяния, что делает ГКР-подложки удобными в использовании. Для решения задач количественного анализа и идентификации следовых количеств веществ на ГКР-подложки налагаются требования не только по абсолютной величине, но и по воспроизводимости, однородности коэффициента усиления от сенсора к сенсору.

С момента открытия эффекта ГКР было предложено несколько типов ГКР-подложек, некоторые из них перечислены ниже.

Самый простой тип ГКР-активных подложек, на котором и был открыт эффект ГКР, представляет собой электрохимически загрубленную поверхность металлического электрода (например, серебра), который подвергается нескольким окислительно-восстановительным циклам. В результате

окислительного этапа на электроде формируется слой металлической соли (обычно галоида). Во время восстановления металла поверхность электрода остаётся шероховатой и представляет собой случайный рельеф металла с характерным размером шероховатостей несколько десятков нанометров. В подложках такого типа коэффициенты усиления достигают  $10^6$ - $10^8$ , но являются невоспроизводимыми и крайне неоднородными по поверхности сенсора.

Известен тип ГКР-подложек, образованный коллоидными металлическими наночастицами, иммобилизованными из раствора на твердую поверхность. Чаще всего, поверхность подложек такого типа представляет собой хаотично расположенные кластеры наночастиц. Распределение коэффициента ГКР-усиления по скоплению кластеров крайне нерегулярно, однако именно на них удавалось наблюдать рекордные коэффициенты усиления в  $10^{11}$ - $10^{14}$  раз.

Другой тип ГКР-подложек представляет собой наноструктурированную поверхность, образованную островковыми плёнками из металлических наночастиц. Металлические островковые плёнки, нанесённые на поверхность диэлектрика (стекло, кварц, кремний и др.), либо на слоистые структуры из металлических и диэлектрических слоёв, представляют собой случайный двумерный массив металлических капель с некоторым распределением форм (близких к сплюснутым сфероидам) и размеров (типично 2-20 нм в зависимости от параметров металла, подложки и смачивания). Во многих реализациях металлических островковых ГКР-подложек плёнки отделены от низлежащего зеркального металлического слоя промежуточным слоем оптически прозрачного диэлектрика, толщина которого определяет силу взаимодействия между плазмонами в наночастицах и металлических слоях. Металлические частицы выступают в роли наноразмерных антенн, перекачивающих энергию падающей электромагнитной волны в энергию плазмонных поляритонов, локализованных вблизи отдельных наночастиц или их ансамблей. Усиление амплитуды электрической компоненты поля таких наномантенн имеет место в ближней зоне и зависит от спектрального положения плазменного резонанса наноструктуры, который в свою очередь зависит от характеристик и толщины диэлектрического

и металлического слоёв. Для nanoостровковых металлических ГКР-подложек характерные коэффициенты усиления сигнала рамановского рассеяния находятся в диапазоне  $10^5$ - $10^7$  со степенью поверхностной неоднородности порядка 1 процента.

Наконец, существуют несколько типов регулярных наноструктурированных подложек, представляющих собой периодические наноструктуры и получаемых, например, с помощью процесса нанолитографии. В качестве примера можно взять коммерчески доступные ГКР-подложки Klarite фирмы Renishaw, поверхность которых состоит из периодического массива пирамидальных углублений, покрытых слоем золота. Заявленный коэффициент усиления таких подложек не превосходит шести порядков, однако отличается высокой степенью однородности и хорошей воспроизводимостью.

Другие оригинальные типы наноструктурированных подложек представляют собой однородные гексагональные массивы серебряных или золотых наночастиц, полученные методом так называемой наносферной литографии [12], периодические массивы наночастиц различной формы, полученные методом электронной литографии и другие. При существенно более сложной технологии изготовления коэффициенты усиления регулярно-структурированных подложек могут достигать  $10^{12}$  [13], подложки обладают высокой степенью однородности, а также могут быть оптимизированы под разные области видимого и ближнего-ИК спектральных диапазонов.

## 1. Объёмные плазмоны

### 1.1. Уравнения Максвелла и распространение электромагнитных волн

Взаимодействие металлов со светом можно корректно описать с помощью классических уравнений Максвелла. Для наночастиц и наноструктур они также применимы, поскольку благодаря высокой плотности электронов при комнатной температуре расстояния между электронными уровнями много меньше энергии термического возбуждения  $k_B T$ . Однако это вовсе не исключает существование сложных и даже неожиданных эффектов из-за зависимости диэлектрической проницаемости от частоты внешнего возбуждения.

В СВЧ и инфракрасном диапазоне металлы обладают большой отражательной способностью, благодаря чему они используются для создания резонаторов и волноводов. В этом частотном диапазоне потери внутри металлов малы, и приближение идеального проводника (с бесконечной проводимостью) оказывается весьма эффективным. С ростом частоты увеличивается поглощение света, и уже в оптической области нельзя пользоваться данным приближением. В ультрафиолетовой области некоторые металлы (например, натрий) оказываются прозрачными, однако в других (серебро, золото) возникают межзонные переходы, из-за чего они являются сильно поглощающими.

Такое поведение можно описать, используя диэлектрическую проницаемость как функцию частоты  $\epsilon(\omega)$ . Физической причиной столь сильной зависимости  $\epsilon(\omega)$  является изменение фазы токов, индуцированных в металле, относительно фазы падающего света, при частотах, близких к так называемой плазменной частоте.

Перед непосредственным описанием оптических свойств металлов рассмотрим уравнения Максвелла для сплошных сред.

Запишем уравнения Максвелла в форме

$$\begin{aligned}
\operatorname{div} \bar{D} &= 4\pi\rho, \\
\operatorname{div} \bar{B} &= 0, \\
\operatorname{rot} \bar{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t}, \\
\operatorname{rot} \bar{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \bar{J}.
\end{aligned} \tag{1}$$

Эти уравнения связывают макроскопическое поле  $\bar{E}$  (напряженность электрического поля),  $\bar{D}$  – электрическую индукцию,  $\bar{H}$  – напряжённость магнитного поля,  $\bar{B}$  – магнитную индукцию с плотностями сторонних токов  $\bar{J}$  и зарядов  $\rho$ .

Эти 4 макроскопических поля связаны между собой через электрическую  $\bar{P}$  и магнитную  $\bar{M}$  поляризации:

$$\begin{aligned}
\bar{D} &= \bar{E} + 4\pi\bar{P}, \\
\bar{H} &= \bar{B} - 4\pi\bar{M}.
\end{aligned} \tag{2}$$

С физической точки зрения, поляризации  $\bar{M}$  и  $\bar{P}$  – это электрические и дипольные моменты единицы объёма, а поляризационные (внутренние) токи и заряды в отсутствие магнитной поляризации могут быть найдены из уравнений

$$\begin{aligned}
\rho &= -\operatorname{div} \bar{P}, \\
\bar{J} &= \frac{\partial \bar{P}}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{3}$$

В случае линейных и изотропных сред материальные уравнения, связывающие между собой индукции и напряженности полей, могут быть представлены в общем виде:

$$\begin{aligned}
\bar{D}(\bar{r}, t) &= \int d\bar{r}' dt' \varepsilon(\bar{r} - \bar{r}', t - t') \bar{E}(\bar{r}', t') \\
\bar{B}(\bar{r}, t) &= \int d\bar{r}' dt' \mu(\bar{r} - \bar{r}', t - t') \bar{H}(\bar{r}', t')
\end{aligned} \tag{4}$$

В этих уравнениях  $\varepsilon$  и  $\mu$  (в общем виде тензоры) называются диэлектрической и магнитной проницаемостями. Их зависимости от пространственных и временных координат называются пространственной и временной дисперсиями. Для фурье-образов, т.е. для интегралов типа:

$$\bar{D}(\mathbf{k}, \omega) = \int d\bar{r} dt e^{-i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)} \bar{D}(\bar{r}, t), \quad (5)$$

материальные уравнения принимают более простой вид:

$$\begin{aligned} \bar{D}(\bar{k}, \omega) &= \varepsilon(\bar{k}, \omega) \bar{E}(\bar{k}, \omega), \\ \bar{B}(\bar{k}, \omega) &= \mu(\bar{k}, \omega) \bar{H}(\bar{k}, \omega). \end{aligned} \quad (6)$$

Часто вместо  $\varepsilon$  и  $\mu$  используют диэлектрическую и магнитную восприимчивости, которые связывают электрические и магнитные поляризации с напряженностями полей:

$$\begin{aligned} \bar{P}(\bar{k}, \omega) &= \kappa(\bar{k}, \omega) \bar{E}(\bar{k}, \omega), \\ \bar{M}(\bar{k}, \omega) &= \chi(\bar{k}, \omega) \bar{H}(\bar{k}, \omega), \end{aligned} \quad (7)$$

и, таким образом, диэлектрическая и магнитная восприимчивости связаны с диэлектрической и магнитной проницаемостями соотношениями:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + 4\pi\kappa, \\ \mu &= 1 + 4\pi\chi. \end{aligned} \quad (8)$$

Важным материальным соотношением является связь между внутренним (поляризационным) током с напряженностью электрического поля:

$$\bar{j}(\bar{k}, \omega) = \sigma(\bar{k}, \omega) \bar{E}(\bar{k}, \omega), \quad (9)$$

где  $\sigma$  – проводимость металла.

Связь между диэлектрической проницаемостью и проводимостью имеет несколько условный характер. Наиболее удобным является соотношение

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon' + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

Обычно (но не всегда) можно пренебречь пространственной дисперсией, и материальные уравнения можно записывать в виде

$$\begin{aligned} \bar{D}(\bar{k}, \omega) &= \varepsilon(\omega) \bar{E}(\bar{k}, \omega), \\ \bar{B}(\bar{k}, \omega) &= \mu(\omega) \bar{H}(\bar{k}, \omega). \end{aligned} \quad (11)$$

Пренебрегая пространственной дисперсией, мы полагаем, что отклик вещества на внешние поля не зависит от полей в соседних точках.

В области оптических частот комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  можно определить, например, путём исследования свойств света, отражённого от поверхности металла или другого вещества, и измерением комплексного показателя преломления  $\tilde{n}$ :

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon} = n + ik \quad (12)$$

В (12)  $n$  – обычный показатель преломления, а  $k$  – коэффициент экстинкции, определяющий оптическое поглощение.

Из соотношения (12) легко найти явные соотношения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \varepsilon_2 &= 2nk. \end{aligned} \quad (13)$$

и наоборот:

$$\begin{aligned} n^2 &= \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2} + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \\ k &= \frac{\varepsilon_2}{2n}. \end{aligned} \quad (14)$$

Коэффициент экстинкции  $\kappa$  связан с коэффициентом поглощения в законе Бугера-Ламбера-Бера, описывающем экспоненциальное падение интенсивности в среде  $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$  соотношением:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c}. \quad (15)$$

Таким образом, мнимая часть диэлектрической проницаемости определяет поглощение в веществе.

В случае малых потерь  $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$  действительная часть комплексного показателя преломления характеризует изменение фазовой скорости распространения волн в среде  $c_m$  по сравнению со скоростью света в вакууме  $c$ :

$$c_m = \frac{c}{n}. \quad (16)$$

После того, как связь между индукциями и напряжённостями полей установлена, комбинируя уравнения Максвелла в важном с практической точки зрения случае немагнитных сред без источников, получим уравнение:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \bar{E}(\bar{r}, t) = -\frac{\partial^2 \bar{D}(\bar{r}, t)}{c^2 \partial t^2}, \quad (17)$$

которое после преобразования Фурье по координатам и времени

$$\bar{E}(\bar{k}, \omega) = \int d\bar{r} dt e^{i\bar{k}\bar{r} + i\omega t} \bar{E}(\bar{r}, t) \quad (18)$$

можно записать в виде

$$-\bar{k} \left( \bar{k} \bar{E}(\bar{k}, \omega) \right) + k^2 \bar{E}(\bar{k}, \omega) = \varepsilon(\omega, \bar{k}) \frac{\omega^2}{c^2} \bar{E}(\bar{k}, \omega). \quad (19)$$

Решения уравнения (19) разбиваются на 2 типа, соответствующих поляризации электрического поля. Для волн, в которых напряжённость электрического поля и волновой вектор перпендикулярны (поперечные), т.е.  $\bar{k} \bar{E}(\bar{k}, \omega) = 0$ , уравнение (19) имеет вид

$$k^2 \bar{E}(\bar{k}, \omega) = \varepsilon(\omega, \bar{k}) \frac{\omega^2}{c^2} \bar{E}(\bar{k}, \omega), \quad (20)$$

и они могут распространяться лишь при выполнении дисперсионного соотношения

$$k^2 = \varepsilon(\omega, \bar{k}) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (21)$$

Для волн, в которых напряжённость поля и волновой вектор параллельны, т.е.  $\bar{E} \parallel \bar{k}$  (продольные), уравнение (19) сводится к уравнению

$$\varepsilon(\omega, \bar{k}) \frac{\omega^2}{c^2} \bar{E}(\bar{k}, \omega) = 0. \quad (22)$$

Нетривиальное решение этого уравнения существует только в случае

$$\varepsilon(\omega, \bar{k}) = 0, \quad (23)$$

откуда следует, что продольные колебания существуют только на частотах, при которых диэлектрическая проницаемость обращается в нуль.

## 1.2. Теория Друде-Зоммерфельда оптических свойств металлов

В очень широкой области частот оптические свойства металлов можно объяснить с использованием модели свободных электронов (или плазменной модели), в которой газ электронов с концентрацией  $n_0$  движется относительно кристаллической решётки, имеющей положительный заряд. Эту модель корректно применять в случае щелочных металлов для частот вплоть до ультрафиолетового (УФ) диапазона, однако в благородных металлах уже в видимой частотной области возникают межзонные переходы, из-за чего простая плазменная модель становится неприменимой. В ней пренебрегают электрон-электронными взаимодействиями и неоднородностями решёточного потенциала, вместо массы свободного электрона вводится его эффективная масса, к чему сводится применение зонной теории (модель квазисвободных электронов). Уравнение движения электрона во внешнем электромагнитном поле  $\bar{E}$  имеет вид

$$m^* \ddot{x} + m^* \gamma \dot{x} = -e\bar{E}, \quad (24)$$

где  $\gamma = \frac{1}{\tau}$  – частота столкновений электронов. Обратная величина  $\tau = \frac{1}{\gamma}$  представляет собой время релаксации свободного электронного газа и равна (по порядку величины)  $10^{-14}$  с при комнатной температуре. Т.е., по порядку величины частота столкновений составляет 100 ТГц.

Решение уравнения (24) в случае, если внешнее поле монохроматическое,  $\bar{E}(t) = \bar{E}_0 e^{-i\omega t}$ , имеет вид

$$\bar{x}(t) = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \bar{E}(t). \quad (25)$$

Возникающее смещение электронов приводит к возникновению дипольного момента макроскопической поляризации

$$\bar{P} = -n_0 e \bar{x} = -\frac{n_0 e^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \bar{E}. \quad (26)$$

Из (26) видно, что восприимчивость к металлу определяется соотношением

$$\kappa = -\frac{n_0 e^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (27)$$

Соответственно, диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 1 + 4\pi\kappa$  принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (28)$$

где  $\omega_p = \frac{4\pi n_0 e^2}{m^*}$  - так называемая плазменная частота свободного электронного газа. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости имеют вид

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (29)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Рассмотрим поведение диэлектрической проницаемости при различных частотах. В области высоких частот, т.е. при  $\omega\tau \gg 1$ , затухание относительно мало, и диэлектрическая проницаемость оказывается действительной величиной

$$\varepsilon \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (30)$$

Необходимо отметить, что из-за возникающих в благородных металлах межзонных переходов невозможно пренебречь мнимой частью диэлектрической проницаемости. В случае очень низких частот  $\omega \ll \gamma, \varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ , и действительные и мнимые части комплексного показателя преломления оказываются одного порядка величины

$$n \approx \kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{2}} = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \tau}{2\omega}}. \quad (31)$$

В этой области частот металлы являются в основном поглощающими с коэффициентом поглощения

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\omega_p^2 \tau \omega}{c^2}}. \quad (32)$$

Вводя проводимость  $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*} = \frac{\omega_p^2\tau}{4\pi}$ , это выражение можно записать в виде

$$\alpha = \frac{2}{c} \sqrt{2\pi\sigma_0\omega}. \quad (33)$$

Применяя закон поглощения Бугера-Ламбера-Бера, мы приходим к тому, что напряженность поля внутри металла убывает как

$$\bar{E} \sim e^{-\frac{z}{\delta}}, \quad (34)$$

где  $\delta$  – толщина так называемого скин-слоя

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma_0\omega}} \quad (35)$$

Более строгое рассмотрение низкочастотной области в рамках уравнения Больцмана показывает, что это простое описание действительно справедливо до тех пор, пока средняя длина свободного пробега электрона мала по сравнению с толщиной скин-слоя,

$$l = v_F\tau \ll \delta, \quad (36)$$

где  $v_F$  – скорость Ферми. В таблице 1 приведены значения скоростей Ферми для типичных металлов.

Таблица 1. Скорости Ферми для типичных металлов

Металл	$v_F, 10^8 \text{ см/с}$	Металл	$v_F, 10^8 \text{ см/с}$
Li	1.31	Cs	0.75
Na	1.07	Cu	1.58
K	0.85	Ag	1.4
Rb	0.75	Au	1.4

При комнатных температурах  $l \approx 10 \text{ нм}$ ,  $\delta \sim 100 \text{ нм}$ , и соотношение (36) выполняется, подтверждая тем самым корректность простой модели свободных электронов. Но при низких температурах средняя длина свободного пробега может увеличиться на несколько порядков величины, приводя к изменению глубины проникновения поля в металл. Это явление называется аномальным скин-эффектом.

### 1.3. Оптические свойства реальных металлов

В модели свободных электронов при высоких частотах  $\omega \gg \omega_p$  диэлектрическая проницаемость стремится к единице. Но для благородных металлов (Au, Ag, Cu) в области  $\omega > \omega_p$  вклад ионной решетки становится существенным, и для диэлектрической проницаемости этих металлов более адекватное выражение имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma'} \quad (37)$$

где вклад ионного остова описывается посредством  $\varepsilon_\infty$  (обычно принимает значения в диапазоне 1-10).

Пределы применимости обобщенного выражения (37) хорошо видны на рисунках 1 и 2, где показаны экспериментальные значения диэлектрической проницаемости для золота и серебра [14] и их аппроксимации с помощью (37).

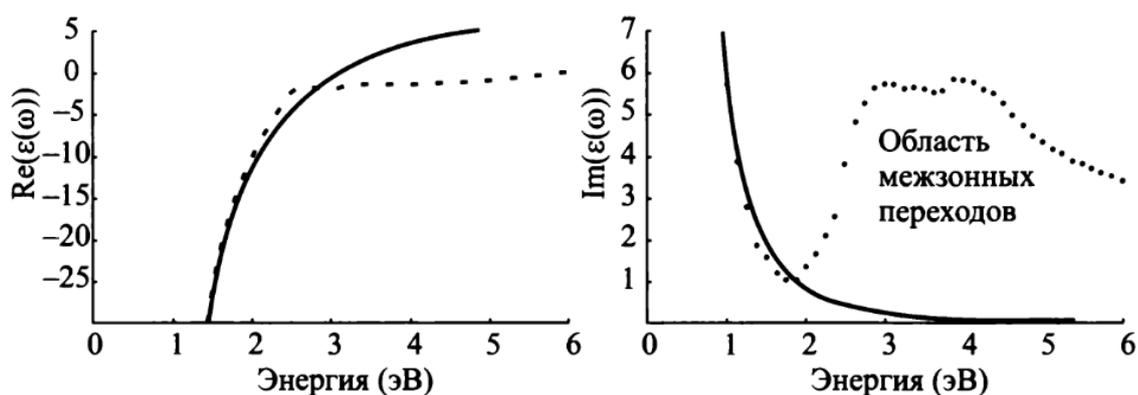


Рисунок 1. Диэлектрическая проницаемость золота как функция частоты света: точками показаны экспериментальные данные [14], сплошная линия – обобщенная модель свободных электронов (37). Межзонные переходы в области частот больше 2 эВ приводят к некорректности модели в этой области.

