

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

На правах рукописи



Кукушкин Владимир Игоревич

**ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И  
ГИГАНТСКОЕ УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА**

Специальность 01.04.07 —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, профессор РАН  
Кулик Л. В.

Черноголовка — 2017

# Содержание

<b>Введение</b> .....	4
<b>1. Литературный обзор</b> .....	14
1.1. Плазмоны в твердых телах.....	16
1.1.1 Объемные плазмоны.....	17
1.1.2. Поверхностные плазмон-поляритоны на границе раздела между проводником и диэлектриком.....	19
1.1.3. Локализованные поверхностные плазмоны.....	30
1.1.4. Краевые плазмоны.....	33
1.2. Методы визуализации усиленного электромагнитного поля вблизи наноструктур.....	34
1.2.1. Излучение белого света со спектром в виде супер-континуума под действием мощного импульсного пикосекундного лазера.....	34
1.2.2. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние света и люминесценция в различных веществах.....	36
1.2.3. Люминесценция квантовых точек.....	41
1.3. Перспективы использования оптических сенсоров на основе эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света.....	44
<b>2. Экспериментальная методика и образцы</b> .....	50
2.1. Изготовление образцов.....	50
2.1.1. Образцы для изучения свойств поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света и люминесценции.....	50
2.1.2. Изготовление комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов.....	52
2.1.3. Наноостровки с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженные металлическими наноантеннами.....	54
2.2. Экспериментальная методика.....	57
<b>3. Люминесценция наноостровков с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими наноантеннами</b> .....	60
3.1. Периодическая зависимость усиления фотолюминесценции квантовых точек от длины оптической антенны.....	60
3.2. Применение асимметричных гаммадионных антенн для усиления циркулярной поляризации фотолюминесценции квантовых точек.....	71
3.3. Выводы.....	74
<b>4. Гигантское усиление сигналов рамановского рассеяния света и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях</b> .....	76
4.1. Масштаб дальнего действия поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света.....	77
4.2. Взаимосвязь гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния света и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях.....	83
4.3. Выводы.....	89

<b>5. Комбинированный плазмон-диэлектрический резонанс</b> .....	92
5.1. Измерение дополнительного диэлектрического усиления на комбинированном металлическом и диэлектрическом резонансе .....	92
5.2. Выводы.....	99
<b>6. Возможные прикладные применения поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света</b> .....	100
6.1. Детектирование водорастворимых производных фуллерена C <sub>60</sub> и их ковалентных конъюгатов с красителями в чистом виде и в биологических модельных системах методом SERS .....	101
6.2. Идентификация микроорганизмов на основе эффекта гигантского рамановского рассеяния света.....	106
6.3. Выводы.....	107
<b>Заключение</b> .....	109
<b>Литература</b> .....	112

# Введение

Оптические измерения в пределе ближнего поля представляют огромный интерес прежде всего потому, что позволяют получать изображения с пространственным разрешением на порядки лучшим, чем длина волны излучения.

Отличной иллюстрацией возможностей измерения в ближнем поле может служить измерение биений сердца с помощью примитивного фонендоскопа. С помощью этого устройства, располагая его в ближнем поле, можно определить положение сердца с точностью в несколько сантиметров, в то время как длина волны звуковых волн, испускаемых при сокращении сердца с частотой 1 Гц, составляет около 300 метров. Таким образом, в пределе ближнего поля удается достичь пространственного разрешения лучше, чем  $1/10000$  от длины волны. Возможности ближнеполевых измерений в оптическом диапазоне с высоким пространственным разрешением были продемонстрированы при использовании заточенного оптического волокна с металлическим покрытием [1].

Вместе с тем, эффективность оптического пропускания такой нанооптоволоконной системы является очень низкой. Этот факт существенно ограничивает возможности использования такой системы для построения оптических изображений объектов с нанометровым пространственным разрешением. Например, при пространственном разрешении в одну десятую длины волны (50 нм), эффективность пропускания нано-оптоволоконной системы составляет лишь  $1/100000$  [2].

Эти проблемы давно и хорошо известны в микроволновой технике, где было показано, что наиболее эффективный способ преобразования излучения микроскопического объекта с размером много меньшим, чем длина волны, в излучение, направленное в дальнем поле, заключается в том, чтобы разместить излучатель в зазор, например, дипольной антенны. Если импедансы антенны и излучателя согласованы, то эффективность излучения будет близка к 100%. Для применения

этой идеи к оптическому диапазону необходимо разработать и создать резонансные наноантенны, эффективные в оптическом диапазоне частот.

Третья глава данной диссертации посвящена изучению эмиссионных свойств наноостровков с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими наноантеннами. Было обнаружено, что изменение длины оптической антенны приводит к периодическому усилению интегральной интенсивности фотолюминесценции квантовых точек. Период обнаруженных осцилляций соответствует длине волны поверхностного плазмон-поляритона, распространяющегося в металлической антенне.

Кроме фотолюминесценции квантовых точек, ярким примером источника излучения в ближнем поле, обеспечивающего пространственное разрешение в 2-3 нм, являются одномолекулярные фотолюминесценция и рамановское рассеяние света, гигантски усиленные на неоднородных металлических поверхностях. Явление SERS (Surface Enhanced Raman Scattering, а в русском переводе: поверхностно-усиленное рамановское рассеяние света) было открыто около 40 лет назад [3] и возникает благодаря коллективному плазмонному резонансу электронов в ансамбле металлических наночастиц, в результате которого амплитуда электромагнитного поля увеличивается на порядки. В результате, одиночная молекула, находящаяся в непосредственной близости от наноструктурированной металлической поверхности, испытывает гигантское усиление рамановского рассеяния света и фотолюминесценции.

Четвертая глава данной диссертации посвящена исследованию масштаба дальнего действия эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света планарными серебряными наноструктурами с помощью прямого измерения зависимости коэффициента усиления от расстояния между поверхностью серебряной наноструктуры и слоем тестовых органических молекул. Так же в этой главе исследована связь коэффициентов гигантского усиления сигналов фотолюминесценции и рамановского рассеяния света на планарных серебряных наноструктурах. Для этой цели изучалось, как изменяются усиленные сигналы фотолюминесценции и рамановского рассеяния в зависимости от расстояния между поверхно-

стью наноструктуры и слоем тестовых органических молекул. Обнаружено, что для линий, спектральное положение которых близко к позиции лазера, коэффициент усиления рамановского рассеяния пропорционален квадрату коэффициента усиления сигнала фотолюминесценции. Показано, что по мере увеличения спектрального сдвига линий от позиции лазера обнаруженная зависимость становится субквадратичной. Установлено, что пространственный масштаб дальнего действия совпадает для обоих эффектов и составляет 25–30 нм.