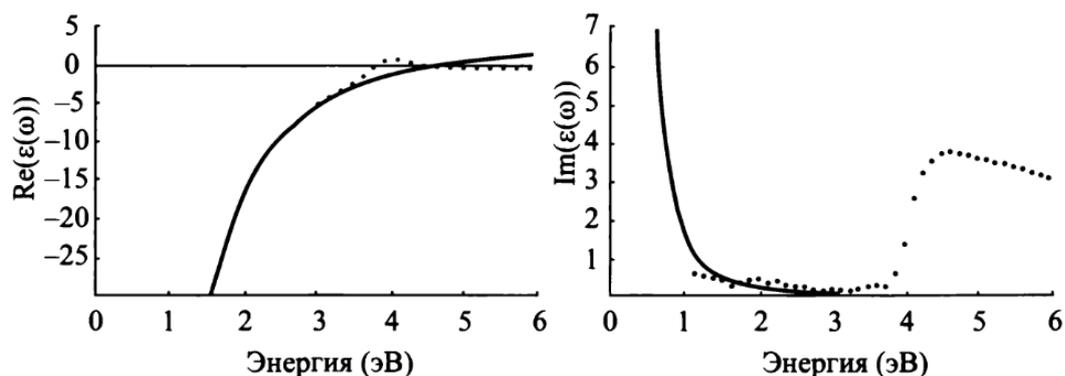


Рисунок 2. Диэлектрическая проницаемость серебра как функция частоты света: точками показаны экспериментальные данные [14], сплошная линия – обобщенная модель свободных электронов (37). Межзонные переходы в области частот больше 4 эВ приводят к некорректности модели в этой области.

Из этих рисунков видно, что в области частот более 4 эВ для серебра и более 2 эВ для золота свойства реальных металлов плохо описываются плазменной моделью.

Как видно из рисунков 1 и 2, основное различие между обобщённой моделью свободных электронов и свойствами реальных металлов связано с тем, что в плазменной модели переходы из валентной зоны в зону проводимости (межзонные переходы) не учитываются. Феноменологический учёт этих переходов может быть сделан с помощью добавления уравнения для смещения  $y$  ионов к уравнению движения электронов во внешнем поле (24)

$$m_0(\ddot{y} + \gamma_0\dot{y} + \omega_0^2 y) = e\bar{E}, \quad (38)$$

где  $\omega_0$  – частота, характеризующая межзонные переходы,  $\omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar}$ .

В итоге эффективная диэлектрическая проницаемость металла может быть описана выражением типа

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)} - \frac{A_0}{\omega^2 + i\gamma_0\omega - \omega_0^2} - \dots, \quad (39)$$

в которое, при необходимости, могут быть добавлены и дополнительные резонансные члены. Таким образом, это обобщение сводится к предположению, что в поляризацию среды дают вклад как свободные, так и связанные электроны (ионный остов).

#### 1.4. Дисперсия в газе свободных электронов и объёмные плазмоны

После того, как свойства металлов установлены, распространение волн в них можно описывать с помощью макроскопических уравнений Максвелла, приведенных в разделе 1.1.

В случае бесконечного во всех направлениях вещества закон дисперсии монохроматических поперечных ( $\text{div } \vec{E} = 0$ ) электромагнитных колебаний имеет вид

$$\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 k^2. \quad (40)$$

В случае закона дисперсии Друде

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (41)$$

и решение дисперсионного уравнения (40) при любом  $k$  имеет вид

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2 \quad (42)$$

или

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 + c^2 k^2} \quad (43)$$

и показано на рисунке 3.

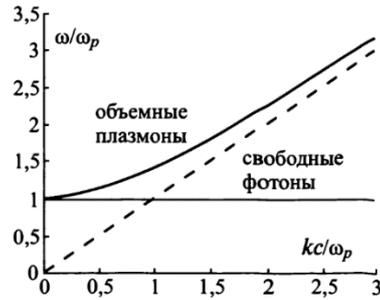


Рисунок 3. Закон дисперсии объёмных поперечных плазмонов (43).

Из этого рисунка видно, что частота объёмных плазмонных колебаний не обращается в нуль при малых волновых векторах, как это имеет место для ЭМ-колебаний в свободном пространстве, а стремится к некоторой константе, которая и называется плазмонной частотой. Другой особенностью закона дисперсии (42) является то, что при его выполнении диэлектрическая проницаемость является положительной величиной, как это показано на рисунке 4, и, таким образом, металл в этой области частот является прозрачным и похожим на диэлектрик.

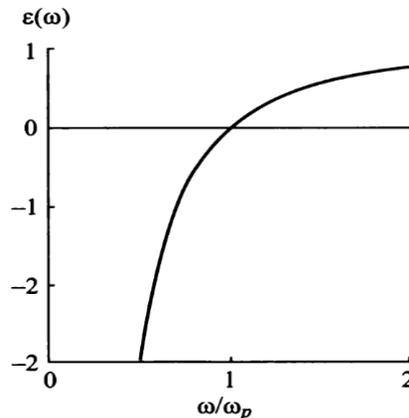


Рисунок 4. Зависимость диэлектрической проницаемости в модели Друде от частоты (30). Объёмные плазмоны существуют в области прозрачности  $\omega > \omega_p$ .

Плазмонные колебания с законом дисперсии (42) называются поперечными объёмными плазмонами и им, в соответствии с законами

квантовой механики, могут быть поставлены в соответствие квазичастицы с тем же названием с волновым вектором  $k$  и энергией  $\hbar\omega(k)$ .

В металлах могут существовать и продольные плазмоны. Для этих плазмонов дисперсионное уравнение принципиально связано с зависимостью диэлектрической проницаемости от волнового вектора, т.е. с пространственной дисперсией в металле:

$$\varepsilon(\omega, k) = 0. \quad (44)$$

Теория продольных плазмонов изложена, например, в [15]. Из этой теории следует, что явный вид закона дисперсии для продольных плазмонов имеет вид

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3v_F^2 k^2}{5}. \quad (45)$$

Продольным объёмным плазмонам также могут быть поставлены в соответствие квазичастицы с тем же названием.

В области малых волновых векторов ( $k \rightarrow 0$ ) различие между поперечными и продольными плазмонами исчезает, и оба типа плазмонов оказываются связанными с однородными (не зависящими от координат) колебаниями электронов проводимости относительно решётки на частоте  $\omega_p$ . Эти колебания имеют простое физическое объяснение.

Действительно, рассмотрим слой металла произвольной толщины  $L$  и площади  $S$ , в котором все электроны как целое смещены на расстояние  $u$  (рисунок 5).

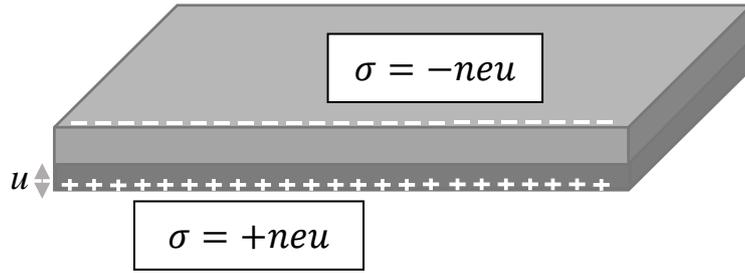


Рисунок 5. Модель однородных плазмонных колебаний.

В этом случае на верхней и нижней поверхностях металла возникнут поверхностные заряды

$$\sigma_S = \pm en_0 u. \quad (46)$$

Эти заряды приводят к возникновению электрического поля

$$E = 4\pi\sigma_S = 4\pi n_0 u. \quad (47)$$

Таким образом, уравнение движения всех электронов, рассматриваемых как целое, принимает вид

$$LSn_0 m \ddot{u} + en_0 LSE = LSn_0 m \left( \ddot{u} + \frac{4\pi e^2 n_0}{m} u \right) = 0. \quad (48)$$

Из (48) видно, что электроны за счёт чисто электростатических сил будут совершать колебания с частотой, определяемой из равенства  $\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n_0}{m}$ . Отсюда следует, что частота  $\omega_p$  является собственной частотой колебания электронов в слое металла произвольной толщины. В более сложных геометриях частоты колебаний могут быть другими, но их физический смысл остаётся тем

же самым и именно они определяют многообразие свойств плазмонных наночастиц.

Объёмные плазмоны могут быть возбуждены через вещество заряженными частицами, в спектре поглощения которых будут линии на частотах, пропорциональных  $\hbar\omega_p \approx 10$  эВ, в то время как для полупроводников  $\hbar\omega_p < 0.5$  эВ в зависимости от степени легирования.

## 2. Двумерные поверхностные плазмоны

Объёмные плазмоны не могут быть сильно локализованы и могут возникать лишь в области прозрачности металлов, поскольку при фиксированной частоте они имеют большую длину волны в свободном пространстве по сравнению с длинами волн света.

Более интересными являются плазмонные колебания, возникающие на поверхности раздела металла и диэлектрика. Они могут существовать только в области непрозрачности металла ( $\epsilon' < 0$ ) и поэтому на оптических частотах способны иметь сильную пространственную локализацию. Эти колебания могут происходить в двух (плоская граница «металл-диэлектрик») и даже в одном измерении (металлическая нанопроволока). Такие плазмоны называются поверхностными.

Исторически поверхностные волны, часто называемые сейчас плазмонными, были исследованы в начале 20 века [16] применительно к проблемам беспроводной телеграфии и поэтому они иногда называются волнами Ценнека.

Эти исследования проводились в области радиочастот, которые много меньше оптических. В таком частотном диапазоне свойства металлов хорошо описываются моделью свободных электронов Друде, а поверхностные волны мало отличаются от волн в свободном пространстве. В данном случае рассматривается оптический диапазон частот, и многие конкретные результаты, полученные в те времена, здесь не применимы. С другой стороны, многие математические результаты остаются полностью справедливыми и лежат в основе любого анализа поверхностных волн.

## 2.1. Плазмоны на плоской границе раздела «металл-диэлектрик»

Случай с единственной границей раздела «металл-диэлектрик» является самым простым (рисунок 6).

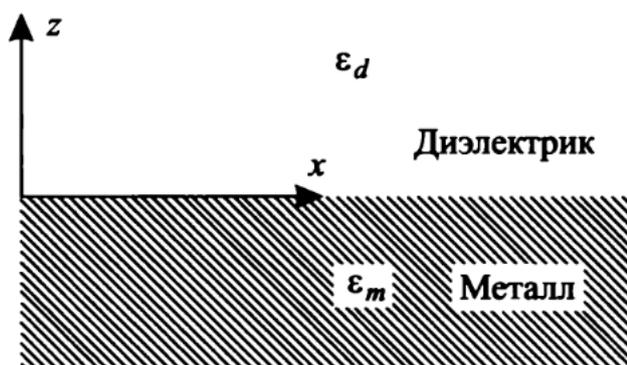


Рисунок 6. Геометрия задачи о плазмонах на границе раздела «металл-диэлектрик». Направление распространения волн совпадает с осью  $x$ .

Уравнения Максвелла в этом случае в области, заполненной металлом, допускают решение в виде:

$$\bar{E}_m = E_0 \left\{ 1, 0, \frac{k_{spp}}{k_{zm}} \right\} e^{i(k_{spp}x - k_{zm}z - \omega t)}, \quad (49)$$

$$\bar{H}_m = -E_0 \frac{\epsilon_m}{k_{zm}} \left( \frac{\omega}{c} \right) \{0, 1, 0\} e^{i(k_{spp}x - k_{zm}z - \omega t)}$$

и в области, заполненной диэлектриком,

$$\bar{E}_d = E_0 \left\{ 1, 0, -\frac{k_{spp}}{k_{zd}} \right\} e^{i(k_{spp}x + k_{zd}z - \omega t)}, \quad (50)$$

$$\bar{H}_d = E_0 \frac{\epsilon_d}{k_{zd}} \left( \frac{\omega}{c} \right) \{0, 1, 0\} e^{i(k_{spp}x + k_{zd}z - \omega t)}.$$

Важным является то, что в такой системе поверхностные плазмоны могут быть только ТМ-поляризованы ( $E_x, E_z, H_y \neq 0$ ).

В (49) и (50) волновые векторы в направлении, перпендикулярном границе раздела, определяются соотношениями

$$\begin{aligned} k_{zm} &= \sqrt{\varepsilon_m(\omega) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{spp}^2}, \\ k_{zd} &= \sqrt{\varepsilon_d(\omega) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{spp}^2}, \end{aligned} \quad (51)$$

Условие существования волны, распространяющейся без источников (дисперсионное уравнение), легко найти из условия непрерывности тангенциальных компонент напряженностей магнитных и электрических полей

$$\frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} + \frac{\varepsilon_d}{k_{zd}} = 0. \quad (52)$$

Из выражений (51) и (52) можно в явном виде получить дисперсионное соотношение

$$k_x = k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega)}}, \quad (53)$$

отражающее зависимость величины продольного волнового вектора поверхностного плазмона от частоты.

Если дисперсионное уравнение (53) выполняется, то можно записать для компонент волнового вектора, перпендикулярных границе,

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2, \quad j = m, d. \quad (54)$$

Получив уравнения (53) и (54), можно рассмотреть условия существования локализованных поверхностных волн. Для простоты предполагается, что можно пренебречь мнимыми частями диэлектрических функций. Отсюда следует, что компонента волнового вектора вдоль границы раздела должна быть действительной, а подкоренное выражение в (53) больше нуля.

С другой стороны, компоненты волновых векторов, перпендикулярные к поверхности, должны быть чисто мнимыми. В такой ситуации при удалении от границы раздела реализуется экспоненциальное затухание полей, чего можно достичь только в случае, когда в (54) знаменатель отрицателен. Если скомбинировать вышеописанные условия, то получается, что существование локализованных поверхностных плазмонов возможно только в случае, когда выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega) &< 0, \\ \varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega) &< 0. \end{aligned} \tag{55}$$

Из (55) в свою очередь следует, что для существования поверхностных плазмонов одна из диэлектрических функций должна быть отрицательной и по абсолютной величине превосходить другую. Металлы, особенно благородные, такие как золото и серебро, имеют большую отрицательную диэлектрическую проницаемость при относительно малой мнимой части. В силу этого на границе между металлом и воздухом или стеклом могут существовать поверхностные плазмоны.

Закон дисперсии (53) на границе «металл-воздух» показан на рисунке 7.

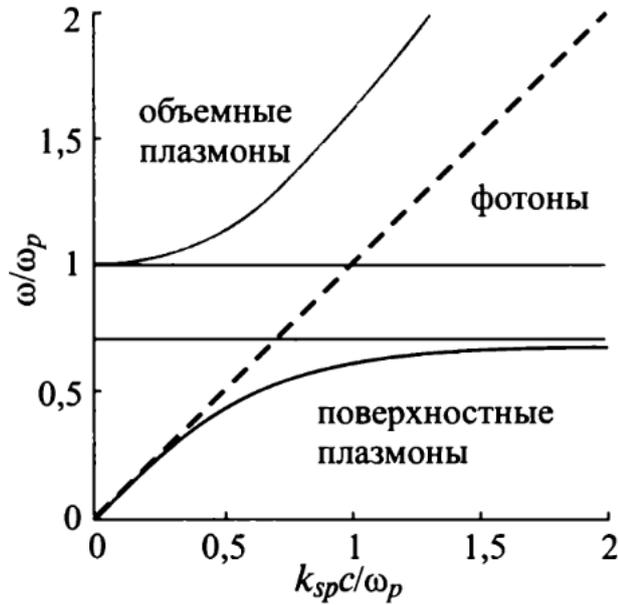


Рисунок 7. Закон дисперсии плазмонных колебаний на границе раздела диэлектрика и металла (53) в случае выполнения закона дисперсии Друде (56). Нижняя кривая – поверхностные плазмоны, верхняя кривая – объёмные плазмоны, прямая штриховая линия – фотоны в вакууме.

Из этого рисунка видно, что для металла с законом дисперсии Друде

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (56)$$

занимающего полупространство  $z < 0$ , диэлектрика –  $z > 0$ , в системе могут существовать 2 типа собственных колебаний. Одно из них с  $\omega > \omega_p$  ( $\varepsilon(\omega) > 0$ ) является модификацией объёмных плазмонов лишь с тем отличием, что при  $k_{spp} \rightarrow \infty$

$$\omega = ck_{spp} \sqrt{\frac{\varepsilon_d + 1}{\varepsilon_d}}. \quad (57)$$

Более интересной является ветвь с  $\omega < \omega_{spp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_d + 1}}$ , соответствующая поверхностным плазмонам, обладающим целым рядом важных свойств.

Во-первых, при фиксированной частоте волновой вектор фотона в свободном пространстве меньше волнового вектора поверхностного плазмона, поэтому его невозможно возбудить обычными фотонами.

Во-вторых, поверхностный плазмон может существовать только в области частот, где диэлектрическая проницаемость одной из сред отрицательна (рисунок 4, раздел 1.4), т.е. на границе «металл-диэлектрик».

В-третьих, поверхностные плазмоны обладают сильной локализацией вблизи границы раздела (рисунок 8).

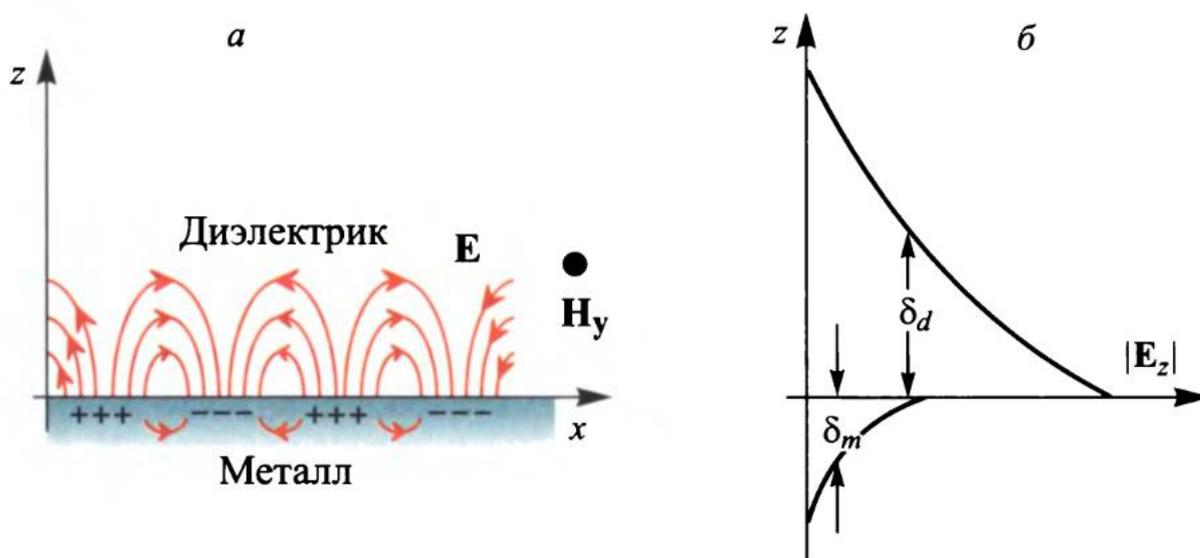


Рисунок 8. Иллюстрация распределения полей поверхностного плазмона на границе «металл-диэлектрик».

До сих пор рассматривался случай металла без потерь. Однако на практике металлы имеют заметное затухание вдоль направления распространения.

В случае не очень больших  $k_{spp}$ , т.е. когда  $(\epsilon_{1m} + \epsilon_d)^2 \gg \epsilon_{2m}^2$ , длина затухания поверхностных плазмонов может быть найдена из мнимой части волнового вектора поверхностного плазмона:

$$\delta_{spp} = \frac{1}{k_{2spp}} \approx \frac{c}{\omega} \left( \frac{\epsilon_{1m} + \epsilon_d}{\epsilon_{1m} \epsilon_d} \right)^{3/2} \quad (58)$$

Приведём некоторые оценки длины распространения плазмонов (вдоль поверхности) и степени их концентрации в диэлектрике (вдоль оси  $z$ ), которые характеризуются, соответственно,  $\delta_{spp}$  и  $\delta_d = \frac{1}{|k_{zd}|}$ . Как видно из дисперсионных соотношений, обе эти характеристики имеют сильную частотную зависимость. Поверхностные плазмоны с частотой, близкой к  $\omega_p$ , имеют высокую локализацию вдоль оси  $z$  и очень малую длину распространения из-за всегда присутствующих в разных металлах потерь. Используя приведённые выше выражения, можно увидеть, что поверхностные плазмоны на плоской границе «серебро-воздух» на частоте, соответствующей длине волны в вакууме  $\lambda_{vac} = 450$  нм, имеют длину затухания  $\delta_{spp} = 16$  мкм и  $\delta_d = 180$  нм. На телекомовской частоте, соответствующей длине волны в вакууме  $\lambda_{vac} = 1.5$  мкм, соответственно имеем  $\delta_{spp} = 1080$  мкм и  $\delta_d = 2.6$  мкм. В целом существует закономерность – чем лучше локализация поверхностного плазмона, тем меньше длина распространения. В широком диапазоне частот в металле степень локализации и глубина проникновения имеют величину порядка 20 нм.

## 2.2. Поверхностные плазмоны в слоистых средах

Двумерные поверхностные плазмоны могут существовать не только на простой границе раздела между металлом и диэлектриком, но и в других слоистых системах. Например, их можно наблюдать в металлической или в диэлектрической плёнке, окруженной металлическими полупространствами (рисунок 9).

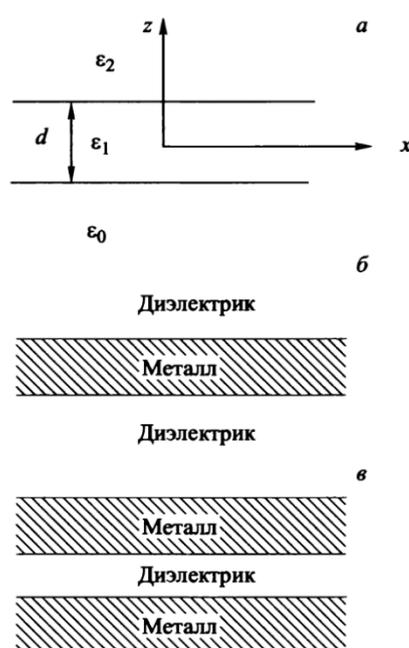


Рисунок 9. Геометрия задач о поверхностных плазмонах в произвольной трёхслойной среде (а), в металлической плёнке между диэлектрическими полупространствами (ДМД) (б) и в диэлектрической плёнке между металлическими полупространствами (МДМ) (в).

Более сложная геометрия системы приводит к более сложным законам дисперсии поверхностных плазмонов [17].

В случае трёхслойной среды, показанной на рисунке 9, нетривиальные решения уравнения Максвелла могут существовать лишь при выполнении условия

$$1 + r_{21}^p r_{10}^p e^{2ik_{z1}d} = 0, \quad (59)$$

где

$$r_{ij}^p = \frac{\varepsilon_j k_{zi} - \varepsilon_i k_{zj}}{\varepsilon_j k_{zi} + \varepsilon_i k_{zj}}, \quad i, j = 0, 1, 2 \quad (60)$$

коэффициенты отражения на границе  $i$ - $j$ ,  $d$  – толщина прослойки, и

$$k_{zi} = \sqrt{\varepsilon_i(\omega) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{spp}^2}. \quad (61)$$

На практике особое значение имеют два частных случая трёхслойной системы, в которой  $\varepsilon_2 = \varepsilon_0$ . Случай  $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 > 0, \varepsilon_1 < 0$  соответствует гетероструктуре «диэлектрик-металл-диэлектрик» (ДМД), в то время как случай  $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 < 0, \varepsilon_1 > 0$  соответствует гетероструктуре «металл-диэлектрик-металл» (ДМД). В таком симметричном случае дисперсионное уравнение (59) разбивается на 2 более простых

$$\frac{\varepsilon_1 k_{z2} - \varepsilon_2 k_{z1}}{\varepsilon_1 k_{z2} + \varepsilon_2 k_{z1}} e^{ik_{z1}d} = \pm 1, \quad (62)$$

каждое из которых соответствует либо симметричному, либо антисимметричному по  $z$  поведению  $x$ -компоненты электрического поля.

В антисимметричном (высокочастотном) случае дисперсионное уравнение может быть записано в виде

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = i \frac{k_{z1}}{k_{z2}} \tan\left(k_{z1} \frac{d}{2}\right), \quad (63)$$

в то время как симметричные (низкочастотные) моды имеют дисперсионное уравнение

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = -i \frac{k_{z1}}{k_{z2}} \cot\left(k_{z1} \frac{d}{2}\right), \quad (64)$$

При  $|k_{z1} \frac{d}{2}| \gg 1$  законы дисперсии (63) и (64) переходят в закон дисперсии поверхностных плазмонов на границе «металл-диэлектрик» (52).

В случае металлической плёнки существенная дисперсия имеет место только для  $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\omega)$ , в то время как  $\varepsilon_2$  (диэлектрик) можно рассматривать как не зависящую от частоты положительную величину. В том случае, когда металл описывается моделью Друде, законы дисперсии (63) и (64) показаны на рисунке 10.

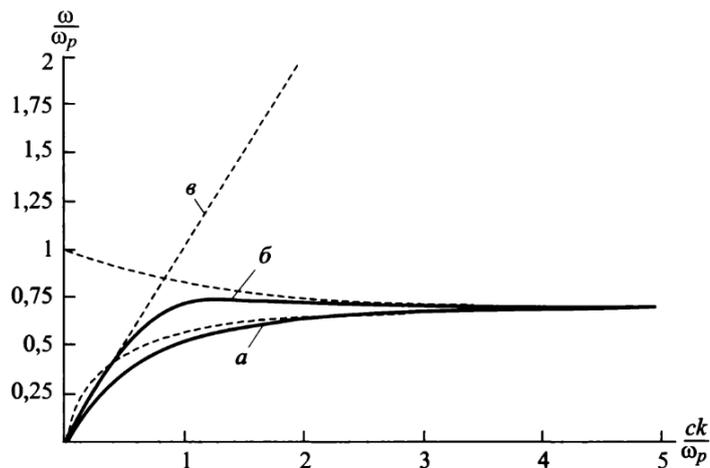


Рисунок 10. Закон дисперсии плазмонных колебаний (63) и (64) в металлической плёнке в случае закона дисперсии Друде при  $\frac{d\omega_p}{2c} = 0.5$ : а – симметричные поверхностные плазмоны ( $\omega_-$ ), б – антисимметричные поверхностные плазмоны ( $\omega_+$ ), в – фотоны в свободном пространстве. Пунктирными линиями показано квазистатическое приближение.

На этом рисунке также показаны пунктиром обе ветви, полученные без учёта запаздывания (квазистатическое приближение,  $c \rightarrow \infty$ ), которые описываются выражениями

$$\omega_+ = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2 \tanh\left(\frac{k_{spp}d}{2}\right)}}, \quad (65)$$

$$\omega_- = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2 \coth\left(\frac{k_{spp}d}{2}\right)}}.$$

Как видно, запаздывание особенно сильно влияет на высокочастотную ветвь.

В области малых  $k_{spp}$  эти ветви имеют асимптотики

$$\omega_+ = \frac{ck_{spp}}{\sqrt{\varepsilon_2}} \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{2} \left( \frac{ck_{spp}}{\omega_p \sqrt{\varepsilon_2}} \right)^2 \tanh^2\left(\frac{\omega_p d}{2c}\right) + \dots \right], \quad (66)$$

$$\omega_- = \frac{ck_{spp}}{\sqrt{\varepsilon_2}} \left[ 1 - \frac{\varepsilon_2}{2} \left( \frac{ck_{spp}}{\omega_p \sqrt{\varepsilon_2}} \right)^2 \coth^2\left(\frac{\omega_p d}{2c}\right) + \dots \right]$$

из которых видно, что в этом режиме дисперсия поверхностных плазмонов близка к дисперсии фотонов в неограниченном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2 > 0$ .

При больших значениях волнового вектора частоты обеих ветвей стремятся к частоте поверхностного плазмона  $\omega_{spp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_2 + 1}}$

$$\omega_+ = \omega_{spp} \sqrt{1 + \frac{2\varepsilon_2}{1 + \varepsilon_2} e^{-k_{spp}d}}, \quad (67)$$

$$\omega_- = \omega_{spp} \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon_2}{1 + \varepsilon_2} e^{-k_{spp}d}},$$

Электрическое поле внутри плёнки для высокочастотной (антисимметричной) ветви (63) зависит от координат следующим образом

$$E_x \sim \sin(k_{1z}z) e^{ik_{spp}x}, \quad (68)$$

$$E_z \sim \frac{ik_{spp}}{k_{1z}} \cos(k_{1z}z) e^{ik_{spp}x}.$$

В случае низкочастотной (симметричной) ветви (64) соответственно имеем

$$E_x \sim \cos(k_{1z}z) e^{ik_{spp}x}, \quad (69)$$

$$E_z \sim -\frac{ik_{spp}}{k_{1z}} \sin(k_{1z}z) e^{ik_{spp}x},$$

Вне плёнки поля убывают экспоненциально

$$E_x \sim e^{ik_{spp}x + ik_{2z}|z|}, \quad (70)$$

$$E_z \sim \mp \frac{k_{spp}}{k_{2z}} e^{ik_{spp}x + ik_{2z}|z|}.$$

Так же, как и в случае полубесконечного металла, для обеих ветвей вектор  $\vec{E}$  расположен в плоскости  $xz$ , а его компоненты сдвинуты друг относительно друга по фазе на  $\frac{\pi}{2}$  ( $k_{2z}$  – чисто мнимая величина). При этом колебания в высокочастотной области спектра в соответствии с (68) поляризованы преимущественно вдоль оси  $z$  (при  $k_{1z}d \ll 1, E_x \approx 0, E_z = const$ ). Низкочастотные колебания в соответствии с (69) поляризованы преимущественно вдоль оси  $x$  (при  $k_{1z}d \ll 1, E_z \approx 0, E_x = const$ ).

Антисимметричные моды имеют интересное свойство, которое заключается в том, что уменьшение толщины металла приводит к делокализации плазмонов, в результате чего эти моды переходят в плоскую ЭМ волну, распространяющуюся в диэлектрике. И, наоборот, симметричные моды при уменьшении толщины металлической плёнки становятся все более и более локализованными, что в случае реальных металлов приводит к уменьшению их длины распространения.

В случае диэлектрической плёнки между металлическими полупространствами (МДМ-структура) дисперсионные уравнения (63) и (64) остаются теми же самыми, но законы дисперсии существенно меняются (рисунок 11).

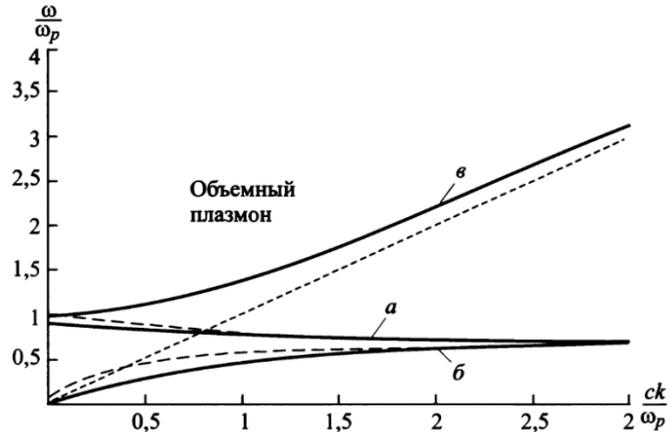


Рисунок 11. Закон дисперсии плазменных колебаний в диэлектрической пленке между металлическими полупространствами (63) и (64) в случае закона дисперсии Друде при  $\frac{d\omega_p}{2c} = 0.5$ : а – симметричные поверхностные плазмоны ( $\omega_-$ ), б – антисимметричные поверхностные плазмоны ( $\omega_+$ ), в – фотоны в свободном пространстве. Пунктирными линиями показано квазистатическое приближение.

Из этого рисунка видно, что при достаточно малой толщине диэлектрического зазора в системе имеется 2 поверхностных плазмона, частота которых стремится к  $\omega_{spp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1 + 1}}$ , и объёмный плазмон. В отличие от поверхностных плазмонов в металлической плёнке в случае диэлектрической плёнки малой толщины квазистатическое приближение хорошо описывает эти плазмоны. При увеличении зазора между металлами оба поверхностных плазмона переходят в поверхностный плазмон на границе «металл-диэлектрик». Важно также заметить, что при увеличении толщины диэлектрического слоя возникают дополнительные резонансные моды, так как получающаяся система становится резонатором типа Фабри-Перо.

### 2.3. Возбуждение поверхностных плазмонов

Поверхностные плазмоны на границе «металл-диэлектрик» - это нерadiационные волны, поэтому их нельзя возбудить с помощью световых волн, свободно распространяющихся в прозрачной среде. Действительно, из рисунка 7 видно, что при одинаковой частоте  $\omega$  (или энергии  $\hbar\omega$ ) волновой вектор (или импульс) фотона в плоскости границы раздела не может быть равен волновому вектору поверхностного плазмона, и, таким образом, закон сохранения энергии-импульса не позволяет фотону перейти в плазмон и наоборот.

Однако если тем или иным способом увеличить параллельную поверхности компоненту импульса фотона, то возбуждение поверхностного плазмона становится возможным.

Для возбуждения поверхностных плазмонов на гладкой поверхности световые волны в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$  должны при заданной частоте иметь такой же волновой вектор, как и поверхностные плазмоны, и, следовательно, фазовую скорость, меньшую скорости света в вакууме  $c_0 = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_0}}$ . Отто [18], предложив метод создания «медленных фотонов», открыл путь для существенного развития оптических исследований поверхностных плазмонов. Основная идея этого метода, названного методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), схематически изображена на рисунке 12.

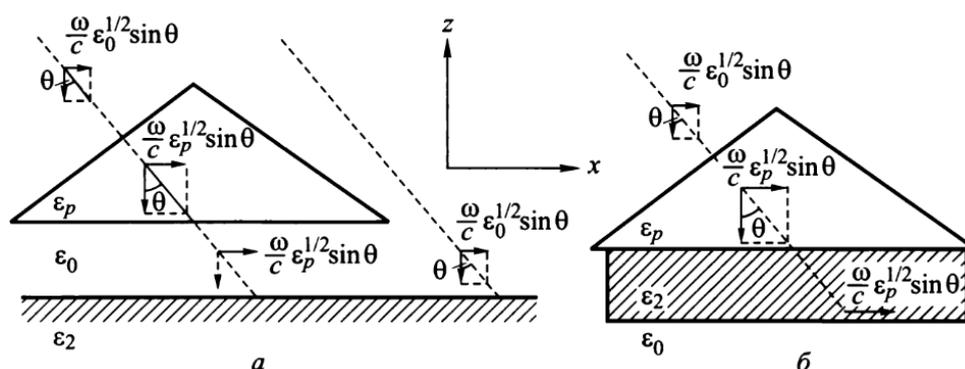


Рисунок 12. Метод призмного ввода для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) с использованием нарушенного полного внутреннего отражения в конфигурациях Отто (а) и Кречмана (б).

Прежде чем войти в среду с  $\epsilon_0$ , падающая световая волна сначала попадает в призму с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2 > \epsilon_0$ . Согласно закону Снеллиуса, тангенциальная компонента волнового вектора сохраняется при переходе через границу раздела, и при углах падения  $\theta > \arcsin\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_0}\right)$  мы получим  $k_x = \left(\frac{\omega}{c}\right)\sqrt{\epsilon_p}\sin\theta > \left(\frac{\omega}{c}\right)\sqrt{\epsilon_0}$ . Но при этих условиях нормальная компонента  $k_{z0}$  волнового вектора становится чисто мнимой, и волна быстро затухает в направлении  $z$  в среде с  $\epsilon_0$  на расстоянии порядка длины световой волны. Таким образом, необходимо, чтобы призма была удалена от активной среды с  $\epsilon_2$  на расстояние  $d$  порядка длины волны  $\lambda$ . Эта конфигурация предпочтительна при нежелательности прямого контакта с металлической поверхностью (например, для изучения состояния поверхности).

Так как закон Снеллиуса и уравнение (53) симметричны относительно  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_2$ , можно менять положение этих двух сред относительно призмы. На рисунке 12б показано, как можно возбуждать поверхностные плазмоны на границе раздела «металл-воздух» ( $\epsilon_0/\epsilon_2$ ) с помощью НПВО, если активной средой служит тонкая плёнка, нанесённая на призму. Из-за поглощения в активной среде толщина плёнки должна быть достаточно мала, чтобы достаточное кол-во

энергии достигало границы раздела  $\varepsilon_0/\varepsilon_2$ . Этот метод известен как конфигурация Кречмана [19].

Также выполнить закон сохранения энергии-импульса можно при дифракции света на периодически перфорированной структуре. Подложка может быть как диэлектрической, так и металлической. Условие фазового синхронизма в этом случае

$$\bar{k}_{spp} = \bar{k}_x + n\bar{G}_x + m\bar{G}_y, \quad (71)$$

где  $\bar{G}_x = \frac{2\pi}{a_1}\bar{e}_x$ ,  $\bar{G}_y = \frac{2\pi}{a_2}\bar{e}_y$  – векторы обратной решётки, параллельные границе раздела «металл-диэлектрик»,  $\bar{e}_x, \bar{e}_y$  – единичные векторы обратной решетки,  $a_1$  и  $a_2$  – периоды структуры по осям  $x$  и  $y$ .

## Глава 2. Экспериментальная методика и образцы

### 1. Исследуемые образцы

Исследуемые в главе 3 образцы создавались следующим образом. На термически оксидированной подложке  $\text{SiO}_2$  (с толщиной окисла 0.3 мкм) было сделано 200 массивов, представляющих собой активные поля размера  $50 \times 50$  мкм, между которыми находились неактивные поля того же размера (рисунок 13). С помощью методов электронно-лучевой литографии и плазмохимического травления в активных областях были изготовлены квадратные столбики размером  $a$ , периодом  $2a$  и высотой  $h$ . Их высота варьировалась в диапазоне 10-200 нм, поперечное сечение менялось интервале от 50 до 1500 нм с шагом 5 нм. В неактивных полях кварцевые столбики отсутствовали, что позволяло проводить сравнительный анализ коэффициентов усиления SERS на этих областях и областях с диэлектрическими столбиками. Далее образцы погружались в камеру установки вакуумного термического напыления, где на них осаждался тонкий (6 нм) слой серебра, представляющий собой равномерно распределённые по поверхности структуры гранулы размером 20-30 нм (рисунки 13, 14).

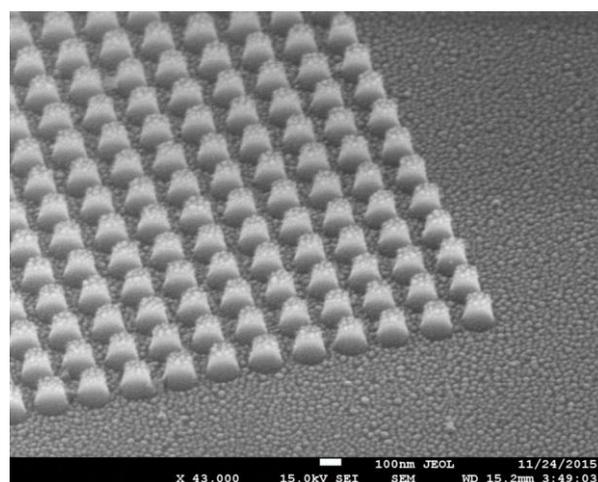
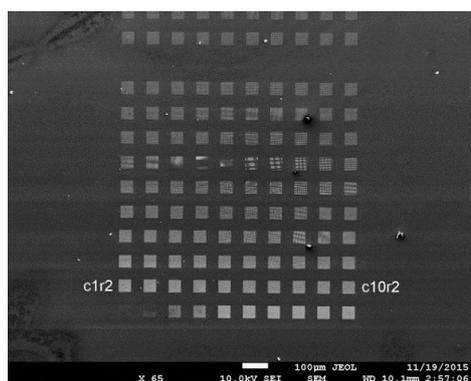


Рисунок 13. SEM-снимок структуры, представляющей собой 100 активных полей (на снимке видна первая половина и

Рисунок 14. SEM-снимок одной из исследованных активных областей со столбиками. Высота столбиков 130 нм, планарный размер 110 нм. Вся

часть второй) размером  $50 \times 50$  мкм, разделённых неактивными полями того же размера. С помощью ЭЛЛ и плазмонный резонанс с максимумом на длине волны  $\lambda=532$  нм. Рисунок из работы [20].

квадратные столбики высотой  $h$ , размером  $a$  и периодом  $2a$ . Рисунок из работы [20].