Характерные коэффициенты усиления интенсивности рамановского рассеяния света на наноструктурированных серебряных SERS-подложках, созданных в камерах вакуумного термического напыления, достигают величин  $10^6 - 10^7$ . Достижение таких коэффициентов усиления рамановского рассеяния света от одиночных молекул, а также достижение нанометрического пространственного разрешения делают потенциально возможным решить, например, такую сложную проблему, как секвенирование молекул ДНК и РНК методами оптической спектроскопии. Метод основан на том, что спектры рамановского рассеяния нуклеотидов характеризуются индивидуальными спектральными линиями [4], однако для надежного измерения спектра рассеяния от одиночного нуклеотида требуется дополнительное усиление сигнала по сравнению с уже достигнутой величиной  $10^7$  еще на 2-3 порядка.

Дополнительное усиление электромагнитного поля в любом заданном месте может быть достигнуто с помощью использования, например, дипольных антенн, по периметру которых реализуется усиление поля на несколько порядков. Если при этом антенну окружить серебряными наночастицами, вблизи которых находится одиночная органическая молекула и реализуется гигантское усиление неупругого рассеяния света, то полная эффективность рассеяния на молекуле увеличится на 9-10 порядков.

Другой способ дополнительного усиления электромагнитного поля вблизи анализируемых молекул заключается в разработке комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов, предназначенных для получения колоссального усиления сигнала рамановского рассеяния света. В пятой главе данной дис-

сертации исследованы свойства таких комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов и показано, что их коэффициент усиления достигает значений  $2 \cdot 10^8$ .

За счет таких рекордных значений коэффициентов усиления рамановского рассеяния света становится возможной разработка быстрых, чувствительных и селективных методов выявления и идентификации условно-патогенных бактерий, а так же биологически активных веществ с использованием наноструктурированных подложек. Об этой проблеме пойдет речь в шестой главе данной диссертации.

**Целью** данной работы является:

1. Исследование эффектов усиления электромагнитного поля в оптических линейных и гаммадионных металлических наноантеннах и изучение резонансного усиления электромагнитного поля в зависимости от геометрии наноантенн, свойств диэлектрической проницаемости металла и поляризации света, а так же изучение масштабов дальнего действия и связи эффектов гигантского усиления рамановского рассеяния света и фотолюминесценции органических молекул на планарных серебряных наноструктурах при плавной вариации коэффициента усиления электромагнитного поля.
2. Исследование комбинированного диэлектрического и плазмонного резонанса на периодической диэлектрической структуре Si/SiO<sub>2</sub> с нанесением наноструктурированного слоя серебра за счет измерения гигантского рамановского рассеяния света с тестовых молекул, осажденных на поверхность комбинированной структуры, а так же изучение возможностей использования таких структур для детектирования биологических объектов на примере условно-патогенных бактерий и водорастворимых производных фуллерена C<sub>60</sub> и их ковалентных конъюгатов с красителями при сверхмалых концентрациях.

Для достижения поставленных целей были решены следующие **задачи**:

1. Сконструирована и съюстирована экспериментальная установка для детектирования объемного и поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света и фотолюминесценции, включающая в себя источники лазерного излучения с

длинами волн 488 нм, 514 нм, 532 нм, 568 нм и 647 нм, систему фокусировки и фильтрации лазерного излучения, сканирующую XYZ-подвижку, спектрометр с охлаждаемой CCD-матрицей, контроллер для обработки сигналов, блок управления и компьютер с программным обеспечением.

2. В чистой комнате ИФТТ РАН были созданы и оптимизированы металлические SERS-слои, которые представляют собой nanoостровковые пленки, полученные методами вакуумного термического распыления. Оптимизация усиливающих свойств SERS-слоев производилась в результате исследования спектров поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света от адсорбированных на их поверхность тестовых молекул при возбуждении лазерными накачками с длинами волн 488 нм, 514 нм, 532 нм, 568 нм и 647 нм. Так же исследовались спектры пропускания и поглощения наноструктурированных металлических SERS-подложек и снимались изображения их поверхностей с помощью электронного микроскопа.
3. С помощью электронно-лучевой литографии и жидкостного травления созданы одиночные мезы с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe с характерными линейными размерами  $D = 50-150$  нм. С помощью вакуумного термического напыления вокруг одиночных мез были созданы металлические линейные nanoантенны (серебряные или золотые) с различными геометрическими параметрами (толщина изменялась от 40 нм до 50 нм; ширина изменялась в пределах от 100 нм до 300 нм; длина варьировалась от 60 нм до 2000 нм). Помимо прямолинейной формы антенны были созданы гаммадионные антенны S- и Z-типа с различными геометрическими параметрами.
4. Созданы многослойные структуры из слоев серебра и диэлектрика SiO, которые наносились на полированные кремниевые подложки. Заключительный слой SiO выступал в роли спейсера, отдаляющего высаженные на поверхность тестовые молекулы от nanoостровкового слоя серебра. Его толщина являлась параметром, меняющим степень поверхностного усиления оптического отклика пробных молекул.

5. Разработаны комбинированные диэлектрические и металлические резонаторы, предназначенные для получения колоссального усиления сигнала рамановского рассеяния света. Диэлектрические резонаторы создавались на подложках Si/SiO<sub>2</sub>, на которых с помощью электронной литографии и плазменного травления изготавливались периодические структуры (квадратные столбики из SiO<sub>2</sub> высотой 10–200 нм) с размером  $a$  (и периодом  $2a$ ), изменявшемся в интервале от 50 до 1500 нм.
6. Развита экспериментальные методы, позволяющие измерять усиление локального электрического поля, которое формируется в оптических наноантеннах при их освещении электромагнитным излучением видимого диапазона:
  - а) метод основан на анализе интенсивности усиленного рамановского рассеяния света на органических молекулах, нанесенных на поверхность наноструктурированного образца.
  - б) метод основан на анализе интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими наноантеннами.
7. Проведены измерения зависимостей коэффициента усиления интенсивности излучения квантовых точек, окруженных металлическими линейными и гамма-дионными наноантеннами, от длины антенн при различных параметрах их ширины, толщины и поляризации света.
8. Проведены измерения зависимости усиления SERS от расстояния до наноструктурированной металлической поверхности, а так же экспериментально измерена взаимосвязь SERS и SEL (поверхностно-усиленная люминесценция) на примере серебряных наноостровковых пленок.
9. Проведены измерения зависимости дополнительного к SERS коэффициента усиления (только за счет диэлектрического резонатора) от планарного размера этого резонатора и длины волны возбуждающего излучения.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. В металлических наноантеннах эффект усиления электромагнитного поля является резонансным по длине антенны, причем наблюдаются множественные

осцилляции коэффициента усиления как функции длины антенны. Обнаруженный период отвечает длине волны поверхностной плазмон-поляритонной моды, распространяющейся в металлической наноантенне.

2. Скорость поверхностных плазмон-поляритонов, помимо параметров диэлектрической проницаемости металла и полупроводниковой подложки, зависит также от ширины и толщины металлической наноантенны.
3. Антенны, закрученные по часовой стрелке (S-типа) и против часовой стрелки (Z-типа), работают эффективнее при фотовозбуждении лево - и правополярно поляризованным светом, соответственно, в то время как линейные наноантенны увеличивают эффективность фотовозбуждения светом, линейно поляризованным вдоль антенны.
4. Для рамановских линий, спектральное положение которых близко к позиции лазера, коэффициент усиления рамановского рассеяния света от органических молекул пропорционален квадрату коэффициента усиления сигнала фотолюминесценции. По мере увеличения спектрального сдвига линий от позиции лазера обнаруженная зависимость становится субквадратичной. Пространственный масштаб дальнего действия совпадает для обоих эффектов и составляет 25–30 нм.
5. В планарных металлических наноструктурах коэффициенты усиления SERS возникают за счет дальнего действия усиления поля коллективными поверхностными плазмон-поляритонами (ППП) в диэлектрике, граничащем с металлом, и затухают на масштабах длины проникновения поля ППП в диэлектрик.
6. При фиксированной высоте диэлектрических столбиков из  $\text{SiO}_2$  в комбинированной металл-диэлектрической структуре наблюдаются яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и размера) столбиков. Обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами диэлектрического резонатора и отвечают соотношению между длиной волны накачивающего лазера и планарным размером диэлектрического столбика.

**Научная новизна:**

1. Впервые изучены зависимости скорости поверхностных плазмон-поляритонов, распространяющихся в металлических линейных и круговых наномантеннах, от параметров диэлектрической проницаемости металла и полупроводниковой подложки, от длины, ширины, толщины металлической антенны и поляризации возбуждающего излучения.
2. Впервые для изучения плазмон-поляритонного механизма усиления электромагнитного поля вблизи границы раздела металл-диэлектрических наноструктур использовались два экспериментальных метода – измерение интенсивности рамановского рассеяния света от органических молекул, нанесенных на поверхность исследуемой структуры, и измерение интенсивности люминесценции квантовых точек CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими наномантеннами.
3. Впервые экспериментально определена взаимосвязь коэффициента усиления рамановского рассеяния света от органических молекул и коэффициента усиления сигнала фотолюминесценции. Так же впервые экспериментально установлено, что пространственный масштаб дальнего действия эффектов SERS и SEL совпадает и составляет 25–30 нм.
4. Впервые в комбинированной металл-диэлектрической структуре экспериментально наблюдались яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода и размера столбиков. Обнаруженные осцилляции определялись модами диэлектрического резонатора и отвечали соотношению между длиной волны накачивающего лазера и планарным размером диэлектрического столбика, что было продемонстрировано впервые.

**Научная и практическая значимость.**

Практическая значимость исследования резонансного усиления электромагнитного поля в зависимости от геометрических параметров многослойных металл-диэлектрических наноструктур, свойств диэлектрической проницаемости металла и диэлектрика, поляризации и длины волны возбуждающего излучения

связана с перспективой создания высокочувствительных оптических сенсоров для регистрации следовых количеств органических молекул. Принцип действия таких оптических сенсоров основан на регистрации сигнала поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света от органических молекул, осажденных на поверхность многослойной наноструктурированной подложки. С практической точки зрения изучение свойств резонансного и дальнодействующего механизма усиления рамановского рассеяния света позволит создать оптические сенсоры нового типа - это пассивированные многослойные металл-диэлектрические наноструктуры с очищаемыми и устойчивыми к химическим загрязнениям поверхностями и сохраняющие высокий коэффициент усиления сигнала рамановского рассеяния света. За счет высоких значений коэффициентов усиления рамановского рассеяния света станет возможной разработка быстрых, чувствительных и селективных методов выявления и идентификации различных веществ в низких концентрациях.

Другое применение дальнодействующего механизма усиления оптического отклика состоит в зондировании оптических свойств низкоразмерных систем. Удаленное усиление позволит получить выигрыш в оптическом сигнале даже при расположении слоя носителей заряда на некоторой глубине от усиливающей поверхности. Таким образом, изучение механизма усиления электромагнитного поля вблизи многослойных металл-диэлектрических наноструктур представляет огромную практическую важность.

Научная значимость проведенных исследований очень велика. Изучение механизма усиления поля коллективными поверхностными плазмон-поляритонами (ППП) в диэлектрике, граничащем с металлом, представляет огромный фундаментальный интерес. Возможности проведения оптических измерений с хорошей чувствительностью по отношению к излучателю в пределе ближнего поля представляют большой научный интерес, прежде всего потому, что появляется возможность изучать объекты с пространственным разрешением на порядки лучшим, чем длина волны излучения. В проведенных работах были разработаны и оптимизированы наноантенны и многослойные наноструктуры,

обеспечивающие трансформацию внешних электромагнитных волн в локализованные поверхностные плазмон-поляритонные моды. Проведенные исследования позволили достигнуть значительного усиления оптического сигнала от нанообъектов, что представляет большой научный и практический интерес.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на международной конференции «17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials», международной конференции «Scientific Review», международной конференции «Science, technology and life - 2015», VI Троицкой конференции «Медицинская физика и инновации в медицине», Всероссийской конференции «Импульсная сильноточная вакуумная и полупроводниковая электроника», конференции «Применение лазерной рамановской спектроскопии в медицине, народном хозяйстве и промышленности», конференции «Применение лазеров в медицине. Фотодинамическая терапия», 21-й международной Пущинской школе-конференции молодых учёных "Биология - наука 21 века". Результаты работы были удостоены 1 места в Международном интеллектуальном конкурсе студентов и аспирантов «Discovery Science - 2016».