Подложки, обсуждаемые в главе 4, получались аналогичным образом, только вместо тонкого серебряного слоя использовались толстые (10-80 нм) слои наиболее перспективных металлов (Au, Ag, Cu).

Образцы, рассматриваемые в главе 5, представляли собой отполированные стеклянные подложки, на которых с помощью метода термического напыления создавался слой монооксида кремния толщиной 200 нм, покрытый тонким (6 нм) слоем серебра, усиливающим рамановский сигнал. При этом поверхность структуры представляла собой массив серебряных гранул, характерный размер которых составлял 20-30 нм.

Также изготавливались структуры с дополнительным толстым металлическим слоем: в них внутри слоя монооксида кремния на расстоянии  $d_{ins}$  от верхнего SERS-слоя серебра был напылён толстый металлический слой серебра (толщиной 50 нм). В разных структурах величина  $d_{ins}$  изменялась в диапазоне 30-150 нм (кроме тестовой структуры с  $d_{ins}=\infty$ , были изготовлены и исследованы еще пять структур с  $d_{ins} = 30, 50, 75, 100$  и 150 нм).

Структуры, обсуждаемые в главе 6, были получены на термически оксидированной кремниевой подложке (толщина окисла 1200 нм). Они представляли собой 140 активных полей размером 50 x 50 микрон, разделённые неактивными полями размером 50 x 50 микрон. Активные области, полученные методом ЭЛЛ и плазмохимического травления, – это массивы квадратных столбиков размером  $a$ , периодом  $(a+d)$ , где  $d$  – зазор между соседними гранями столбиков, и высотой  $h$ . Размер  $a$  столбиков в активных полях изменялся в

интервале от 100 нм до 620 нм (с шагом 40 нм). Другим параметром, который регулярно менялся в разных активных полях, было отношение  $\mathbf{a}/(\mathbf{a}+\mathbf{d})$ , которое варьировалось в диапазоне от 0.23 до 0.71. В результате зазор между столбиками  $\mathbf{d}$  изменялся в разных полях от 40 нм до 2070 нм, в соответствии с изменениями параметров  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{a}/(\mathbf{a}+\mathbf{d})$ . Высота столбиков  $\mathbf{h}$  изменялась в разных структурах от 100 нм до 600 нм. Вся структура (все активные и неактивные поля) покрывалась толстым металлическим слоем (серебро или золото с толщиной  $\mathbf{t}$  от 20 до 80 нм) с помощью метода термического напыления.

## 2. Экспериментальная методика

На рисунке 15 изображена принципиальная схема установки для измерения сигнала рамановского рассеяния света при исследовании органических молекул. Основным элементом установки является раман-люминесцентный микроскоп Olimpus на базе спектрометра Roper-640 с CCD-матрицей Hamamatsu.

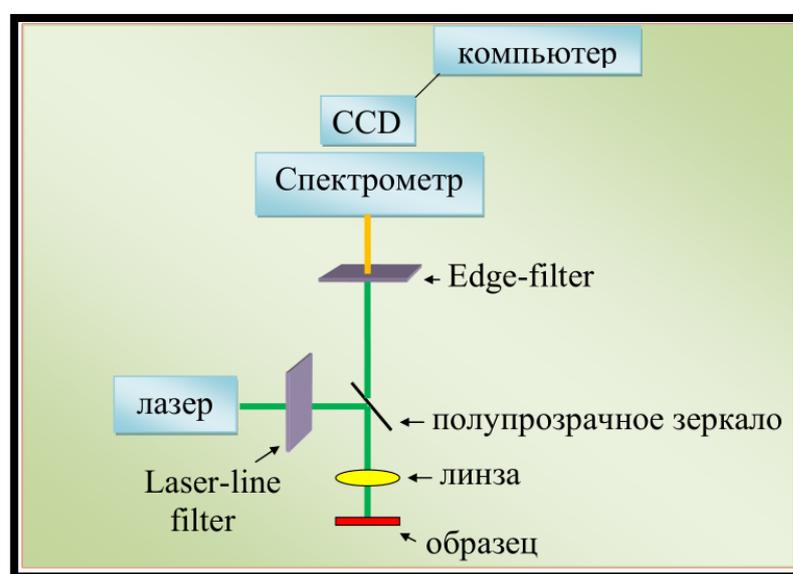


Рисунок 15. Схема устройства раман-люминесцентного микроскопа.

В этом микроскопе имелось 2 оптических канала для заведения двух лазеров - твердотельного лазера Nd:YAG ( $2\omega$ ) с длинами волн 532 нм и 1064 нм и криптон-аргонового лазера Melles Griot Ion Laser, позволяющего перестраивать длину волны (488 нм, 514 нм, 568 нм, 647 нм). Система отражающих зеркал обеспечивает заведение лазерного луча в микроскоп, в корпусе которого находился узкополосный интерференционный фильтр, пропускающий только близкое к частоте лазерного возбуждения излучение (для каждой частоты выбирается определённый фильтр). Далее лазерный луч падал на полупрозрачное зеркало и фокусировался на образце с помощью линзы. Затем линия лазера обрезается Edge-фильтром, и в спектрометр, имеющий

спектральное разрешение  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  (для длины волны 1064 нм разрешение составило  $10 \text{ см}^{-1}$ ), попадало излучение от органических молекул.

В спектрометре свет попадал на дифракционную решётку с периодом 1200 штрихов/мм, и после разложения по длинам волн попадал на подключённую к компьютеру охлаждаемую CCD-камеру. Охлаждение обеспечивало подавление теплового шума детектора, благодаря чему удавалось значительно увеличить отношение сигнал/шум.

Спектры рамановского рассеяния света с образцов можно было измерять с пространственным разрешением 1 мкм, однако в качестве оптимального диаметра пятна сфокусированного лазерного луча был выбран размер 10 микрон (шаг сканирования при этом также составлял 10 микрон). При таком размере можно было получать достаточно большое (для надежного усреднения) число данных по рамановскому сигналу со всех активных и неактивных полей, и в то же время проводить скан всей структуры за не слишком большое время.

Сканирование поверхности образца осуществлялось с использованием автоматизированного трехкоординатного микропозиционера Märzhäuser с точностью перемещения 0.1 мкм.

Спектры рамановского рассеяния света с подложек в нескольких форматах записывались на компьютер с помощью программы, написанной специально для управления раман-люминесцентным микроскопом. После фокусировки лазерного луча на подложку в окне этой программы необходимо было выбрать время сканирования и размер шага, траекторию сканирования, число шагов сканирования по обеим координатам в плоскости, начало и конец анализируемого спектрального диапазона. В результате сканирования создавалось два файла. В первом файле хранился набор всех спектров, записанных в каждой точке с учётом количества шагов и длительности остановки лазера в каждой точке. Второй файл – это так называемый topo-файл. В нём содержалась информация о топографии спектров при перемещении по подложке. В программе для него задавались размеры пикселей топографии,

(размеры шагов сканирования по x и y-координатам), а также положения начала и конца анализируемых спектральных диапазонов.

В зависимости от величины интегральной интенсивности каждого участка измеряемого спектра (граница которого задавалась в программе), пиксели имели различные цвета. По возрастанию интенсивности в программе они располагались следующим образом – чёрный, синий, голубой, зелёный, жёлтый, оранжевый, коричневый, красный, розовый, белый.

### Глава 3. Комбинированный диэлектрический и плазмонный резонанс для гигантского усиления рамановского рассеяния света

В данной главе будут рассмотрены первые подложки с комбинированным действием плазменного и диэлектрического резонансов, на которых плавно менялись геометрические параметры для исследования свойств этих структур и выделения дополнительного вклада диэлектрического резонатора в усиление рамановского сигнала.

Диэлектрические структуры представляли собой столбики  $\text{SiO}_2$  высотой 10-200 нм размера  $a$  (и периода  $2a$ ), где параметр  $a$  менялся интервале от 50 до 1500 нм.

Данные подложки создавались путём термического напыления наноструктурированного слоя серебра на полученную методом электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ) модулированную диэлектрическую структуру. С этой комбинированной структуры были сняты спектры ГКР. В качестве исследуемых органических веществ были взяты одномолекулярные слои известных SERS-репортеров: родамин, тиофенол, 4-аминобензентиол, каротин, и т.д. Полученные для всех выбранных веществ результаты совпадали.

Методика изготовления исследуемых образцов подробно описана в главе 2. На термически оксидированной подложке  $\text{SiO}_2$  (с толщиной окисла 0.3 мкм) было сделано 200 массивов, представляющих собой активные поля размера  $50 \times 50$  мкм, между которыми находились неактивные поля того же размера (см. рисунок 13 из главы 2). С помощью методов ЭЛЛ и плазмохимического травления в активных областях были изготовлены квадратные столбики размером  $a$ , периодом  $2a$  и высотой  $h$ . В неактивных полях кварцевые столбики отсутствовали, что позволяло проводить сравнительный анализ коэффициентов усиления SERS на этих областях и областях с диэлектрическими столбиками.

В структурах первого типа размер **a** столбиков менялся в диапазоне 50-545 нм с шагом 5 нм, а в структурах второго – от 550 до 1540 нм с шагом 10 нм. В различных структурах высота столбиков **h** варьировалась в интервале 10-200 нм. Для усиления SERS-сигнала вся подложка с помощью вакуумного термического напыления покрывалась гранулированным слоем серебра (толщиной 6 нм) с характерным размером гранул порядка 20-30 нм. Именно на этой гладкой диэлектрической подложке был получен характерный коэффициент усиления неупругого рассеяния света  $(2-3) \cdot 10^6$ .

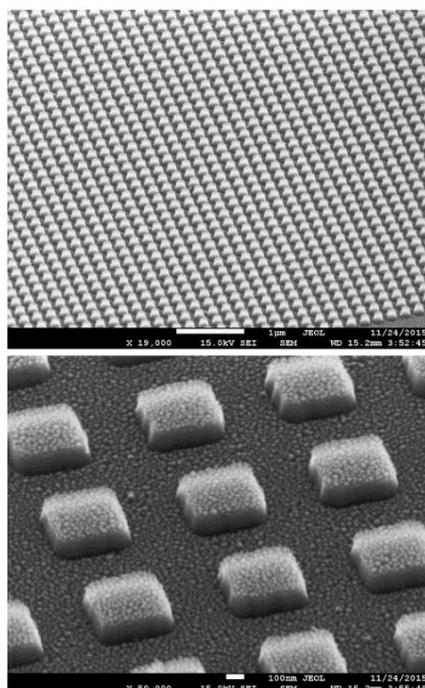


Рисунок 16. SEM-снимки некоторых SERS-структур с квадратными кварцевыми столбиками (увеличения 19 и 50 тыс. на верхнем и нижнем снимках соответственно). Рисунок из работы [20].

Чтобы получить зависимость дополнительного коэффициента усиления ГКР от размеров и высоты диэлектрических столбиков, определялись интенсивности SERS на разных активных полях, после чего они сравнивались с интенсивностями, измеренными на неактивных полях. Отметим, что эти измерения можно было проводить несколько раз, что обеспечивало достоверность полученных зависимостей. Измерения проводились на нескольких длинах волн лазерного возбуждения (488, 532 и 568 нм), что дало

возможность исследовать изменение наблюдаемого дополнительного усиления ГКР в зависимости от  $\lambda$ . Было обнаружено, что положение максимума дополнительного усиления рамановского рассеяния зависит от соотношения длины волны и геометрических параметров кварцевого столбика **a** и **h**.

Дальнейшие результаты приведены для высоты столбика **h** = 130 нм.

На рисунке 17 изображены типичные SERS-спектры, измеренные в некоторых модулированных и немодулированных областях структуры ( $\lambda=532$  нм).

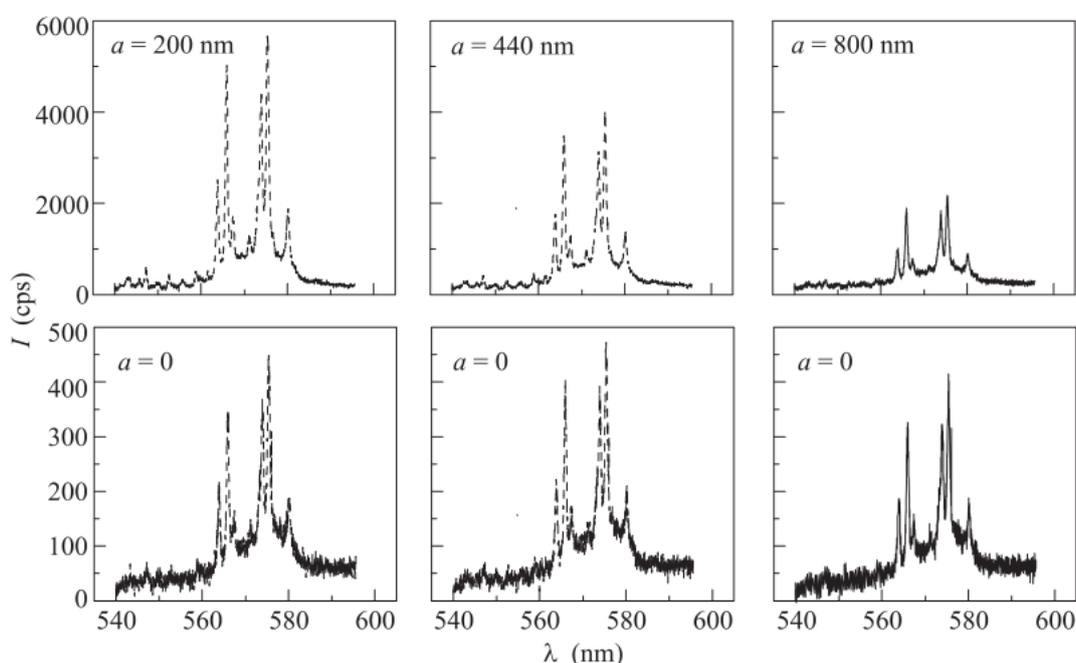


Рисунок 17. Спектры рамановского рассеяния органического вещества 4-аминобензотиола (4-АВТ), полученные в некоторых активных (3 верхних спектра) и неактивных (3 нижних) областях структуры.  $\lambda=532$  нм. Рисунок из работы [20].

Из рисунка 17 видно, что одинаковый рамановский спектр наблюдается в любой точке структуры. Однако в зависимости от размера **a** диэлектрического резонатора его интенсивность в активных областях значительно изменяется. На рисунке 18 показано псевдо-цветное представление распределения интегральной интенсивности сигнала SERS по поверхности подложки.

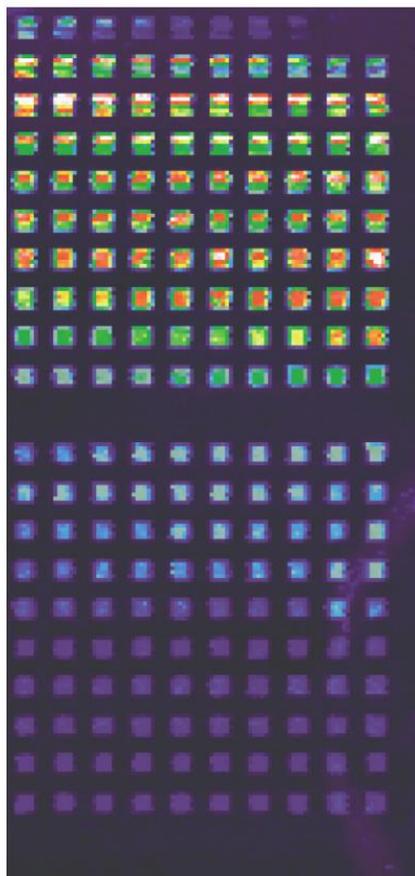


Рисунок 18. Распределение интегральной интенсивности сигнала SERS по поверхности подложки. В верхней части рисунка расположено 100 активных полей первого типа ( $a$  изменялся в диапазоне 50-545 нм с шагом 5 нм), в нижней – 100 активных полей второго типа (параметр  $a$  менялся в диапазоне 550-1540 нм с шагом 10 нм). Высота столбиков  $h = 130$  нм.  $\lambda=532$  нм. Органическое вещество – 4-АВТ. Рисунок из работы [20].

Из рисунка 18 видно, что в каждом активном поле интенсивность сигнала SERS заметно больше интенсивности, измеренной в неактивных областях. В то же время во всех неактивных частях структуры интенсивность рамановского рассеяния почти совпадает.

Чтобы провести количественный анализ зависимости коэффициента усиления SERS от размера столбиков из  $\text{SiO}_2$ , были выбраны основные рамановские линии и вычислены их интегральные интенсивности в центрах активных и неактивных полей. Для надёжности результаты усреднялись по 9 центральным позициям лазерного луча.

На рисунке 19 показана зависимость дополнительного коэффициента усиления  $k_D$  от размера столбика  $a$ , полученная для структуры с высотой столбиков  $h = 130$  нм на длине волны лазера 532 нм.

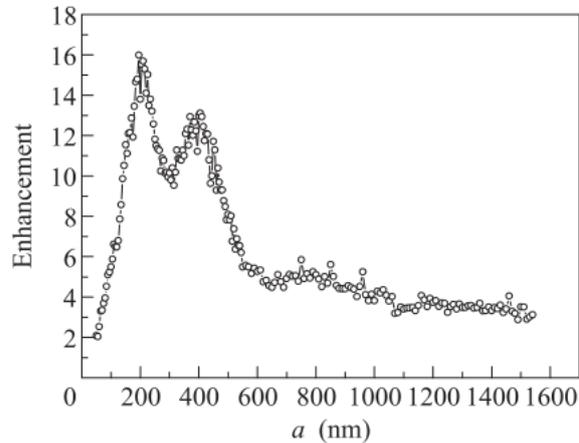


Рисунок 19. Зависимость коэффициента дополнительного усиления за счёт диэлектрического резонатора от размера столбика  $a$ , полученная для высоты столбика  $h=130$  нм.  $\lambda=532$  нм. Рисунок из работы [20].

На графике зависимости видны заметные осцилляции коэффициента дополнительного усиления сигнала рамановского рассеяния  $k_D$  в зависимости от размера  $a$  столбиков. Такая зависимость с присутствующими на ней несколькими максимумами говорит о том, что причина усиления связана с наличием множества мод диэлектрического резонатора, в котором имеется однозначная связь между резонансной длиной волны и размером диэлектрической структуры. Данная связь для квадратного резонатора определяется соотношением

$$a = \frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{\frac{n^2 + m^2}{\epsilon}} \quad (72)$$

где  $\lambda$  – длина волны лазерного возбуждения,  $\epsilon = 2.6$  – диэлектрическая проницаемость окисла, определённая непосредственно из интерференционной картины, возникающей в спектре отражения от подложки Si/SiO<sub>2</sub>,  $n$  и  $m$  – постоянные, характеризующие номер моды резонатора. При  $\lambda = 532$  нм для основной моды ( $n = m = 1$ ) получается, что основной максимум отвечает значению параметра  $a = 233$  нм, что неплохо соответствует полученному из эксперимента значению 210 нм.

Для усиления резонансных эффектов в исследованной геометрии структуры планарные размеры ширины столбика и расстояния между столбиками совпадали. Поэтому из полученных результатов нельзя сделать вывод о том, что играет более важную роль в наблюдаемом резонансе, индивидуальный размер столбика или коллективный интерференционный эффект от многих столбиков, зависящий от периода структуры. Для ответа на этот вопрос были изучены резонансные свойства структур с разными соотношениями ширины и периода (глава 6). Заметим, что наличие дополнительных максимумов на графике зависимости  $k_D(a)$  отвечает проявлению возбуждённых мод диэлектрического резонатора, положение которых находится по формуле (72). Т.к. положение максимума коэффициента усиления SERS-сигнала  $k_D$  должно зависеть от длины волны лазерной накачки, была исследована зависимость  $k_D(a)$  от частоты лазерного возбуждения. На рисунке 20 показаны данные зависимости, полученные с одной и той же структуры при  $\lambda=488, 532$  и  $568$  нм. Из рисунка видно, что чем больше длина волны, тем при больших значениях параметра  $a$  наблюдаются максимумы усиления рамановского рассеяния. Вставка к рисунку 20 показывает зависимость максимума дополнительного усиления рамановского рассеяния  $a_{\max}$  от длины волны лазера, из которой видно, что обнаруженный в эксперименте сдвиг  $a_{\max}$  согласуется с формулой (72).