**Личный вклад.** Автор принимал активное участие в разработке экспериментальных методик и усовершенствовании измерительной установки, создании образцов в чистой комнате ИФТТ РАН, проведении измерений, обсуждении и обработке полученных результатов, написании статей.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 7 печатных изданиях [80-82, 88, 105-107], все из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 122 страницы с 45 рисунками. Список литературы содержит 113 наименований.

# Глава 1

## Литературный обзор

### Введение

Как известно, взаимодействие света и вещества является чрезвычайно слабым из-за сильного различия между электронной ( $\Delta r_e \sim 1$  нм) и фотонной локализацией (в случае видимого света  $\lambda \sim 500$  нм). Эффективность поглощения и излучения электромагнитной волны пропорциональна квадрату отношения этих величин, т.е.  $\sim (\Delta r_e/\lambda)^2$  [5-7].

Стандартный механизм сбора оптического отклика от объекта схематически показан на рисунке 1.1 А.

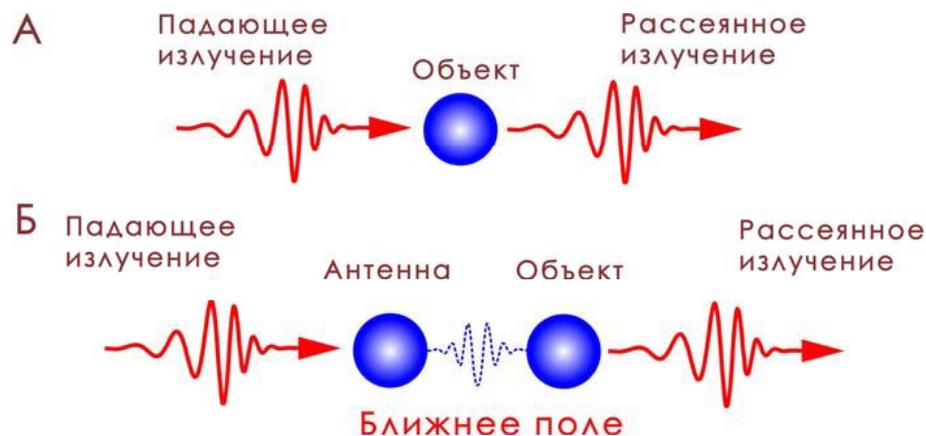


Рисунок 1.1: А - взаимодействие света и вещества, Б - взаимодействие света и вещества через ближнее поле.

Изменить характер взаимодействия между падающим излучением и веществом, согласовав импедансы между излучателем и светом, можно за счет использования оптических антенн (см. рисунок 1.1 Б). Оптическая антенна трансформирует распространяющиеся электромагнитные волны в локализованные моды, а так же производит обратное действие. Под локализованными модами понимается ближнее поле, которое формируется вблизи антенны.

Излучение и прием, а также усиление электромагнитных волн радио - диапазона различными антеннами давно хорошо изучено и подробно описано в многочисленных учебниках [8,9]. Напротив, особенности излучения света нанообъектами, характерный размер которых близок к одному нанометру (например, излучение одиночной молекулы), а также возможности по управлению этим излучением представляет собой важнейшую задачу современной нанооптики [10,11].

Ответы на эти вопросы позволят достигнуть значительных коэффициентов усиления излучения от нанообъектов и контролировать направленность их излучения. Однако, в отличие от низких частот радио - диапазона ( $10^7 - 10^9$  Гц), где металлы можно рассматривать как почти идеальные зеркала, на высоких частотах, отвечающих видимому диапазону ( $\sim 10^{15}$  Гц), металлы начинают значительно пропускать и поглощать свет. Таким образом, идеи по разработке различных антенн, хорошо проработанные в радио-диапазоне, требуют глубокой переработки для применения их в нанооптике с целью управления излучением нанообъектов.

Известно, что возбужденная молекула в вакууме излучает изотропно и с интенсивностью, которая определяется временем жизни этого состояния. Как было показано Парселом [12], интенсивность и направленность излучения можно значительно изменять, варьируя окружение молекулы. Преобразование и взаимодействие излучения молекул и квантовых точек и поверхностных плазмон-поляритонов на бесконечной металлической плоскости было теоретически исследовано в работах [13,14].

Применение идеи Парсела хорошо известно и широко используется в микроволновых устройствах [15,16], например, когда помещают точечный источник (диод Ганна или лавинно-пролетный диод) в резонатор, соединенный с волноводом, что приводит к значительному усилению мощности и обеспечивает направленность излучения [17-19]. Аналогично, помещая одиночную молекулу в резонатор с характерным размером в одну длину волны, можно добиваться изменения скорости и направленности излучения молекулы.

Другая возможность влиять на излучательные характеристики молекулы или квантовых точек заключается в создании окружения, которое препятствует распространению света. Известный пример – фотонные кристаллы, которые изготавливаются в виде периодических диэлектрических структур, в которых используются эффекты многолучевой интерференции [20-22].

Применение таких фотонных кристаллов приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния на много порядков.

Помимо использования резонаторов и фотонных кристаллов, которые представляют собой довольно сложные устройства, самым простым способом манипулирования излучением одиночных молекул или квантовых точек является проектировка и оптимизация металлических антенн, которые изменяют мощность и направление излучения [23-27].

Таким образом, для эффективного сбора излучения от нанообъектов требуется разработка и оптимизация наноантенн и наноструктурированных многослойных систем, обеспечивающих трансформацию внешних электромагнитных волн в локализованные моды - поверхностные плазмон-поляритоны на границе раздела металла и диэлектрика, локализованные поверхностные плазмоны в металлических наночастицах, краевые плазмоны.

## **1.1. Плазмоны в твердых телах**

Существование плазменных коллективных колебаний в электронных системах в твердых телах обусловлено межэлектронным взаимодействием. Возмущение зарядовой плотности в металлах внешним электромагнитным полем создает электрическое поле, которое, в свою очередь, порождает электронный ток, стремящийся восстановить электронейтральность, однако из-за инерционности носители заряда проходят через свои равновесные положения, в результате чего возникают коллективные колебания заряда – плазмоны.

### 1.1.1 Объемные плазмоны

Объемные плазмоны представляют собой продольные моды колебаний зарядовой плотности. В простейшей теории плазменных волн в твердых телах, развитой Бомом и Пайнсом [28], положительно заряженные ионы заменяются однородным распределением положительного заряда с плотностью, равной средней электронной плотности  $n$ . Такая модель твердого тела называется моделью «желе». Предполагается, что электроны движутся относительно однородно заряженного положительного фона.