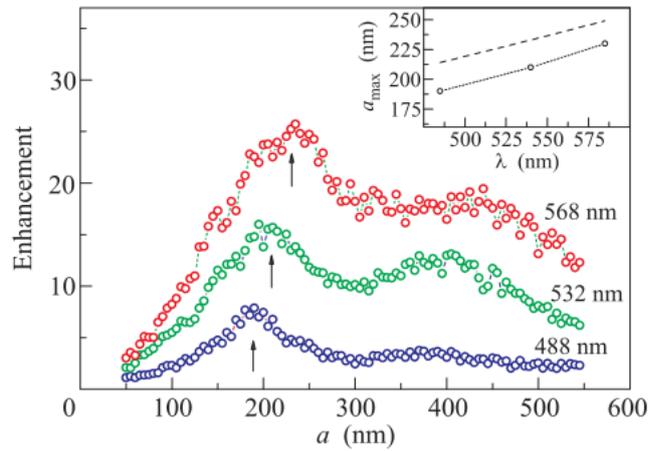


Рисунок 20. Зависимости коэффициента дополнительного SERS-усиления за счёт диэлектрического резонатора от планарного размера кварцевого столбика, измеренные на одной структуре ( $h = 130$  нм) для разных длин волн лазера: 488, 532 и 568 нм. На вставке показана зависимость размера  $a_{\text{max}}$ , при котором наблюдается основной максимум дополнительного усиления рамановского рассеяния, от длины волны лазера. Пунктиром показана зависимость, построенная по формуле (72). Рисунок из работы [20].

Таким образом, разработаны гибридные металл-диэлектрические структуры для гигантского усиления сигнала неупругого рассеяния света и исследованы их свойства. Установлено, что эти структуры демонстрируют рекордный абсолютный коэффициент усиления вплоть до  $2 \cdot 10^8$ . Наблюдаются яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и размера) столбиков при фиксированной высоте столбиков. Показано, что наблюдаемые осцилляции коэффициента усиления определяются модами диэлектрического резонатора и отвечают соотношению между длиной волны лазерной накачки и планарным размером диэлектрического столбика.

## **Глава 4. Размерный плазмон-поляритонный резонанс и его вклад в гигантское усиление рамановского рассеяния света**

Согласно современным представлениям плазмонный резонанс, возникающий в металлических наночастицах, является главной причиной усиления сигнала неупругого рассеяния света. Благодаря этому на порядки возрастает амплитуда ЭМ поля, что в свою очередь вызывает гигантское усиление интенсивности рамановского сигнала (типичный коэффициент усиления  $10^6$ - $10^7$  [7, 9, 10, 11, 21]). Для преобразования поперечного ЭМ излучения в продольную плазменную моду обычно используются диэлектрические, например, кварцевые подложки, покрытые гранулированным слоем серебра. Однако на таких подложках всегда имеется значительный разброс по размеру серебряных гранул. С целью устранить этот недостаток были исследованы периодические структуры с плавно меняющимися геометрическими параметрами (методика изготовления подробно описана в главе 2). Избежать разбиения металлического покрытия на гранулы удалось благодаря увеличению толщины его слоя с 6 до 10-80 нм (в качестве наиболее перспективных использовались Ag, Au, Cu). Чтобы получить зависимости коэффициента усиления сигнала рамановского рассеяния от длины волны лазерного возбуждения, проводились измерения при  $\lambda = 488$  нм, 532 нм, 568 нм.

На рисунке 21 показаны типичные SEM-фотографии структур: столбики с толщиной серебряного покрытия 10 нм (а) и 40 нм (б), покрытые медью толщиной 40 нм (в).

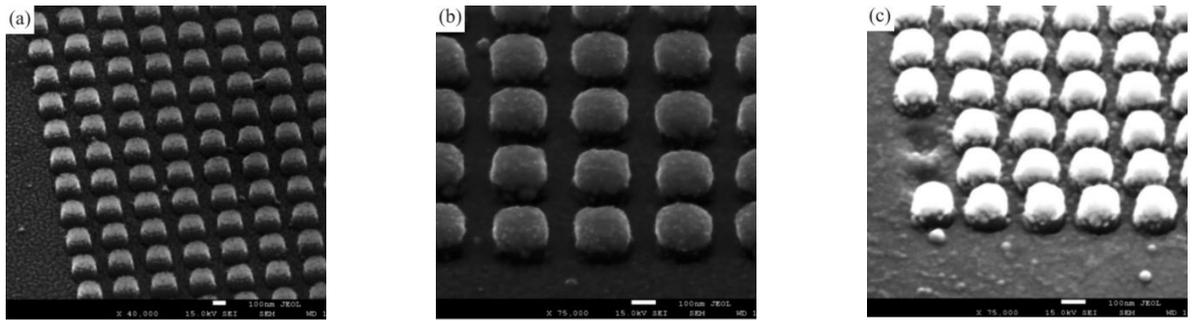


Рисунок 21. SEM-снимки диэлектрических столбиков, покрытых разными металлами с различной толщиной: (a) – серебро 10 нм, (b) – серебро 40 нм, (c) – медь 40 нм. Рисунок из работы [22].

Из сравнения фотографий 21а и 21б следует, что металлическое покрытие имеет гранульную структуру только в случае серебра с толщиной 10 нм, полностью исчезает в случае «толстого» (40 нм) серебра, отсутствует в случае золотых и медных покрытий.

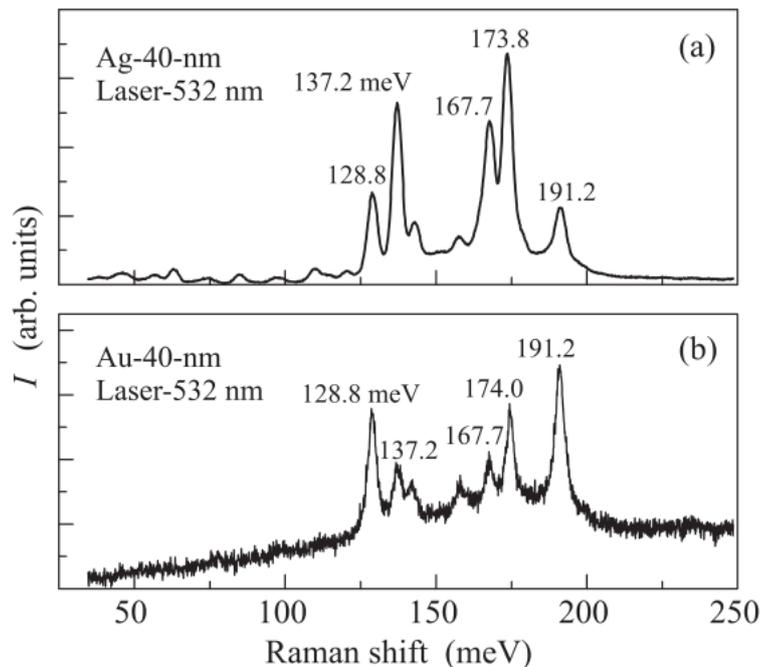


Рисунок 22. Спектры рамановского рассеяния, полученные в различных активных областях структур, покрытых серебром (а) и золотом (б) с одинаковой толщиной 40 нм.  $\lambda = 532$  нм. Органическое вещ-во – 4-АВТ. Рисунок из работы [22].

На рисунке 22 изображены спектры рамановского рассеяния с гигантским усилением сигнала, измеренные в оптимальных областях структуры, модулированной диэлектрическими столбиками, покрытыми серебром толщиной 40 нм. Спектры были записаны для лазерного излучения длиной волны 532 нм, анализом служило органическое вещество 4-АВТ толщиной в один молекулярный слой. В случае серебра и золота наблюдается гигантское усиление сигнала рамановского рассеяния с характерными коэффициентами усиления  $10^6$  (Ag) -  $10^4$  (Au). При этом необходимо отметить, что в рамановских спектрах серебряной и золотой структур присутствуют одинаковые рамановские линии, однако соотношения интенсивностей отдельных рамановских мод радикально отличаются для серебряного и золотого покрытий. Несмотря на указанную разность в спектрах, для определения коэффициента гигантского усиления рамановского сигнала мы измеряли интегральную интенсивность всех рамановских линий в диапазоне рамановского сдвига 125-200 мЭВ и исследовали изменение интегрального сигнала в зависимости от геометрических параметров структуры, в частности, от параметра **a** (размера столбика).

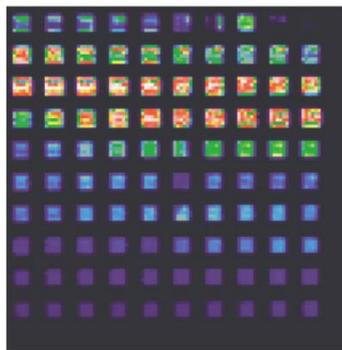


Рисунок 23. Распределение интегральной интенсивности сигнала рамановского рассеяния по всей поверхности структуры, представляющей собой 100 активных полей с плавно меняющимися геометрическими параметрами.  $\lambda = 532$  нм для 4-АВТ. Пространственное разрешение рамановского микроскопа 10 мкм.  $h = 130$  нм. Рисунок из работы [22].

На рисунке 23 в псевдо-цветном представлении показано распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности структуры,

которое показывает, что интенсивность SERS-сигнала во всех областях с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым металлическим слоем, значительно превосходит интенсивность, измеренную в областях с гладким металлическим покрытием. Такое распределение было измерено с помощью рамановского микроскопа с пространственным разрешением 10 мкм. Из рисунка следует также, что при вариации параметра **a** наблюдаются осцилляции интегральной интенсивности рамановского сигнала. Чтобы количественно проанализировать зависимости интенсивности SERS-сигнала от размера **a**, вычислялись интегральные интенсивности нескольких основных рамановских линий, измеренные в центрах активных полей. При этом для надёжности результаты усреднялись по 9 позициям лазерного пятна, и все эти 9 позиций гарантированно находились в центрах этих полей.

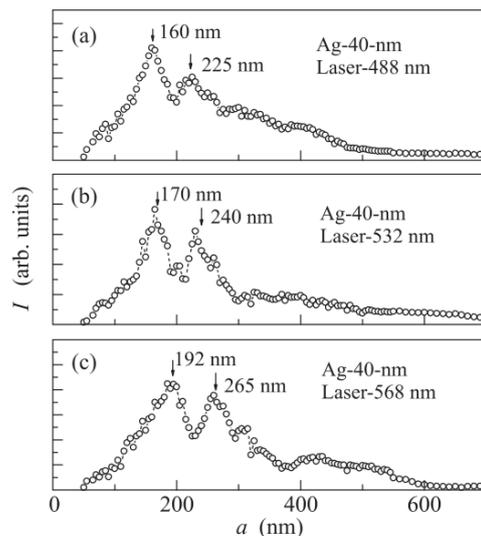


Рисунок 24. Зависимость интегральной интенсивности рамановского рассеяния света от размера **a** диэлектрического столбика. Высота **h** = 130 нм,  $\lambda = 488$  нм (а); 532 нм (б); 568 нм (в). Рисунок из работы [22].

На рисунке 24 изображены зависимости интегральной интенсивности сигнала рамановского рассеяния от планарного размера столбика, измеренные на серебряной структуре с толщиной покрытия 40 нм для трёх длин волн лазерного возбуждения. Прежде всего видно, что для всех трёх случаев наблюдаются, по

крайней мере, два геометрических резонанса, положение которых изменяется при вариации длины волны  $\lambda$  лазера.

Для  $\lambda = 488$  нм главный геометрический резонанс наблюдается при  $a = 160$  нм, в случаях  $\lambda = 532$  нм –  $a = 170$  нм,  $\lambda = 568$  нм –  $a = 192$  нм. Однозначная связь между положением резонанса и длиной волны лазера, а также наблюдение нескольких резонансных максимумов указывают на то, что причина усиления заключается в образовании стоячих мод плазмон-поляритонных волн в металлическом слое, покрывающем диэлектрический столбик.

Свойства поверхностных плазмонов в тонких металлических плёнках, в которых толщины скин-слоя и плёнки оказываются близки, подробно описаны в ряде работ, например, в работе [9], где была вычислена дисперсия плазмон-поляритонных возбуждений. В частности, в случае тонкой металлической плёнки, находящейся между двумя диэлектриками, имеются две дисперсионные ветви, отвечающие наличию двух поверхностей вида металл-диэлектрик, обуславливающих возникновение синфазных и противофазных колебаний зарядов на этих поверхностях (рисунок 25).

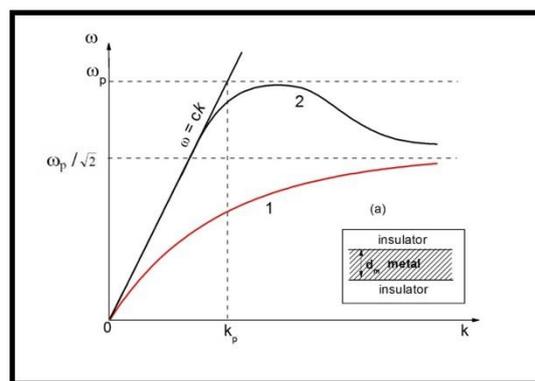


Рисунок 25. Закон дисперсии поверхностных плазмон-поляритонов на границах раздела ДМД. Рисунок из работы [22].

Одна из этих мод при малых волновых векторах  $\mathbf{k}$  описывается линейной дисперсией, а при больших – подходит сверху к асимптоте  $\omega_p/\sqrt{2}$ . Вторая мода при малых  $\mathbf{k}$  также описывается линейной дисперсией, но её эффективная

скорость несколько ниже предыдущей и зависит не только от  $\varepsilon_d$ , но и от толщины металлической плёнки. При больших  $\mathbf{k}$  она подходит к той же асимптоте, но снизу.

В результате исследований была установлена дисперсия ПП-волн (плазмон-поляритонных), которая удовлетворительно описывается формулой (73):

$$\omega = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon_{eff}}}, \quad \varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m} \quad (73)$$

Таким образом, для разных мод квадратного плазмон-поляритонного резонатора можно записать условия геометрического резонанса в следующем виде:

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(m^2 + n^2)(\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega))}{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}} \quad (74)$$

где  $a$  – размер квадрата,  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения,  $n = 1, 2, \dots$ ,  $m = 1, 2, \dots$  – номера мод,  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика и  $\varepsilon_m(\omega)$  – диэлектрическая проницаемость металла (действительная часть), зависящая от частоты [14].

Положения максимумов, найденные по формуле (75), и значения, полученные из эксперимента, находятся в хорошем согласии, что видно из таблицы 2:

Таблица 2

Значения положений максимумов коэффициента усиления для различных длин волн лазерного возбуждения, полученных из эксперимента и найденных по формуле (74)

$\lambda$ , нм	Первый максимум, нм		Второй максимум, нм	
	эксперимент	формула	эксперимент	формула
488	160	158	225	223
532	170	177	240	250
568	192	192	265	272

Чтобы убедиться в возникновении плазмон-поляритонного резонанса именно в верхней металлизированной части столбиков, а не в нижней части структуры, мы исследовали образцы, в которых расстояние между столбиками не было равно их размеру  $a$ . В результате было установлено, что положение резонансных максимумов отслеживает именно размер столбика, а не расстояние между ними. Этот факт однозначно указывает на то, что гигантское усиление рамановского рассеяния происходит на верхней поверхности столбиков, покрытой металлом.

Отдельным интересным вопросом является зависимость коэффициента гигантского усиления рамановского рассеяния от толщины металлического покрытия (рисунок 26). Длина волны лазера при этих измерениях  $\lambda = 532$  нм.

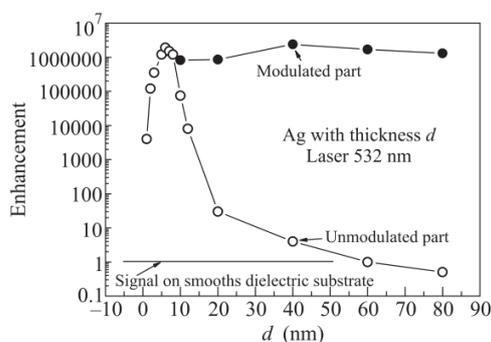


Рисунок 26. Зависимости коэффициента гигантского рамановского рассеяния света от толщины серебряного покрытия  $d$ , измеренные на

гладкой (полые символы) и на модулированной частях структуры с максимальным рамановским сигналом (сплошные символы).  $\lambda = 532$  нм, высота столбиков ( $h = 130$  нм). Для сравнения показан уровень неусиленного рамановского сигнала, полученного с ровной диэлектрической (кварцевой) подложки. Рисунок из работы [22].

В случае гладкой поверхности наблюдается хорошо известный резонанс (с коэффициентом усиления около  $10^6$ ) при толщине серебра около 5-6 нм, который связан с образованием системы серебряных гранул. При дальнейшем увеличении толщины серебряного слоя гранулированная структура исчезает, что приводит к резкому уменьшению коэффициента усиления и даже к эффекту подавления рамановского сигнала (при толщинах свыше 60 нм). В случае областей с диэлектрическими столбиками, покрытыми металлом толщиной  $d$ , в областях с оптимизированными геометрическими параметрами наблюдается практически постоянный коэффициент усиления рамановского рассеяния, имеющий слабовыраженный максимум при  $d = 40$  нм и отвечающий усилению  $(1-2) \cdot 10^6$ , что не уступает случаю серебряных гранул.

Интересно также сравнить, как изменяется коэффициент гигантского усиления рамановского рассеяния в случае толстого металлического покрытия от длины волны лазера, и как это зависит от типа металлического покрытия. Ответ на эти вопросы содержится на рисунке 27, где представлены зависимости коэффициента усиления от длины волны лазера, измеренные для серебряного, золотого и медного покрытий.

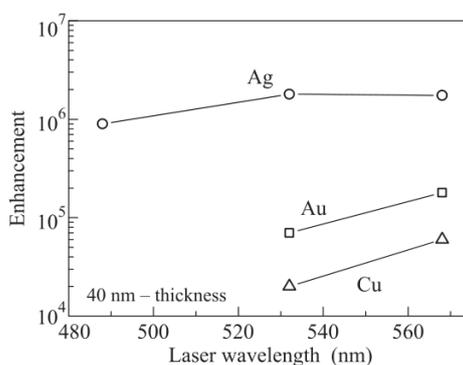


Рисунок 27. Зависимость коэффициента усиления SERS-сигнала от длины

волны лазерного излучения, измеренная для различных металлических покрытий с толщиной 40 нм. Рисунок из работы [22].

В случае коротких длин волн ( $\lambda < 532$  нм) золото и медь не способны значительно усиливать рамановский сигнал, однако с увеличением длины волны лазера по мере «улучшения» их значений диэлектрической проницаемости (модуль действительной части увеличивается, а мнимой – уменьшается) коэффициент усиления для этих металлов значительно возрастает, и при  $\lambda > 600$  нм ожидается приближение коэффициентов усиления золотых и медных покрытий к показателям серебряных структур.

Таким образом, в структурах с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым металлическим слоем (10-80 нм), измерена зависимость коэффициента гигантского усиления сигнала рамановского рассеяния от планарного размера металлической пленки. Обнаружено резонансное усиление сигнала гигантского рамановского рассеяния света и показано, что в его основе лежит преобразование ЭМ излучения в локализованные ПП моды. Эффективность данного преобразования определяет соизмеримость планарного размера металлического покрытия и длины волны ПП моды. Измерена зависимость коэффициента усиления SERS от длины волны лазерного излучения при различных покрытиях из металла (медь, золото, серебро).

## **Глава 5. Дополнительные резонансы гигантского усиления рамановского рассеяния света в слоистых структурах с несколькими металлическими слоями**

Хорошо известно, что именно поверхностные плазмон-поляритонные возбуждения в тонких металлических плёнках приводят к сильной локализации ЭМ поля вблизи поверхности такой плёнки [23, 24, 25, 26, 27], что обеспечивает гигантское усиление оптического отклика, например, органических молекул [6, 28, 21, 29, 7, 8], расположенных на поверхности плёнки.