В отсутствие электронных столкновений уравнение движения свободного электрона в электрическом поле имеет вид:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE. \quad (1.1)$$

Для поляризации:

$$P = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2} E. \quad (1.2)$$

Диэлектрическая функция при частоте  $\omega$  определяется соотношением:

$$\mathcal{E}(\omega) \equiv \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)} = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2}. \quad (1.3)$$

Плазменная частота:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} \quad (1.4)$$

является собственной частотой колебаний электронного слоя как целого относительно ионного остова. Эта частота соответствует частоте колебаний в длинноволновом пределе при нулевом волновом векторе  $k$ .

Из формул 1.3 и 1.4 следует:

$$\mathcal{E}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.5)$$

Распределение электронов по скоростям приводит к зависимости плазменной частоты от волнового вектора  $k$ , так что эта зависимость описывается выражением:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2. \quad (1.6)$$

Если учитывать диссипативные силы, связанные с электронными соударениями, то уравнение движения для электрона из плазменного слоя:

$$m \ddot{\mathbf{x}} + m\gamma \dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}, \quad (1.7)$$

где  $\gamma$  - характерная частота электронных соударений.

А диэлектрическая проницаемость газа свободных электронов с учетом диссипативных сил:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.8)$$

Отсюда следует, что при  $\omega \ll \gamma \ll \omega_p$  мнимая часть диэлектрической проницаемости много больше ее действительной части и, следовательно, в этой частотной области металлы являются поглощающими.

При  $\gamma \leq \omega \leq \omega_p$  металлы преимущественно отражают электромагнитное излучение.

Исходя из модели Друде, для частот  $\omega \approx \omega_p$  диэлектрическая проницаемость является действительной, однако в этой области сильно сказываются межзонные переходы - из-за чего растет мнимая часть диэлектрической проницаемости, и у многих металлов наблюдается сильное поглощение в этой частотной области.

$\omega > \omega_p$  - область распространения электромагнитных волн в металлах.

### 1.1.2. Поверхностные плазмон-поляритоны на границе раздела между проводником и диэлектриком

Картина плазменных колебаний значительно изменяется, если рассмотреть не бесконечную трехмерную электронную систему, а плоскую металлическую пластину, ограниченную в направлении  $z$  толщиной  $z_0$ . В этом случае возникает две моды поверхностных плазменных волн, которые отличаются симметрией колебаний зарядов на противоположных гранях пластины. Ричи [29] в 1957 году показал, что в отличие от объемных плазмонов (1.6), частота 2D-плазмонов стремится к нулю в длинноволновом пределе.

На рисунке 1.2 показаны эти две моды колебаний: одна из них отвечает синфазным колебаниям электронной плотности на противоположных поверхностях (симметричная мода), а другая – противофазным зарядовым колебаниям (антисимметричная мода).

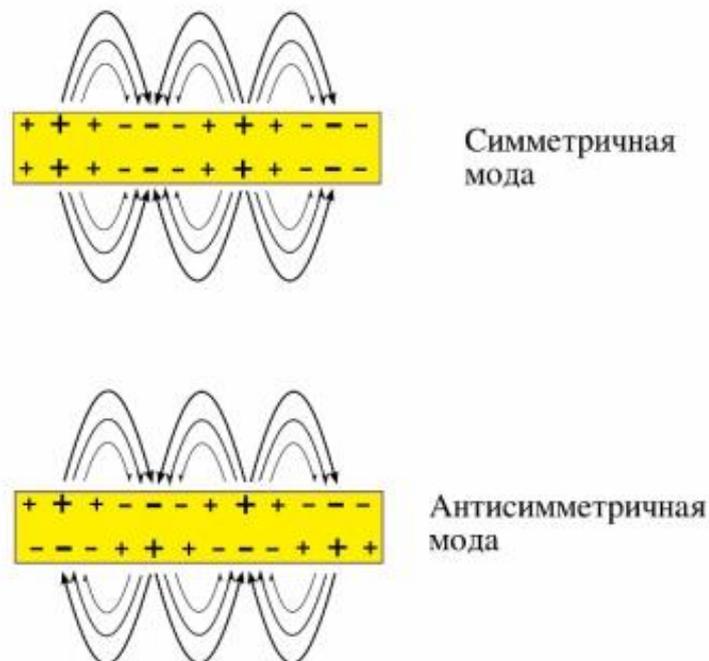


Рисунок 1.2: Распределение зарядов и ход силовых линий в симметричной и антисимметричной моде 2D-плазмонов.

Поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) представляют собой электромагнитные возбуждения, распространяющиеся в достаточно тонком слое по гра-

нице раздела между проводником и диэлектриком. Они возникают как результат взаимодействия электромагнитных полей диэлектрика с электронной плазмой проводника.

Для исследования свойств поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) будем рассматривать уравнения Максвелла в случае плоской границы между проводником и диэлектриком и конкретизируем геометрию задачи. Ограничимся одномерным случаем, в котором  $\varepsilon$  зависит от одной пространственной координаты  $\varepsilon = \varepsilon(z)$ . Будем рассматривать волну, распространяющуюся вдоль оси  $x$  декартовой системы координат, а в направлении оси  $y$  среду будем считать однородной.

Исходя из макроскопических уравнений Максвелла и учитывая отсутствие внешних зарядов и плотностей внешних токов, имеем:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.\end{aligned}\tag{1.9}$$

Эти уравнения связывают между собой четыре макроскопических поля  $\mathbf{D}$  (электрическая индукция),  $\mathbf{E}$  (электрическое поле),  $\mathbf{H}$  (магнитное поле) и  $\mathbf{B}$  (магнитная индукция). Материальные уравнения в случае линейных и изотропных сред выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \mu \mathbf{H},\end{aligned}\tag{1.10}$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\mu_0$  - это диэлектрическая и магнитная проницаемости вакуума соответственно, а  $\varepsilon$  и  $\mu$  - это диэлектрическая и магнитная проницаемости среды соответственно (для немагнитной среды  $\mu = 1$ ).