Вместе с тем, для преобразования поперечного ЭМ излучения (лазерного излучения) в продольные поверхностные плазменные волны требуется передать дополнительный импульс, что удаётся сделать в случае, если плёнка состоит из металлических гранул, имеющих размер меньше, чем длина волны излучения. Для тонкой серебряной плёнки это требование выполняется автоматически, поскольку при толщинах менее 5-7 нм она состоит из отдельных гранул, имеющих характерный планарный размер 20-30 нм [10, 11]. Резонансная плазменная частота таких серебряных гранул оказывается в диапазоне длин волн ЭМ излучения 480-530 нм, и именно поэтому максимум усиления оптического отклика, полученного на серебряных подложках, отвечает длине волны лазера близкой к 500 нм. Вместе с тем, при фотовозбуждении органических молекул на длине волны 480-530 нм помимо усиленного рамановского сигнала в этой же области спектра возникает интенсивная люминесценция, которая препятствует надежному измерению рамановского рассеяния. Самый простой способ подавления сигнала люминесценции заключается в уменьшении энергии фотонов накачки (ниже характерных энергий оптических переходов в молекуле). Однако наличие размерного плазменного резонанса в серебряных гранулах, отвечающего фиксированной длине волны фотовозбуждения (480-530 нм), не позволяет значительно увеличить длину волны лазера и сдвинуть частоту накачки в красную или инфракрасную области, тем самым подавив сигнал люминесценции. Таким образом, нашей задачей было найти такую реализацию

структур, изготовленных на основе серебряных гранулированных плёнок, в которых появляются дополнительные плазменные моды с резонансными частотами, заметно сдвинутыми в красную или инфракрасную область.

Основная идея, используемая для решения поставленной задачи, заключается в том, что в отличие от одиночной металлической плёнки, окруженной диэлектриком, где возможна реализация лишь двух плазмон-поляритонных мод, в многослойной структуре с множественными металлическими слоями появляются дополнительные поверхностные плазмон-поляритонные моды [30, 17, 31]. При этом важно, что дисперсия (и скорость) дополнительных плазменных волн зависит от числа металлических слоёв, а также от толщины диэлектрических слоёв, разделяющих металлические слои [17, 31, 32]. Таким образом, добавляя к основному гранулированному серебряному слою дополнительные слои толстого серебра и, варьируя толщину диэлектриков, разделяющих металлические слои, можно управлять скоростью плазменных мод и тем самым получать резонансы в более красной области спектра.

Как следует из работы [17], в случае одиночного металлического слоя толщины  $d_m$ , окружённого с двух сторон диэлектриком ( $\epsilon = 1$ ), имеются две поверхностные плазмон-поляритонные моды. Эти моды отвечают синфазным и противофазным колебаниям зарядов, расположенных на разных поверхностях металлической плёнки и при малых волновых векторах обе моды имеют скорости, равные скорости света. Ситуация значительно меняется для структуры, в которой имеется два металлических слоя с толщинами  $d_1$  и  $d_2$ , разделённые диэлектриком толщиной  $d_{ins}$ , и вся эта трёхслойная структура окружена диэлектриком с двух сторон. В этом случае из-за увеличенного количества поверхностей число поверхностных плазменных мод значительно увеличивается (до пяти) и, главное, помимо двух мод со световой дисперсией появляется дополнительная плазменная мода, скорость которой при малых импульсах можно сделать заметно меньше скорости света, изменяя геометрические параметры структуры (толщину металлических и

диэлектрических слоёв). Были изготовлены SERS-активные структуры, в которых под обычным слоем гранулированного серебра находились слои диэлектрика SiO различной толщины, а также дополнительный толстый слой серебра.

Методика изготовления исследуемых структур подробно освещена в главе 2 настоящей диссертации.

Исследованные структуры создавались следующим образом (рисунок 28):



Рисунок 28. Схема расположения слоёв на исследуемых подложках. а – тестовая структура с фиксированной толщиной SiO, б – структура с дополнительным слоем толстого (50 нм) серебра и переменной ( $d_{ins} = 30, 50, 75, 100$  и  $150$  нм) толщиной отдаляющего слоя монооксида кремния. Рисунок из работы [33].

На отполированной стеклянной подложке с помощью метода термического напыления создавался слой монооксида кремния толщиной 200 нм, который покрывался тонким (6 нм) слоем серебра, усиливающим рамановский сигнал. При этом поверхность структуры представляла собой массив серебряных гранул, характерный размер которых составлял 20-30 нм (рисунок 28а).

Также изготавливались структуры с дополнительным толстым металлическим слоем (рисунок 28б): в них внутри слоя монооксида кремния на расстоянии  $d_{ins}$  от верхнего SERS-слоя серебра был напылён толстый металлический слой серебра (толщиной 50 нм). В разных структурах величина  $d_{ins}$  изменялась в диапазоне 30-150 нм (кроме тестовой структуры с  $d_{ins} = \infty$ , были изготовлены и исследованы еще пять структур с  $d_{ins} = 30, 50, 75, 100$  и  $150$  нм).

Для исследования спектрального контура коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от расстояния  $d_{ins}$  все структуры путём

раскручивания на центрифуге равномерно покрывались одномолекулярным слоем органического вещества и затем исследовались с использованием рамановского микроскопа. Для того чтобы исключить влияние химических особенностей используемых органических веществ и выявить фундаментальный физический эффект от использования дополнительных толстых металлических слоёв в качестве рамановски-активных органических веществ мы использовали четыре разных анализита: 3,3', 5,5' - тетраметилбензидин (ТМВ), 4-аминобензентиол (4-АВТ), бета-каротин и лимонную кислоту. Типичные спектры неупругого рассеяния, измеренные на тестовой (без дополнительного толстого слоя серебра) SERS-подложке для двух анализитов, показаны на рисунке 29: ТМВ (рис. 29а) и 4-АВТ (рис. 29б) при фотовозбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

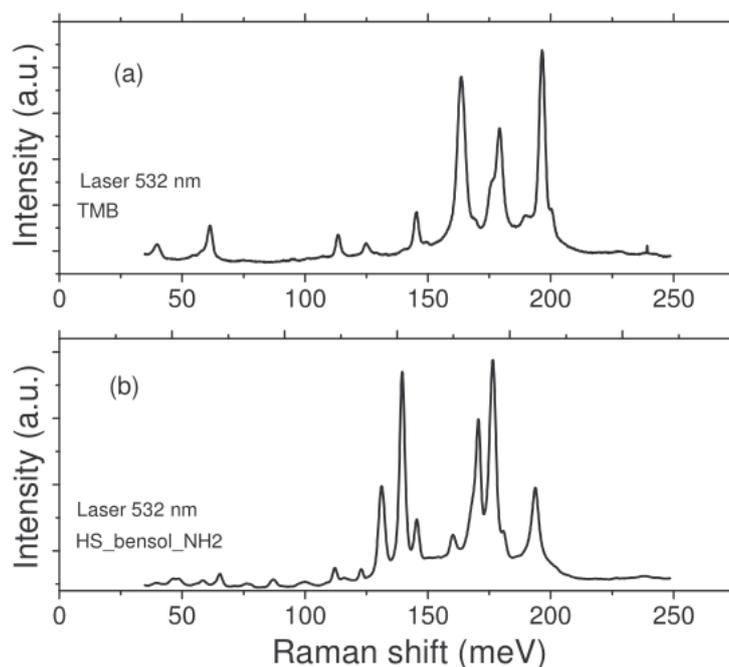


Рисунок 29. Спектры неупругого рассеяния света, измеренные на тестовой (без дополнительного толстого слоя серебра) SERS-подложке для двух анализитов: ТМВ (а) и 4-аминобензентиола (б) при фотовозбуждении лазером с длиной волны 532 нм. Рисунок из работы [33].

Необходимо отметить, что зависимости спектрального контура коэффициента усиления рамановского сигнала от выбранного вещества практически не наблюдалось, результаты характеризовали исключительно

физические свойства изготовленных SERS-структур. Измерения проводились с использованием рамановского микроскопа на длинах волн лазера 488, 532, 568 и 647 нм, что позволило производить измерения спектрального контура коэффициента усиления рамановского сигнала в широком спектральном диапазоне. Для этой цели также использовались разные линии рамановского рассеяния четырёх выбранных органических веществ, представленные в таблице 3 (в мэВ):

Таблица 3

Спектральные положения линий рамановского рассеяния использованных веществ

<b>ТМВ</b>	39.5	61.1	113.6	145.3	163.5	179.1	196.5		
<b>4-АВТ</b>	47.4	64.9	87.0	111.8	131.1	139.4	170.4	176.4	193.7
<b>β-каротин</b>	119.4	138.1	183.7	263.6	282.4	308.4	327.1		
<b>Лимонная кислота</b>	28.2	113.7	170.3	362.6					

Все эти рамановские линии были использованы для восстановления спектрального контура коэффициента усиления рамановского сигнала для всех лазерных длин волн: 488, 532, 568 и 647 нм. Отметим, что измеренный по всем этим линиям резонансный SERS-контур отвечал в большей степени выходному резонансу, однако поскольку величины рамановских сдвигов в основном были небольшими, то и комбинированный резонансный SERS-контур, объединяющий как входной, так и выходной резонансы, был очень близок к измеренному контуру.

На рис. 30а показаны спектры неупругого рассеяния света, измеренные для одномолекулярного слоя аналита (4-АВТ), находящегося на поверхности стандартной SERS-подложки.

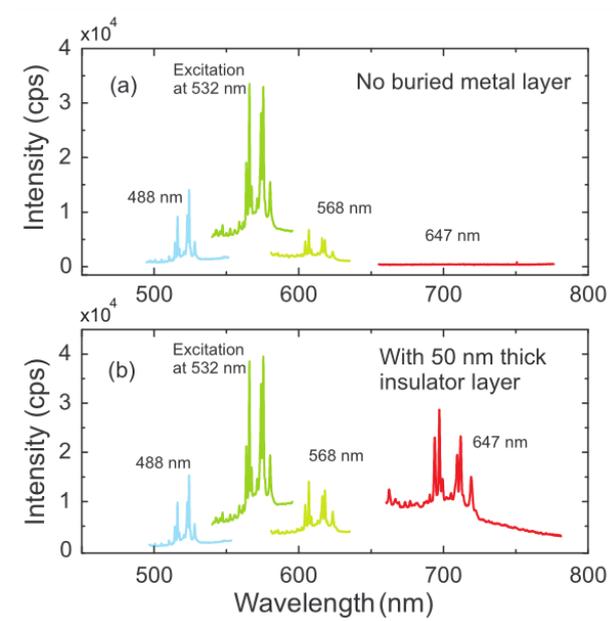


Рисунок 30. (а) Спектры поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света, измеренные для одномолекулярного слоя аналита (4-аминобензентиол), находящегося на поверхности стандартной SERS-подложки. Спектры были измерены при четырёх различных длинах волн лазера: 488, 532, 568 и 647 нм с одинаковой плотностью мощности фотовозбуждения. (б) Спектры рамановского рассеяния, измеренные в идентичных экспериментальных условиях, но с использованием модифицированной SERS-подложки с двумя слоями серебра, которые были разделены слоем диэлектрика толщиной 50 нм. Рисунок из работы [33].

Эти спектры были измерены при четырёх различных длинах волн лазера: 488, 532, 568 и 647 нм (плотность мощности фотовозбуждения совпадала во всех четырёх случаях). Видно, что гигантское усиление рамановского рассеяния наблюдается для длин волн 488, 532, 568 нм, однако оно практически полностью отсутствует для длины волны лазера 647 нм. Этот результат хорошо известен для стандартных SERS-подложек, в которых верхний слой серебра имеет толщину 5-6 нм и состоит из гранул с характерным планарным размером 20 - 30 нм [10, 11]. На рисунке 30б показаны спектры рамановского рассеяния, измеренные в абсолютно аналогичных экспериментальных условиях (идентичные аналит, мощности и длины волн лазерного излучения), но эти спектры были получены на модифицированной SERS-подложке. Единственное отличие новой SERS-

подложки от стандартной состояло в том, что в этом случае помимо основного SERS-слоя серебра в глубине структуры на определенном расстоянии ( $d_{\text{ins}} = 50$  нм) находился дополнительный толстый слой серебра. Эти два слоя серебра были разделены диэлектриком из монооксида кремния, толщина которого в разных исследованных структурах варьировалась от 30 до 150 нм. Из рисунка 30б видно, что добавление второго слоя серебра на расстоянии 50 нм от первого приводит к тому, что эффективность SERS на длинах волн лазера 488, 532 и 568 нм практически не меняется, в то время как на длине волны 647 нм она вырастает на несколько порядков. Обнаруженный эффект означает, что добавление металлического слоя приводит к появлению нового SERS-резонанса, который имеет сравнимую амплитуду и сдвинут в область низких энергий.

На рисунке 31 представлены спектральные зависимости коэффициента гигантского усиления рамановского рассеяния, измеренные как для тестовой структуры (31а), так и для трёх структур с дополнительным металлическим слоем, отдалённым от верхнего SERS-слоя на расстояние  $d_{\text{ins}} = 30$  нм (31б),  $d_{\text{ins}} = 50$  нм (31с) и  $d_{\text{ins}} = 100$  нм (31д).

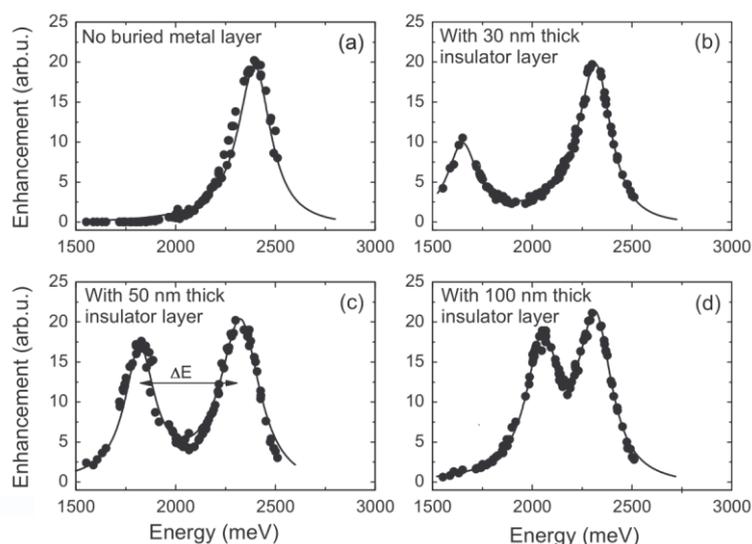


Рисунок 31. Спектральные зависимости коэффициента гигантского усиления рамановского рассеяния, измеренные как для тестовой структуры, без дополнительного зеркала (а), так и для трёх структур с дополнительным металлическим слоем, отдалённым от верхнего SERS-слоя на расстояние  $d_{\text{ins}} = 30$  нм (б),  $d_{\text{ins}} = 50$  нм (с) и  $d_{\text{ins}} = 100$  нм (д). Рисунок из работы [33].

Из этого рисунка видно, что в тестовой структуре имеется один единственный SERS-резонанс, максимум которого отвечает энергии 2390 мэВ (длина волны 518 нм), а характерная полуширина резонанса составляет около 90 мэВ. Появление дополнительного толстого слоя серебра (зеркала) на некотором расстоянии  $d_{\text{ins}}$  приводит к тому, что свойства основного резонанса остаются неизменными (наблюдается лишь небольшой сдвиг максимума на 60 мэВ в область меньших энергий), но вместе с тем появляется дополнительный SERS-резонанс с примерно равной амплитудой, положение которого сдвинуто в область меньших энергий. При этом, как видно из рисунка 31, величина энергетического сдвига дополнительного резонанса явным образом зависит от расстояния  $d_{\text{ins}}$ , которое разделяет верхний SERS-слой и дополнительный металлический слой, встроенный в структуру.

Чтобы объяснить возникновение дополнительного SERS-резонанса и описать обнаруженную зависимость энергетического сдвига от расстояния  $d_{\text{ins}}$ , разделяющего два металлических слоя, необходимо вспомнить теоретические результаты по вычислению спектра плазмон-поляритонных мод в слоистых структурах [17]. На рисунке 32 представлены спектры плазмон-поляритонных возбуждений в двух разных структурах: первый случай отвечает структуре, содержащей один металлический слой (рисунок 32а), а во втором случае имеется два металлических слоя, разделённые слоем изолятора толщиной  $d_{\text{ins}}$  (рисунок 32б).

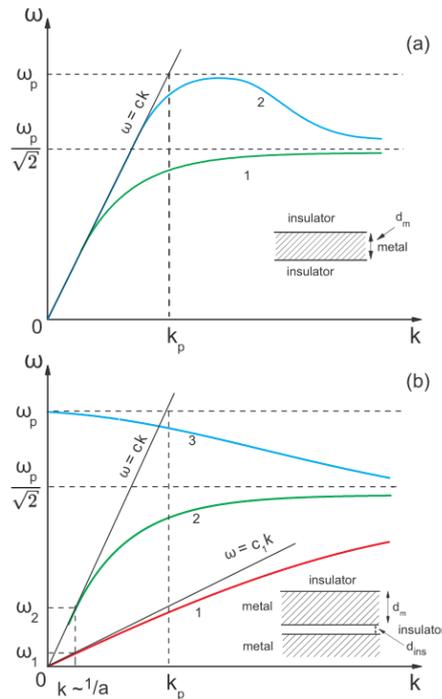


Рисунок 32. Спектры плазмон-поляритонных возбуждений в двух разных структурах: первый случай отвечает структуре, содержащей один металлический слой (а), а во втором случае имеется два металлических слоя, разделенных слоем изолятора толщиной  $d_{ins}$  (б). Рисунок из работы [33].

Из этих рисунков видно, что в первом случае имеется две плазмон-поляритонных моды, причём обе они имеют линейную дисперсию в области малых импульсов, которая отвечает скорости света  $C$ . Ситуация существенно меняется в случае двух металлических слоёв: появляется третья плазмон-поляритонная мода, которая также имеет линейную дисперсию, однако её скорость  $C_1$  не равна скорости света и существенно зависит от геометрических параметров структуры. Появление дополнительной «медленной» плазмон-поляритонной моды в структуре с двумя металлическими слоями позволяет объяснить возникновение дополнительного SERS-резонанса в изучаемых структурах, а также позволяет вычислить энергетический сдвиг резонансного контура. Действительно, как видно из рисунка 32b, рамановское рассеяние происходит на импульсах, отвечающих обратному характерному размеру серебряных гранул ( $k \approx 1/a$ ), что в случае нормальной моды, имеющей скорость

$C$ , обеспечивает SERS-резонанс на частоте  $\omega_2 \approx C/a$  (около 2.3 эВ). Дополнительный SERS-резонанс, связанный с появлением дополнительной «медленной» моды, будет наблюдаться на более низкой частоте:  $\omega_1 \approx C_1/a$ . Соответственно, энергетический сдвиг дополнительного SERS-резонанса ( $\Delta E$ ) будет пропорционален разности скоростей ( $C - C_1$ ), которая зависит от параметров структуры. Как следует из работы [17], скорость «медленной» плазменной моды определяется выражением

$$C_1 = C \cdot \left[ 1 - \frac{\lambda_p}{2d_{ins}} \cdot \left( 1 + \coth \frac{d_m}{\lambda_p} \right) \right] \quad (76)$$

где  $d_m$  - толщина металлического SERS-слоя,  $\lambda_p = C/\omega_{pl}$  - плазменная длина ( $\sim 130$  нм),  $\omega_{pl}$  - плазменная частота в металле (около 10 эВ).

Отсюда  $\Delta E \sim (C - C_1)/a \sim 1/d_{ins}$ . Таким образом, энергетический сдвиг дополнительного SERS-резонанса должен быть обратно пропорционален расстоянию, разделяющему два металлических слоя.

На рисунке 33 представлена зависимость измеренного энергетического сдвига дополнительного SERS-резонанса от обратного расстояния  $d_{ins}$ .

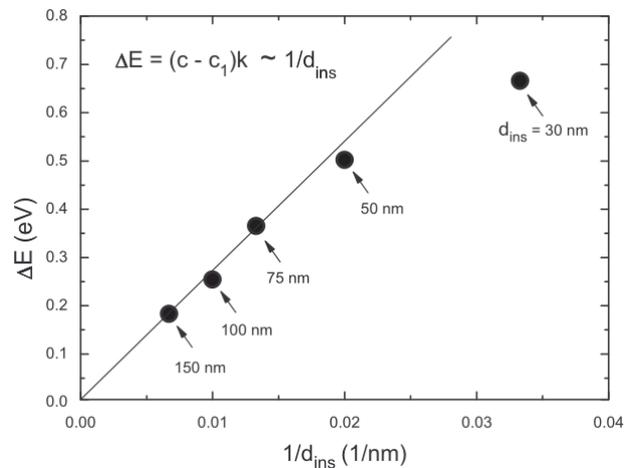


Рисунок 33. Зависимость измеренного энергетического сдвига дополнительного SERS-резонанса от обратного расстояния  $d_{ins}$ . Рисунок из работы [33].