В случае гармонической зависимости векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  от времени  $\left(\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega\right)$  получим следующую систему связанных уравнений:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} &= i\omega\mu_0 H_x, \\
\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} &= i\omega\mu_0 H_y, \\
\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} &= i\omega\mu_0 H_z, \\
\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} &= -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x, \\
\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} &= -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_y, \\
\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} &= -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z.
\end{aligned} \tag{1.11}$$

Рассмотрим решение этих уравнений в виде поверхностной волны, распространяющейся вдоль оси  $x$   $\left(\frac{\partial}{\partial x} = ik_{spp}\right)$  и однородной вдоль оси  $y$   $\left(\frac{\partial}{\partial y} = 0\right)$ . Система уравнений упрощается следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_y}{\partial z} &= -i\omega\mu_0 H_x, \\
\frac{\partial E_x}{\partial z} - ik_{spp} E_z &= i\omega\mu_0 H_y, \\
ik_{spp} E_y &= i\omega\mu_0 H_z, \\
\frac{\partial H_y}{\partial z} &= i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x, \\
\frac{\partial H_x}{\partial z} - ik_{spp} H_z &= -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_y, \\
ik_{spp} H_y &= -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z.
\end{aligned} \tag{1.12}$$

Данная система уравнений имеет два решения, соответствующих волнам с различными поляризациями. Первое решение определяет поперечные магнитные моды (ТМ- или p-), в которых отличны от нуля лишь компоненты  $E_x$ ,  $E_z$  и  $H_y$ . Второе решение – поперечные электрические моды (ТЕ- или s-) с отличными от нуля  $H_x$ ,  $H_z$  и  $E_y$ .

Для ТМ-мод система уравнений 1.12 сводится к следующей:

$$\begin{aligned} E_x &= -i \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \\ E_z &= -\frac{k_{spp}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} H_y, \\ \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0 \varepsilon - k_{spp}^2) H_y &= 0. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Третье уравнение этой системы представляет собой волновое уравнение для напряженности магнитного поля. Здесь введено обозначение:  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  - волновой вектор волны, распространяющейся в вакууме.

Аналогичная система уравнений для ТЕ-мод имеет вид:

$$\begin{aligned} H_x &= i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \\ H_z &= \frac{k_{spp}}{\omega \mu_0} E_y, \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0 \varepsilon - k_{spp}^2) E_y &= 0. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Третье уравнение этой системы представляет собой волновое уравнение для напряженности электрического поля.

Рассмотрим плоскую границу раздела (см. рисунок 1.3) между непоглощающим диэлектриком, заполняющим полупространство  $z > 0$  с положительной вещественной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_d$  и токопроводящим полупространством  $z < 0$ , которое определяется диэлектрической функцией  $\varepsilon_m(\omega)$ . Требование металлических свойств подразумевает, что  $\text{Re}[\varepsilon_m] < 0$ . В металлах это условие выполняется при частотах ниже частоты объемных плазмонов  $\omega_p$ . Будем искать решение системы уравнений 1.12 в виде бегущих волн, локализованных в окрестности границы раздела, то есть затухающих в  $z$ -направлении.

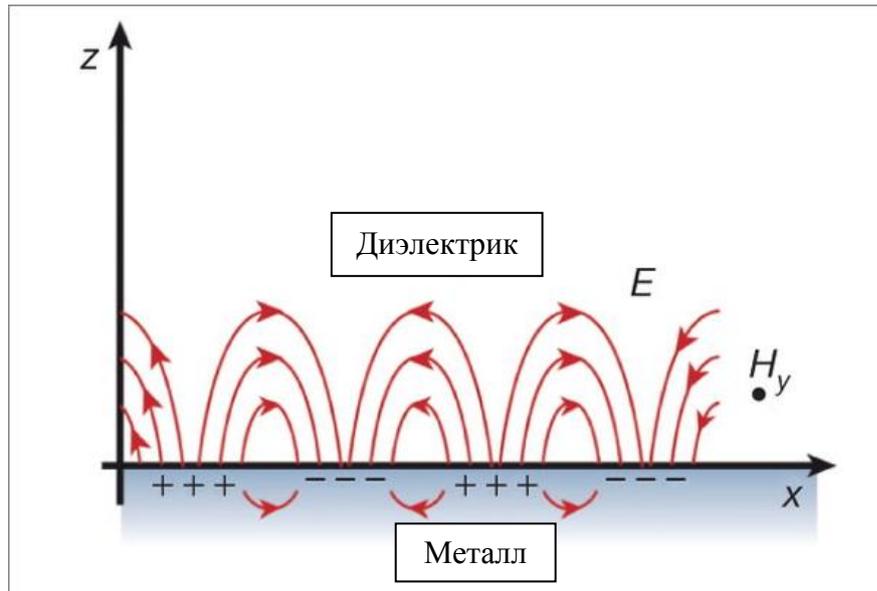


Рисунок 1.3: Схематическое изображение электрического ППП, распространяющегося вдоль границы раздела металл/диэлектрик.

Для начала рассмотрим ТМ-решения.

При  $z > 0$ :

$$\begin{aligned}
 H_y(z) &= A_2 e^{ik_{spp}x} e^{-k_2 z}, \\
 E_x(z) &= iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} k_2 e^{ik_{spp}x} e^{-k_2 z}, \\
 E_z(z) &= -A_2 \frac{k_{spp}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} e^{ik_{spp}x} e^{-k_2 z}.
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

При  $z < 0$ :

$$\begin{aligned}
 H_y(z) &= A_1 e^{ik_{spp}x} e^{k_1 z}, \\
 E_x(z) &= -iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} k_1 e^{ik_{spp}x} e^{k_1 z}, \\
 E_z(z) &= -A_1 \frac{k_{spp}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} e^{ik_{spp}x} e^{k_1 z}.
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – чисто мнимые числа с положительной мнимой частью. Обратная ей величина  $\hat{z}_{1,2} = \frac{1}{|k_{1,2}|}$  определяет длину затухания полей в направлении, перпендикулярном границе раздела сред и представляет собой поперечный масштаб лока-

лизации волны в соответствующих средах. Непрерывность  $H_y$  и  $E_x$  на границе раздела двух сред требует равенств:

$$A_1 = A_2, \quad \frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m} > 0 \quad (1.17)$$

Из этого следует, что поверхностные волны могут существовать только на границах раздела материалов с противоположными знаками действительных частей их диэлектрических проницаемостей, то есть на границах раздела проводников и диэлектриков.

Выражение для  $H_y$  должно удовлетворять волновому уравнению 1.13, что дает:

$$\begin{aligned} k_1^2 &= k_{spp}^2 - k_0^2 \varepsilon_m, \\ k_2^2 &= k_{spp}^2 - k_0^2 \varepsilon_d. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Комбинируя уравнения (1.18) и (1.17), получаем дисперсионное соотношение для ППП:

$$k_{spp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)}} > k_0. \quad (1.19)$$

Из аналогичных соображений для ТЕ-мод получим:  $A_1(k_1 + k_2) = 0$ , где  $A_1$  - амплитуда  $E_y(z)$ . Из этого выражения следует, что  $A_1 = 0$ . Таким образом, поверхностных мод с ТЕ-поляризацией не существует.

На рисунке 1.4 показаны законы дисперсии объемных и поверхностных плазмонов.

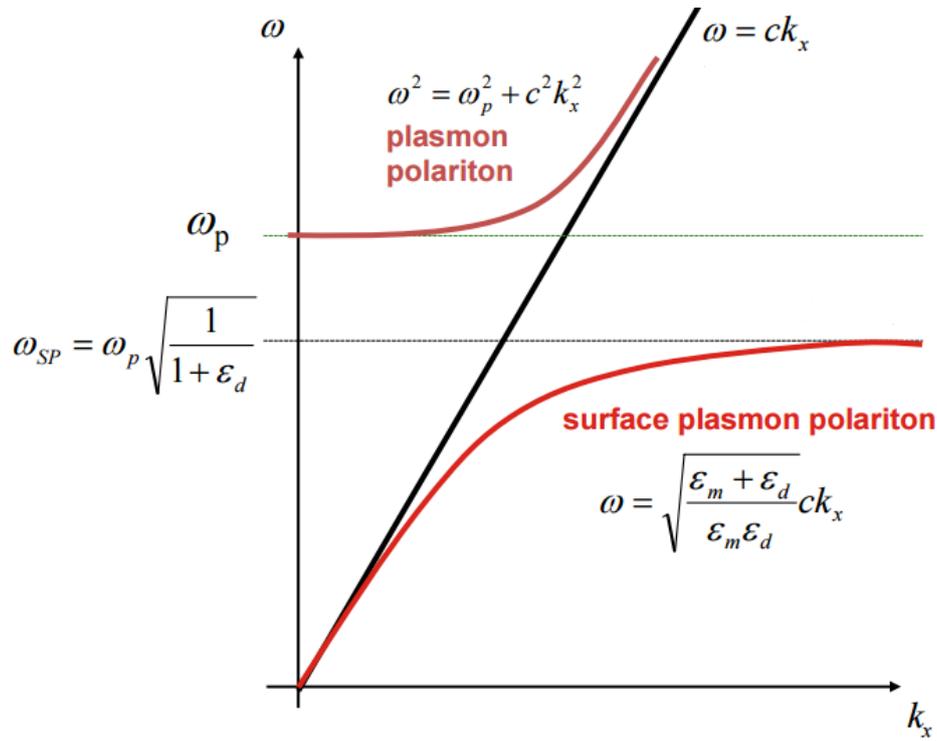


Рисунок 1.4: Законы дисперсии для объемного плазмона (bulk plasmon polariton) и поверхностного плазмон-поляритона (surface plasmon polariton).

Поскольку корневая дисперсия означает бесконечную скорость плазмонов в пределе малых волновых векторов, то в этом пределе реальная дисперсия 2D-плазмонов становится не корневой, а линейной, с наклоном, отвечающим скорости света. В пределе больших волновых чисел частота ППП приближается к характерной частоте поверхностного плазмона:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}}. \quad (1.20)$$

Действительная часть волнового вектора поверхностного плазмон-поляритона  $k_{spp}'$  определяет его длину:

$$\lambda_{spp} = \frac{2\pi}{k_{spp}'} = \lambda_0 \left( \frac{\epsilon_d + \epsilon_m'(\omega)}{\epsilon_d \epsilon_m'(\omega)} \right)^{1/2}. \quad (1.21)$$

Мнимая часть волнового вектора поверхностного плазмон-поляритона  $k_{spp}''$  описывает его затухание вдоль границы раздела сред металл/диэлектрик:

$$k_{spp}'' = k_{spp}' \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m''(\omega)}{2\varepsilon_m'(\omega)(\varepsilon_m'(\omega) + \varepsilon_d)}, \quad (1.22)$$

$L_{spp} = \frac{1}{k_{spp}''}$  - расстояние, на котором электрическое поле ослабевает в  $e$  раз.

$$\hat{z}_{1,2} = \frac{1}{|k_{1,2}|} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \sqrt{\frac{|\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)|}{\varepsilon_{m,d}^2}} \quad (1.23)$$

представляет собой поперечный масштаб локализации волны в соответствующих средах.

Затухание плазмонов обусловлено следующими механизмами: столкновительным (рассеяние на фонах, примесях и дефектах), бесстолкновительным (затухание Ландау, вызванное рождением электронно-дырочных пар при больших волновых векторах) и межзонным поглощением (электроны из заполненных зон ниже ферми-уровня переходят в более высокие по энергии зоны).

ППП обладают рядом свойств, отличающих их от объемных электромагнитных волн:

1) Поверхностные плазмон-поляритоны могут существовать только на границах раздела материалов с различными знаками действительных частей их диэлектрических проницаемостей, то есть на границах раздела металлов и диэлектриков.

2) Поверхностные волны имеют только ТМ- (или р-) поляризацию, в которой отличны от нуля лишь компоненты  $E_x$ ,  $E_z$  и  $H_y$ .

3) ППП сильно локализованы вблизи границы раздела сред. Данная локализация образуется, потому что у поверхностных волн  $z$ -компоненты волнового вектора являются чисто мнимыми и поэтому наблюдается экспоненциальное спадаение полей при удалении от границы раздела.

4) Волновое число (следовательно, и импульс) поверхностного плазмон-поляритона больше волнового числа фотона в свободном пространстве при фиксированной частоте (см. рисунок 1.4). То есть не представляется возможным воз-

буждение поверхностного плазмона обычными фотонами. Поэтому используются специальные методы возбуждения ППП – призмный (см. рисунок 1.5) или решеточный ввод.

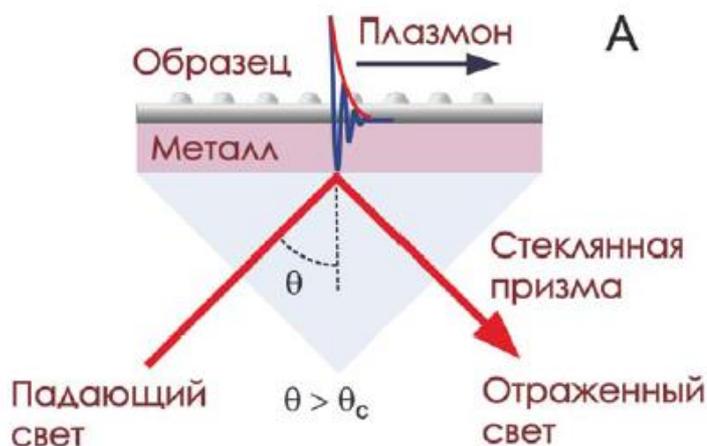


Рисунок 1.5: Схема Кречмана для генерации ППП.