Видно, что при малых значениях параметра  $1/d_{\text{ins}}$  эта зависимость близка к линейной, в полном соответствии с теоретическими предсказаниями. Отклонение экспериментальной зависимости от линейной при больших значениях параметра  $1/d_{\text{ins}}$  является ожидаемым, поскольку формула (76) отвечает разложению по малому параметру  $1/d_{\text{ins}}$ .

Таким образом, было обнаружено, что в слоистых структурах с двумя металлическими слоями, разделёнными слоем диэлектрика определённой толщины, помимо основного плазмон-поляритонного резонанса гигантского усиления рамановского рассеяния (SERS), находящегося в области 450-530 нм, имеется дополнительный SERS-резонанс, сдвинутый в сторону больших длин волн и имеющий сравнимую амплитуду. Установлено, что положение этого дополнительного максимума определяется толщиной диэлектрической прослойки, разделяющей металлические слои, что позволяет изменять его спектральное положение в довольно широких пределах. Показано, что обнаруженный SERS-резонанс связан с дополнительной плазмон-поляритонной модой, возникающей в структурах с несколькими металлическими слоями.

## Глава 6. Гигантское усиление рамановского рассеяния света в ближней ИК-области спектра

В последнее время биосенсоры на основе рамановского рассеяния с гигантским усилением сигнала (SERS) [6] приобретают всё большую актуальность, поскольку этот метод стал одним из ключевых инструментов для детектирования возбудителей опасных заболеваний в биомедицинских анализах [34, 35, 36, 37, 38]. Традиционно рамановская спектроскопия применяется на довольно коротких длинах волн лазерного возбуждения (450 нм - 750 нм), потому что интенсивность рамановского рассеяния пропорциональна четвёртой степени частоты возбуждения [37, 38, 39]. Таким образом, эффект рассеяния тем сильнее, чем короче длина волны лазерного возбуждения и потому обычно используются длины волн в видимом диапазоне (450 нм - 750 нм). Однако в этой области длин волн обычно возникает проблема, связанная с сильной фоновой люминесценцией, а также проблема, связанная с деградацией органических молекул из-за сильного поглощения света в этой области. Кроме того, на таких коротких длинах волн практически во всех металлах (особенно в золоте) существенно уменьшается параметр добротности (отношение квадрата реальной части диэлектрической проницаемости к ее мнимой части) и, как следствие, значительно растёт затухание плазменных волн [14]. Для решения обозначенных выше проблем можно использовать более длинноволновое инфракрасное лазерное возбуждение [40], поскольку в этой области длин волн затухание плазменных волн резко снижается [14] и, кроме того, практически исчезают проблемы, связанные с интенсивной люминесценцией и деградацией молекул. Необходимо отметить, что простое утверждение про интенсивность рамановского рассеяния, пропорциональную четвёртой степени частоты возбуждения, является правильным только для случая обычного объёмного рассеяния. Если же говорить о рассеянии с гигантским усилением рамановского сигнала на наноструктурированных металлических SERS-подложках, то

ситуация может быть прямо противоположной. Дело в том, что в этом случае более важна зависимость коэффициента усиления от частоты, которая определяется квадратом добротности плазменных волн в металле  $Q^2$ , равной отношению квадрата действительной ( $\varepsilon_1$ ) и мнимой ( $\varepsilon_2$ ) частей диэлектрической проницаемости:  $Q = \varepsilon_1^2 / \varepsilon_2$ . Хорошо известно [14], что при увеличении длины волны от 500 нм до 1500 нм добротности плазменных волн в серебре и в золоте меняются на порядки, что с лёгкостью компенсирует потери в интенсивности рассеяния, связанные с отмеченной выше биквадратичной частотной зависимостью интенсивности рассеяния. Таким образом, SERS-эффект в ближней ИК-области частот может значительно выигрывать у традиционного SERS-эффекта в видимой области. Кроме того, с увеличением длины волны лазерного возбуждения в случае SERS возникает возможность усиливать сигнал на значительно большем расстоянии от подложки и потому исследовать большие по размеру молекулы [10, 11]. Также следует отметить, что для создания SERS-подложек, работающих на длинах волн более 1000 нм, можно использовать не электронную, а фотолитографию, что на порядок уменьшает стоимость производства таких структур. Таким образом, одна из важнейших задач бионанотехнологии заключается в разработке стабильных и дешёвых SERS-активных наноструктур, работающих в ближней ИК-области (длина волны 1000 нм-1500 нм) и имеющих максимальное усиление рамановского сигнала [41, 42, 43].

В главе 3 настоящей работы были описаны свойства гибридных металл-диэлектрических структур, предназначенных для получения гигантского усиления SERS-сигнала [20, 22]. Измерения в этих исследованиях проводились в области 488 нм - 580 нм и было очевидно, что продвижение в область больших длин волн не представляет принципиальной сложности и, кроме того, позволит изготавливать структуры значительно более дешёвым способом: вместо электронной литографии можно будет использовать фотолитографию.

Методика изготовления исследуемых подложек подробно описана в главе 2.

Исследованные структуры создавались следующим образом: на термически оксидированной кремниевой подложке (толщина окисла 1200 нм) были изготовлены 140 активных полей размером 50 x 50 микрон, разделённые неактивными полями с размером 50 x 50 микрон (см. рис. 1а из работы [22]). Активные области, полученные методом ЭЛЛ и плазмохимического травления, представляли собой массивы квадратных столбиков размером  $a$ , периодом  $(a+d)$ , где  $d$  – зазор между соседними гранями столбиков, и высотой  $h$ . Размер  $a$  столбиков в активных полях изменялся в интервале от 100 нм до 620 нм (шаг 40 нм). Другим параметром, который регулярно менялся в разных активных полях, было отношение  $a/(a+d)$ , которое варьировалось в диапазоне от 0.23 до 0.71. В результате зазор между столбиками  $d$  изменялся в разных полях от 40 нм до 2070 нм, в соответствии с изменениями параметров  $a$  и  $a/(a+d)$ . Высота столбиков  $h$  изменялась в разных структурах от 100 нм до 600 нм. Вся структура (все активные и неактивные поля) покрывалась толстым металлическим слоем (серебро или золото с толщиной  $t$  от 20 до 80 нм) с помощью метода термического напыления. Исследования по пространственному распределению интенсивности рамановского рассеяния на таких структурах проводились с помощью рамановского микроскопа с пространственным разрешением до 1 микрона, однако в качестве оптимального диаметра пятна сфокусированного лазерного луча был выбран размер 10 микрон (шаг сканирования при этом также составлял 10 микрон). При таком размере можно было получать достаточно большое (для надежного усреднения) число данных по рамановскому сигналу со всех активных и неактивных полей, и в то же время проводить скан всей структуры за не слишком большое время. Измерения проводились на длине волны 1064 нм, а также (для сравнения) на нескольких других длинах волн лазера: 488 нм, 532 нм, 568 нм с целью исследовать зависимость обнаруженного усиления рамановского сигнала от длины волны лазерного излучения.

Было установлено, что в неактивных областях (где отсутствовали диэлектрические столбики) никакого усиления сигнала SERS не наблюдалось, происходило подавление сигналов SERS и люминесценции. В активных областях с толстым металлическим покрытием наблюдалось гигантское усиление сигнала SERS, причём имелась зависимость коэффициента усиления от длины волны лазера и планарного размера столбика. Было показано [22], что в основе обнаруженного резонансного усиления сигнала гигантского рамановского рассеяния света лежит преобразование ЭМ излучения в локализованные ПП моды. Эффективность данного преобразования определяет соизмеримость планарного размера металлического покрытия и длины волны плазмон-поляритонной моды.

При исследовании SERS-эффекта на длине волны лазерного возбуждения 1064 нм в качестве аналитов использовались различные органические вещества (4-аминобензентиол, тиофенол и др.) и было установлено, что полученные ответы по усилению рамановского рассеяния практически совпадали для всех использованных веществ. Вместе с тем, результаты, полученные для тиофенола, представляются наиболее убедительными, поскольку рамановские спектры, измеренные на SERS-подложке и в объёме, содержали много одинаковых линий, спектральные положения которых практически совпадали. Этот факт позволял проводить наиболее прямые сравнения интенсивностей рассеяния и получать надёжные результаты по величине гигантского усиления рамановского сигнала. На рисунке 34 показаны рамановские спектры тиофенола ( $C_6H_6S$ ), измеренные для лазерного фотовозбуждения с длиной волны 1064 нм в случае объёмного, жидкого тиофенола (концентрация сто процентов) и в случае, когда капля раствора тиофенола с концентрацией  $10^{-7}$  высыхала на SERS-подложке.

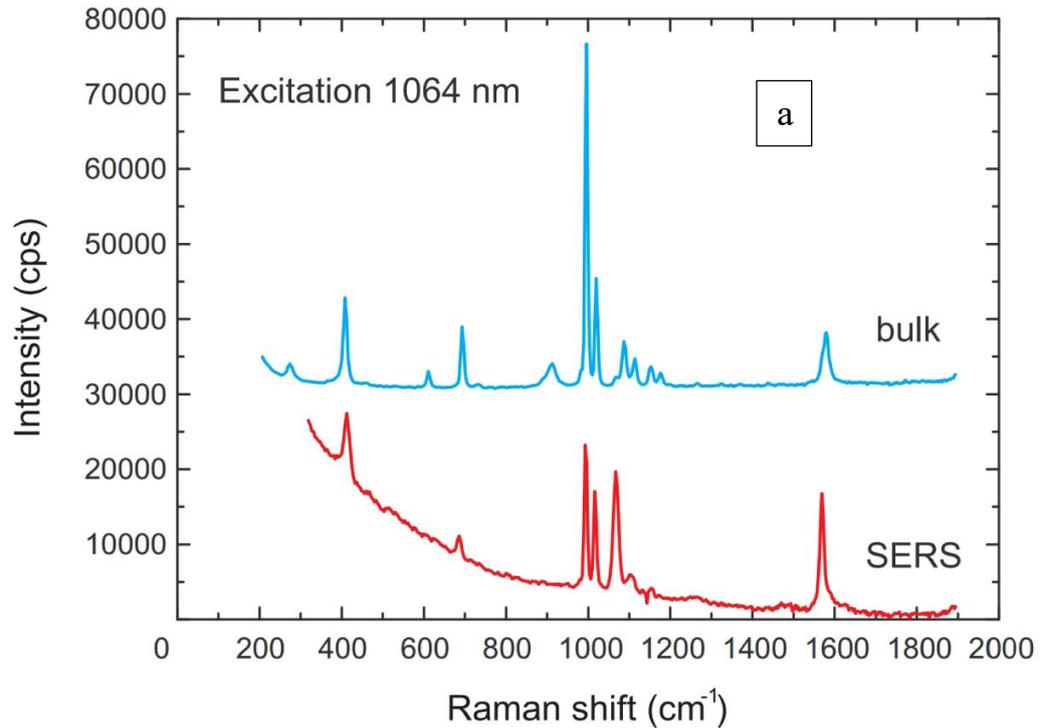


Рисунок 34. Рамановские спектры тиофенола ( $C_6H_6S$ ), измеренные для лазерного фотовозбуждения с длиной волны 1064 нм в случае объёмного, жидкого тиофенола (концентрация сто процентов) и в случае, когда капля раствора тиофенола с концентрацией  $10^{-7}$  высыхала на SERS-подложке. Рисунок из работы [44].

Видно, что спектры неупругого рассеяния отлично соответствуют друг другу, демонстрируя одинаковые рамановские моды, и при этом уровень сигнала от SERS-подложки был сопоставим с объёмным сигналом, несмотря на то, что концентрация аналита отличалась на семь порядков. При этом SERS-спектр был получен с неоптимизированной по геометрическим параметрам структуры подложки. Для нахождения максимума SERS-усиления производился перебор по следующим параметрам: (а) планарный размер диэлектрического столбика **a**; (б) зазор между диэлектрическими столбиками **d**; (в) высота диэлектрических столбиков **h**; (г) толщина серебряной пленки **t**.

На рисунке 35 с различным увеличением представлены типичные SERS-структуры с диэлектрическими столбиками, покрытые толстым слоем серебра. На верхней части рисунка показано одно из SERS-активных полей, которое содержит 51 x 51 столбик, а в нижней части рисунка представлены

индивидуальные столбики из SERS-поля, в котором параметры структуры отвечали значениям:  $a = 460$  нм,  $d = 460$  нм,  $h = 250$  нм,  $t = 40$  нм.

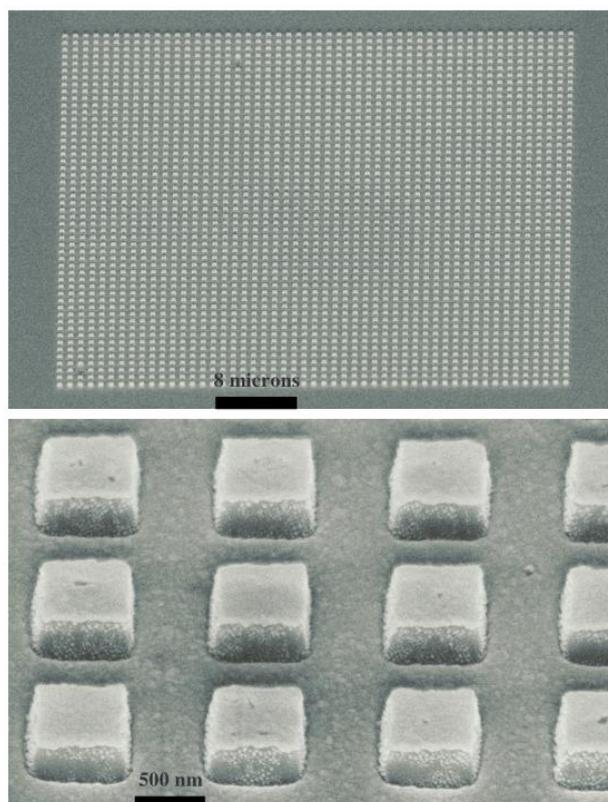


Рисунок 35. Фотографии некоторых активных полей с диэлектрическими столбиками, покрытыми слоем серебра толщиной 40 нм, полученные на электронном микроскопе. Рисунок из работы [44].

Согласно предыдущим исследованиям [20, 22] максимальное усиление рамановского сигнала в таких периодических SERS-структурах достигается в условиях, когда период структуры соответствует длине волны лазерного возбуждения. Для того чтобы определить наиболее важные параметры структур, в частности соотношение между размером столбика и зазором, а также соотношение с длиной волны лазерного излучения, были изготовлены 140 различных активных SERS-полей со специальным перебором параметров. А именно, планарный размер столбиков  $a$  изменялся от 100 нм до 620 нм (шаг 40 нм). Другим параметром, который регулярно менялся в разных активных полях, было отношение  $a/(a+d)$ . Это отношение  $\gamma$  менялось в разных активных полях от

0.23 до 0.71, принимая фиксированные значения: 0.23; 0.25; 0.28; 0.31; 0.36; 0.42; 0.50; 0.56; 0.63 и 0.71. В результате фиксирования двух параметров  $\mathbf{a}$  и  $\gamma$ , зазор между столбиками  $\mathbf{d}$  задавался автоматически в каждом поле и изменялся в разных полях от 40 нм до 2070 нм. Таким образом удалось сформировать матрицу параметров, в которой по вертикали плавно изменялся параметр  $\mathbf{a}$ , а по горизонтали - параметр  $\gamma$ . На рисунке 36 представлена зависимость интенсивности рамановского сигнала, измеренного в разных SERS-полях (и усреднённая по полю), от параметров  $\mathbf{a}$  и  $\gamma$ .

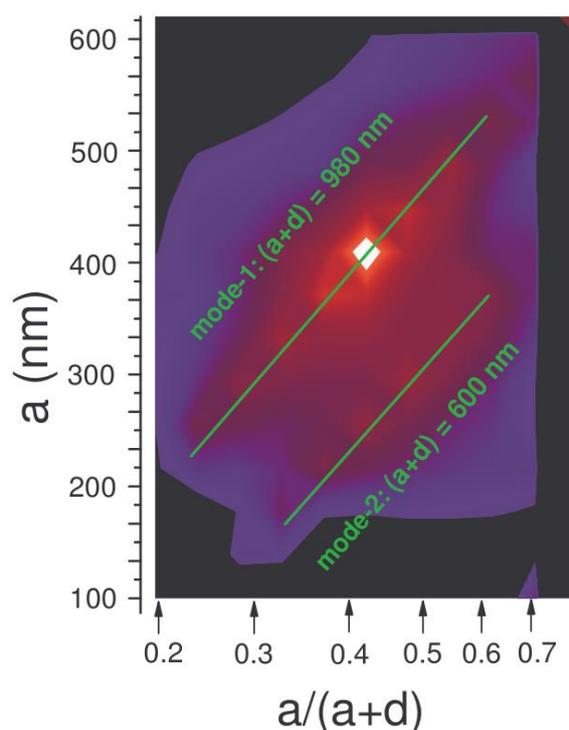


Рисунок 36. Зависимость интенсивности рамановского сигнала, измеренного в разных SERS-полях (и усреднённая по полю), от параметров  $\mathbf{a}$  и  $\gamma$ . Рисунок из работы [44].

Из этого рисунка видно, что в эксперименте наблюдаются два ярких резонанса SERS-усиления, причём в каждой моде этих резонансов сохраняется сумма параметров  $(\mathbf{a}+\mathbf{d})$ . В первой моде период  $(\mathbf{a}+\mathbf{d}) = 1000$  нм, что приблизительно равно длине волны лазерного излучения в вакууме, а во второй резонансной моде  $(\mathbf{a}+\mathbf{d}) = 600$  нм, что приблизительно равно длине волны лазерного излучения в слое диэлектрика  $\text{SiO}_2$ .

На рисунке 37 представлены зависимости интенсивности SERS-сигнала от периода ( $\mathbf{a+d}$ ), измеренные для различных параметров  $\gamma = \mathbf{a}/(\mathbf{a+d})$ .

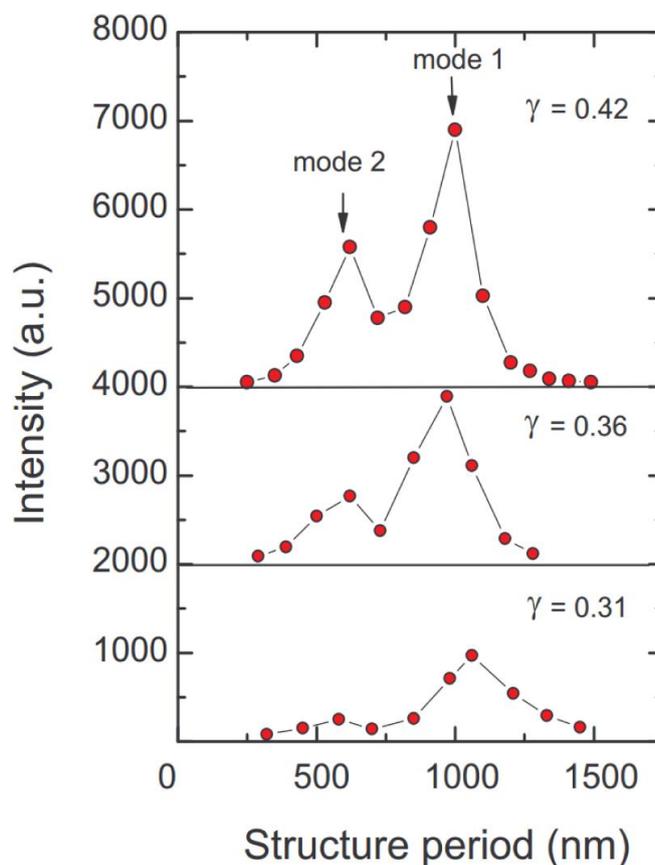


Рисунок 37. Зависимости интенсивности SERS-сигнала от периода ( $\mathbf{a+d}$ ), измеренные для различных параметров  $\gamma = \mathbf{a}/(\mathbf{a+d})$ . Рисунок из работы [44].

Из этих данных следует, что независимо от  $\gamma$  всегда наблюдаются два SERS-резонанса, один из которых (мода 1) отвечает  $(\mathbf{a+d}) = 1000$  нм, а второй резонанс (мода 2) соответствует условию  $(\mathbf{a+d}) = 600$  нм. При этом соотношение резонансных интенсивностей для мод 1 и 2 несколько зависит от параметра  $\gamma$ .

Резонансное условие на соотношение между периодом SERS-структуры и длиной волны лазерного излучения для первой и второй мод не является единственным. Из рисунка 37 видно, что при движении вдоль траекторий  $(\mathbf{a+d}) = 1000$  нм или  $(\mathbf{a+d}) = 600$  нм абсолютный максимум SERS-усиления реализуется при определенном значении параметра  $\gamma$ , и отклонение от этого оптимального значения приводит к значительному подавлению SERS-усиления. На рисунке 38

показаны зависимости SERS-сигнала от параметра  $\gamma = \mathbf{a}/(\mathbf{a}+\mathbf{d})$ , измеренные для моды 1 ( $(\mathbf{a}+\mathbf{d}) = 1000$  нм) и для моды 2 ( $(\mathbf{a}+\mathbf{d}) = 600$  нм).

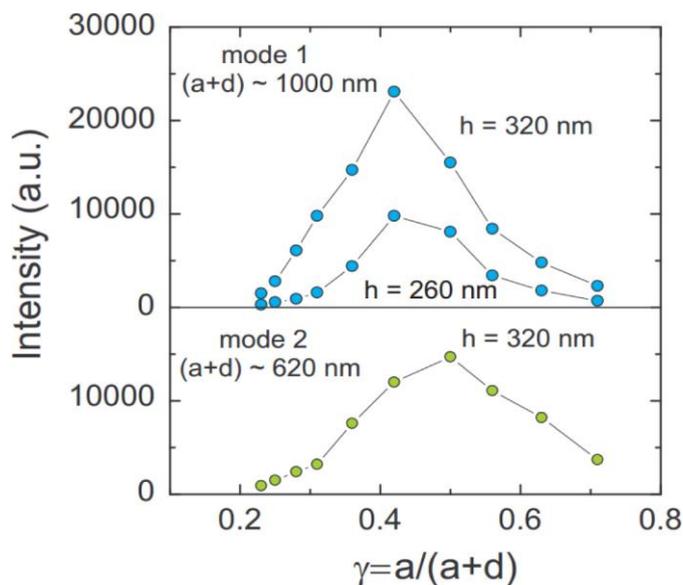


Рисунок 38. Зависимости SERS-сигнала от параметра  $\gamma = \mathbf{a}/(\mathbf{a}+\mathbf{d})$ , измеренные для моды 1 ( $(\mathbf{a}+\mathbf{d}) = 1000$  нм) и для моды 2 ( $(\mathbf{a}+\mathbf{d}) = 600$  нм). Рисунок из работы [44].

Видно, что вопреки ожиданиям, связанным с горячими точками, которым отвечают маленькие зазоры и большие значения параметра  $\gamma$ , максимум SERS-усиления для обеих мод наблюдается вблизи  $\gamma = 0.5$ . Говоря точнее, максимум SERS-усиления для моды 1 наблюдается при  $\gamma = 0.42$  (независимо от высоты диэлектрических столбиков), а максимум усиления для второй моды реализуется при  $\gamma = 0.5$ .

Для определения абсолютной величины SERS-усиления, которое реализуется на исследованных SERS-подложках при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм, использовалась стандартная процедура [42] (при этом изучались однородные SERS-подложки большого размера (5 x 5 мм) с оптимизированными параметрами). С одной стороны, было исследовано, как меняется рамановский сигнал в случае объёмного жидкого образца, в котором концентрация тиофенола менялась на несколько порядков. Во-первых, была установлена линейная зависимость между интенсивностью рамановского сигнала и концентрацией тиофенола. Во-вторых, оказалось, что объёмный

рамановский сигнал практически исчезал уже при концентрациях около одного процента. Поскольку был известен объём, в который фокусировался лазерный луч в жидкости, то можно было пересчитать концентрацию молекул тиофенола в полное число молекул, находящихся в лазерном луче. На рисунке 39 тёмными символами показана измеренная зависимость (линейная) объёмного рамановского сигнала от концентрации, а также пересчитанная зависимость от числа молекул тиофенола в лазерном луче (при этом толщина раствора была равна глубине фокусировки лазерного луча).

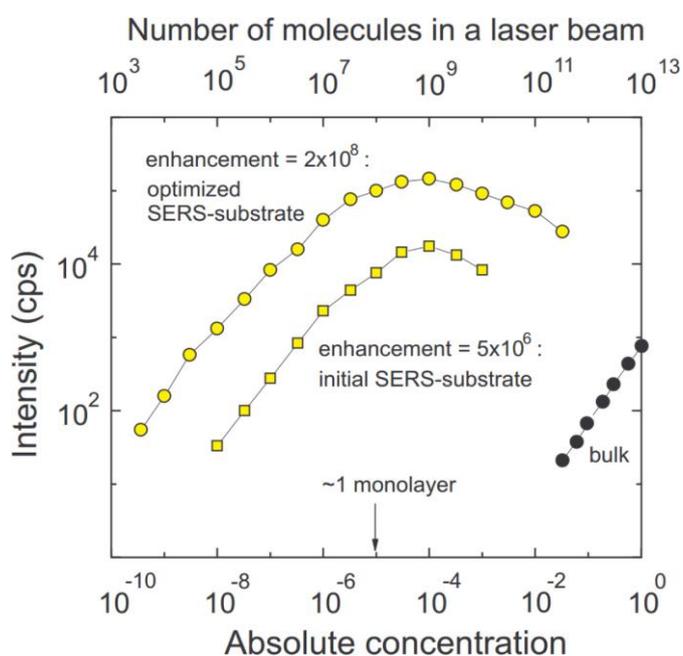


Рисунок 39. Зависимости интенсивности рамановского SERS-сигнала от концентрации тиофенола, измеренные на однородных SERS-подложках большого размера (5 x 5 мм) для оптимизированной и неоптимизированной подложек. Тёмными символами также показана измеренная зависимость (линейная) рамановского сигнала от концентрации в случае объёмного тиофенола. На рисунке представлены эти результаты в зависимости от числа молекул тиофенола в лазерном луче. Рисунок из работы [44].

С другой стороны, была измерена интенсивность рамановского сигнала на однородных SERS-подложках большого размера (5 x 5 мм) в зависимости концентрации тиофенола. При этом капля раствора расплывалась и после испарения растворителя на подложке оставался едва заметный круг диаметром

около 2 мм. Исходя из указанной геометрии и, зная концентрацию раствора, можно легко подсчитать число молекул тиофенола, находящихся на подложке в лазерном луче.

Из рисунка 39 прежде всего видно, что при использовании SERS-подложки удаётся измерять рамановский сигнал от тиофенола с концентрацией вплоть до  $10^{-9}$  и ниже. Этот факт однозначно свидетельствует о гигантской величине коэффициента усиления рамановского сигнала на исследованных SERS-подложках, которая при накачке 1064 нм значительно превышала 10 миллионов раз. Аккуратные измерения показывают, что при оптимальных параметрах **a**, **d**, **h** и **t** абсолютное значение коэффициента SERS-усиления при лазерной накачке с длиной волны 1064 нм составляет  $2 \cdot 10^8$ . Был проверен метод определения абсолютного значения SERS-усиления и для этого использована неоптимизированная SERS-структура, в которой высота диэлектрических столбиков была далека от оптимальной. Прямое сравнение усиленных рамановских сигналов в этих двух SERS-подложках показывало, что отношение коэффициентов SERS-усиления составляет 40 раз. Ровно такое же отношение коэффициентов усиления было получено и из соотношения концентраций тиофенола, при которых интенсивность рамановского сигнала совпадала для оптимизированной и неоптимизированной SERS-подложек.

Наблюдаемый при лазерном возбуждении с длиной волны 1064 нм колоссальный коэффициент SERS-усиления, превышающий значение  $2 \cdot 10^8$ , является довольно неожиданным результатом и требует объяснения. Как уже отмечалось в начале главы, коэффициент SERS-усиления определяется квадратом добротности металлической пленки  $Q = \varepsilon_1^2 / \varepsilon_2$  [42]. Оба значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  существенно зависят от частоты [14]. Например, для золота при длине волны лазера 532 нм  $\varepsilon_1 = -4.68$ ,  $\varepsilon_2 = 2.42$ , поэтому добротность золотой плёнки при 532 нм будет около 9.0. В то же время при длине волны лазера 1064 нм для золота  $\varepsilon_1 = -48.4$ ,  $\varepsilon_2 = 3.60$ , что обеспечивает добротность золотой плёнки при 1064 нм величину 650, что в 72 раза больше,

чем при длине волны 532 нм. Поскольку SERS-усиление пропорционально квадрату добротности, когда частота лазерного возбуждения близка к плазменной частоте материала [42], то для золота следует ожидать увеличения коэффициента SERS-усиления при переходе от длины волны 532 нм к 1064 нм почти на 4 порядка. Аналогичное рассмотрение зависимостей параметров компонент диэлектрической проницаемости для серебра показывают, что в этом случае следует ожидать увеличения коэффициента SERS-усиления при переходе от длины волны 532 нм к 1064 нм более, чем на 2 порядка. Особенно примечательным экспериментальным результатом является условие соизмеримости периода структуры и длины волны лазерного возбуждения для достижения максимального коэффициента усиления SERS. Это говорит о том, что дифракция падающей электромагнитной волны тесно связана с первоначальным преобразованием в поверхностные плазменные моды и последующим обратным преобразованием рамановского излучения [45].

Таким образом, были исследованы свойства периодических диэлектрических структур, покрытых толстым слоем металла, которые позволяют усиливать сигнал неупругого рассеяния света более чем на восемь порядков при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм. Обнаружены две моды гигантского резонансного усиления рамановского сигнала, связанные с различным диэлектрическим окружением металлической плёнки. Изучены параметры периодических структур, при которых наблюдается абсолютный максимум резонансного усиления и показано, что этот режим реализуется при выполнении четырёх условий: (а) период структуры должен быть приблизительно равен длине волны лазерного возбуждения; (б) отношение планарного размера столбика к периоду должно быть около 0.42; (в) высота диэлектрических столбиков должна быть около 260 нм; (г) толщина закрывающего слоя серебра должна быть около 40 нм.

## Заключение

В результате выполнения работы были получены следующие результаты:

**1.** Разработаны и исследованы структуры на основе нового металл-диэлектрического метаматериала. Показано, что коэффициент усиления сигнала рамановского рассеяния при использовании этих структур достигает рекордного значения  $2 \cdot 10^8$ .

**2.** В структурах с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым металлическим слоем (10-80 нм), обнаружено резонансное усиление гигантского рамановского рассеяния света и показано, что в его основе лежит преобразование ЭМ излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды. Эффективность данного преобразования определяет соизмеримость планарного размера металлического покрытия и длины волны плазмон-поляритонной моды.

**3.** В слоистых структурах с двумя металлическими слоями, разделёнными слоем диэлектрика определённой толщины, помимо основного плазмон-поляритонного резонанса гигантского усиления рамановского рассеяния (SERS), находящегося в области 450-530 нм, имеется дополнительный SERS-резонанс, который сдвинут в сторону больших длин волн и имеет сравнимую амплитуду. Установлено, что положение этого дополнительного SERS-резонанса определяется толщиной диэлектрической прослойки, разделяющей металлические слои, что позволяет изменять спектральное положение дополнительного резонанса в довольно широких пределах.

**4.** Были изготовлены и исследованы периодические диэлектрические структуры, покрытых толстым слоем металла, обеспечивающие усиление сигнала неупругого рассеяния света более чем на восемь порядков при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм.

## **Благодарности**

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Кукушкину Игорю Владимировичу за постановку интересной научной и практической задачи, за помощь в написании статей, плодотворные дискуссии и всестороннюю поддержку на каждом этапе данного исследования, и Кукушкину Владимиру Игоревичу за помощь в организации рамановских измерений и в теоретической подготовке.

Неоценимую помощь в ходе выполнения работы оказал еще один соавтор цикла статей по этой работе, «микроначалник» Соловьёв Виктор Васильевич, который обеспечивал всеми необходимыми знаниями как при фабрикации подложек, так и при интерпретации полученных результатов.

Также хочется поблагодарить Егорова Сергея Владимировича за ценные уроки по обретению навыков электронно-лучевой литографии, рисованию шаблонов исследуемых структур и ценные советы.

Автор выражает благодарность Хисамеевой Алине Рамилевне и Муравьёву Вячеславу Михайловичу за помощь с проблемой, возникшей в ходе изготовления подложек, из-за которой были приостановлены, а благодаря им возобновлены исследования.

Автор благодарит Кулаковского Владимира Дмитриевича, направившего на верный путь, за предложение после окончания университета работать в группе Игоря Владимировича.

Отдельную благодарность необходимо выразить семье, оказывавшей поддержку и внимание в ходе подготовки диссертации.

**Список литературы**

- [1] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics," *Phys. Rev. Lett.* 58, 2059, 1987.
- [2] J. Joannopoulos, R. Meade and J. Winn, "Molding the Flow of Light - Second Edition," *Photonic Crystals, Princeton University Press, Princeton, NJ*, 1995.
- [3] M. Karl, B. Kettner, S. Burger, F. Schmidt and H. Ka, "Dependencies of micropillar cavity quality factors calculated with finite element methods," *Opt. Express* 17, 1144, 2009.
- [4] S. Reitzenstein, C. Hoffman, A. Gorbunov, M. Strauss, S. H. Kwon, C. Schneider, A. Löffler, S. Hofling, M. Kamp and A. Forchel, "AlAs/GaAs micropillar cavities with quality factors exceeding 150.000," *Appl. Phys. Lett.*, 90, 251109, 2007.
- [5] A. N. Lagarkov, I. S. Kurochkin, I. A. Ryzhikov, K. N. Afanasiev, I. V. Bykov, I. Budashov, A. V. Vaskin, V. S. Gorelik and A. K. Sarychev, "Nanophotonic materials XI, Proceedings of SPIE, 9161," 2014.
- [6] M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, "Raman Spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chem. Phys. Lett.* 26(2), 163, 1974.
- [7] S. Nie and S. R. Emory, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering," *Science* 275, 1102, 1997.
- [8] S. A. Lyon and J. M. Worlock, "Role of electromagnetic resonances in the surface enhanced Raman effect," *Phys. Rev. Lett.* 51, 593, 1983.
- [9] H. Xu, X. Wang, M. Persson, H. Q. Xu, M. Kall and P. Johansson, "Unified Treatment of Fluorescence and Raman Scattering Processes near Metal Surfaces," *Phys. Rev. Lett.* 93, 243002, 2004.

- [10] В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков and И. В. Кукушкин, "К вопросу о дальнодействии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния," *Письма в ЖЭТФ*, 98, 72, 2013.
- [11] В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков and И. В. Кукушкин, "Взаимосвязь гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях," *Письма в ЖЭТФ*, 98, 383, 2013.
- [12] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B* 104, 45, 10549, 2000.
- [13] V. Poponin , "Optical sensor with layered plasmon structure for enhanced detection of chemical groups by SERS". USA Patent US7351588B2, 1 April 2008.
- [14] P. B. Johnson и R. W. Christy, «Optical constants of the Nobel metals,» *Physical Review B* 6, 4370, 1972.
- [15] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Москва: Наука, 1978.
- [16] J. Zenneck, "Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie," *Annalen der Physik (4th series)* 23, 846, 1907.
- [17] E. N. Economou, "Surface Plasmons in Thin Films," *Physical Review*, 182, 539, 1969.
- [18] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik*, 216, 398, 1968.

- [19] E. Kretschmann, "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächen-plasmaschwingungen," *Zeitschrift für Physik*, 241, 313, 1971.
- [20] V. I. Kukushkin, Y. V. Grishina, S. V. Egorov, V. V. Solov'ev and I. V. Kukushkin, "Combined Dielectric and Plasmon Resonance for Giant Enhancement of Raman Scattering," *JETP Letters*, 103, 508, 2016.
- [21] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari and M. S. Feld, "Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)," *Phys. Rev. Lett.* 78, 1667, 1997.
- [22] V. I. Kukushkin, Y. V. Grishina, V. V. Solov'ev and I. V. Kukushkin, "Size Plasmon-Polariton Resonance and Its Contribution to the Giant Enhancement of the Raman Scattering," *JETP Letters*, 105, 677, 2017.
- [23] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, "biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater* 7(6), 442, 2008.
- [24] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localised Surface Plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Phys. Chem* 58(1), 267, 2007.
- [25] K. M. Mayer and J. H. Hafner, "Localised surface plasmon resonance sensors," *Chem. Rev.* 111(6), 3828, 2011.
- [26] S. Schlücker, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications," *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 4756, 2014.
- [27] A. G. Brolo, "Plasmonics for future biosensors," *Nat. Photonics* 6, 709, 2012.
- [28] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Rev. Mod. Phys.* 57, 783, 1985.
- [29] A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, "World Scientific Publishing," *Electrodynamics of metamaterials*, 2007.

- [30] R. H. Ritchie, "Plasma losses by fast electrons in thin films," *Phys.Rev.* *106*, 874, 1957.
- [31] S. A. Maier, "Plasmonics: fundamentals and applications," *Springer*, 2007.
- [32] J. B. D. Soole and C. D. Ager, "The slow-mode surface plasmon in planar metal-oxide-metal tunnel junctions," *J. Appl. Phys.* *65*, 1133, 1989.
- [33] Y. V. Grishina, V. I. Kukushkin, V. V. Solovyev and I. V. Kukushkin, "Slow plasmon-polariton in a bilayer metallic structure revealed by the lower-energy resonances of surface-enhanced Raman scattering," *Optics Express*, vol. 26, no. 17, pp. 22519-22526, 2018.
- [34] R. B. M. Schasfoort and A. J. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, Royal Society of Chemistry, 2008.
- [35] J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Based Sensors," *Springer*, 2006.
- [36] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. Podolskiy and A. Zayats, "Plasmonic Nanorod Metamaterials for Biosensing," *Nat. Mater.*, *8*, 867, 2009.
- [37] K. V. Sreekanth, Y. Alapan, M. El Kabbash, E. Ilker, M. Hinczewski, U. A. Gurkan, A. De Luca and G. Strangi, "Extreme sensitivity biosensing platform based on hyperbolic metamaterials," *Nat. Mater.* *15*, 621, 2016.
- [38] K. M. Mayer, J. H. Hafner and A. Antigen, "Localized surface plasmon resonance sensors," *Chem. Rev.* *111*, 3828, 2011.
- [39] V. G. Kravets, A. V. Kabashin, V. L. Barnes and A. V. Grigorenko, "Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications," *Chem. Rev.* *118* 5912, 2018.

- [40] P. Larkin, "Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Information, Second Edition," Ch.2, Elsevier, 2018.
- [41] M. G. Blaber and G. C. Schatz, "Extending SERS into the infrared with gold nanosphere dimmers," *Chemical Community*, vol. 47, no. 13, pp. 3769-3771, 2011.
- [42] N. G. Greenletch, M. G. Blaber, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, "Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy on Silver Immobilized Nanorod Assemblies and Optimization for Near Infrared Studies," *J. Phys. Chem. C*, 117, 25, 2013.
- [43] A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer and R. P. Van Duyne, "Wavelength-Scanned Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 22, pp. 11279-11285, 2005.
- [44] Y. V. Fedotova, V. I. Kukushkin, V. V. Solovyev and I. V. Kukushkin, "Spoof plasmons enable giant Raman scattering enhancement in Near-Infrared region," *Optics Express*, vol. 27, no. 22, pp. 32578-32586, 2019.
- [45] A. K. Sarychev, A. V. Ivanov, K. N. Afanasyev, I. V. Bykov, I. A. Boginskaya, I. N. Kurochkin, A. N. Lagarkov, A. M. Merzlikin, V. V. Mikheev, D. V. Negrov, I. A. Ryzhikov and M. V. Sedova, "Enhancement of local electromagnetic fields by periodic optical resonators," *Quantum Electron*, vol. 48, no. 12, pp. 1147-1152, 2018.
- [46] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres and N. Shah, "Biosensing with Plasmonic Nanosensors," *Nat. Mater.* 7, 442, 2008.