Фазовый синхронизм для фотона и плазмона не выполняется при обычных условиях. Однако ситуацию можно изменить несколькими путями – за счет использования гетероструктуры, состоящей из чередующихся слоев металла и диэлектрика, или за счет ввода света на структуру решетчатого типа. Рассмотрим первый случай - для простоты возьмем в качестве первого диэлектрика воздух ( $\epsilon_{d1} = 1$ ), а в качестве второго диэлектрика – оптически более плотную среду, например, стеклянную призму с  $\epsilon_{d2} = 1,5$  (см. рисунок 1.5). Тогда на границе металл-стекло проекция волнового вектора фотона на ось  $x$  равна  $k_x = k_0 \sqrt{\epsilon_{d2}} \sin \theta$  и, таким образом, фазовый синхронизм может быть выполнен на границе между металлом и оптически менее плотной средой, т.е. воздухом. Эта ситуация показана на рисунке 1.6 А, на котором дисперсионная кривая плазмона на границе металл-воздух пересекает дисперсионную прямую фотона, распространяющегося в стекле.

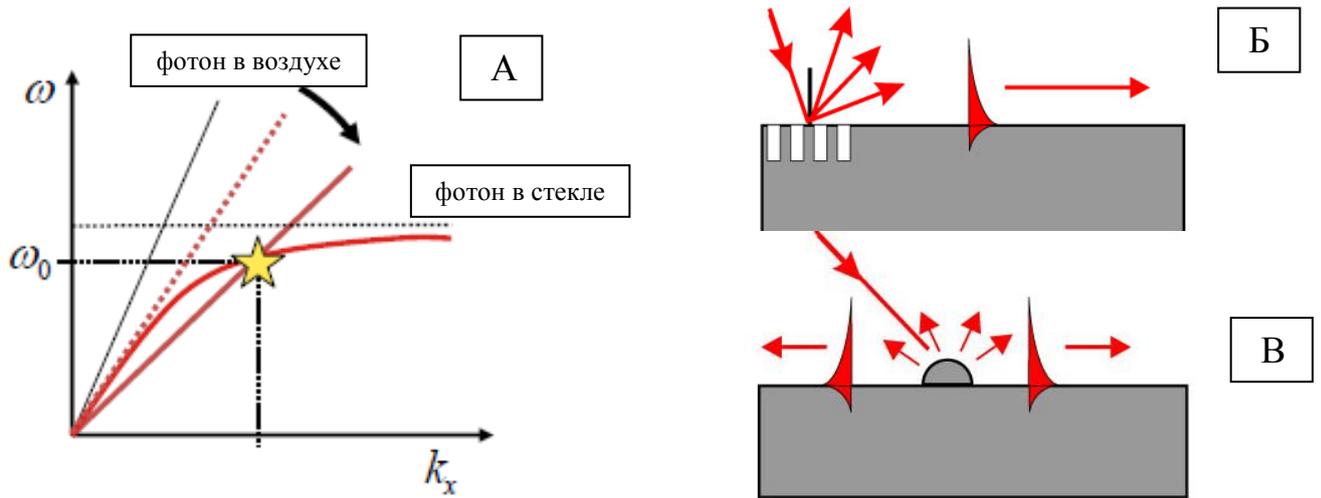


Рисунок 1.6: Схематические изображения выполнения условий фазового синхронизма и возбуждения поверхностного плазмон-поляритона. А - при призмном вводе света, Б - при решетчатом вводе света, В – при дифракции света на нанонеднородностях поверхности.

Условие фазового синхронизма может выполняться также и при решетчатом вводе света - при дифракции фотона на периодической структуре (см. рисунок 1.6 Б). Периодически перфорирован может быть как металл, так и диэлектрик. Такая структура может иметь периодическую структуризацию в одном или двух измерениях. В этом случае условие фазового синхронизма выглядит следующим образом:

$$k_0 \sqrt{\varepsilon_d} \sin \theta = k_{spp} + n_1 \mathbf{G}_x + n_2 \mathbf{G}_y, \quad (1.24)$$

где  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость среды, из которой падает свет,  $\theta$  – угол падения,  $\mathbf{G}_x = \mathbf{e}_x * 2\pi/d_x$  и  $\mathbf{G}_y = \mathbf{e}_y * 2\pi/d_y$  – векторы обратной решетки, параллельные плоскости раздела металл-диэлектрик,  $d_x$  и  $d_y$  – периоды решетки вдоль осей  $x$  и  $y$ ,  $\mathbf{e}_x$  и  $\mathbf{e}_y$  – единичные векторы осей  $x$  и  $y$ .

ППП также могут возбуждаться на поверхностях со случайной шероховатостью или с локализованными рассеивателями (см. рисунок 1.6 В), на которых происходит дифракция падающего света, и поэтому становится возможным выполнение условия фазового синхронизма:

$$k_0 \sqrt{\varepsilon_d} \sin \theta = k_{spp} \pm \Delta k_x, \quad (1.25)$$

где компоненты импульса  $\Delta k_x$  обеспечиваются вследствие рассеяния на неоднородностях поверхности. Уравнение 1.25 показывает, что любая поверхностная шероховатость создает канал для распространения ППП [30].

Как следует из равенств 1.21 и 1.22, для эффективного возбуждения ППП на определенной частоте металл должен обладать высокой по модулю действительной частью и маленькой мнимой частью диэлектрической проницаемости на этой частоте. Требование иметь высокую по модулю действительную часть диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне выполняется в ряде металлов: серебро, золото, медь, алюминий.

Однако в оптическом частотном диапазоне во всех перечисленных металлах кроме серебра наблюдается рост мнимой части диэлектрической проницаемости из-за возникновения межзонных переходов (см. рисунок 1.7). Фотоны, ответственные за межзонные переходы, переводят электроны из заполненных зон ниже ферми-уровня в более высокие по энергии зоны. Это является одной из причин затухания плазмон-поляритонов вследствие конкуренции между двумя возбуждениями при облучении раздела сред металл/диэлектрик электромагнитным излучением.

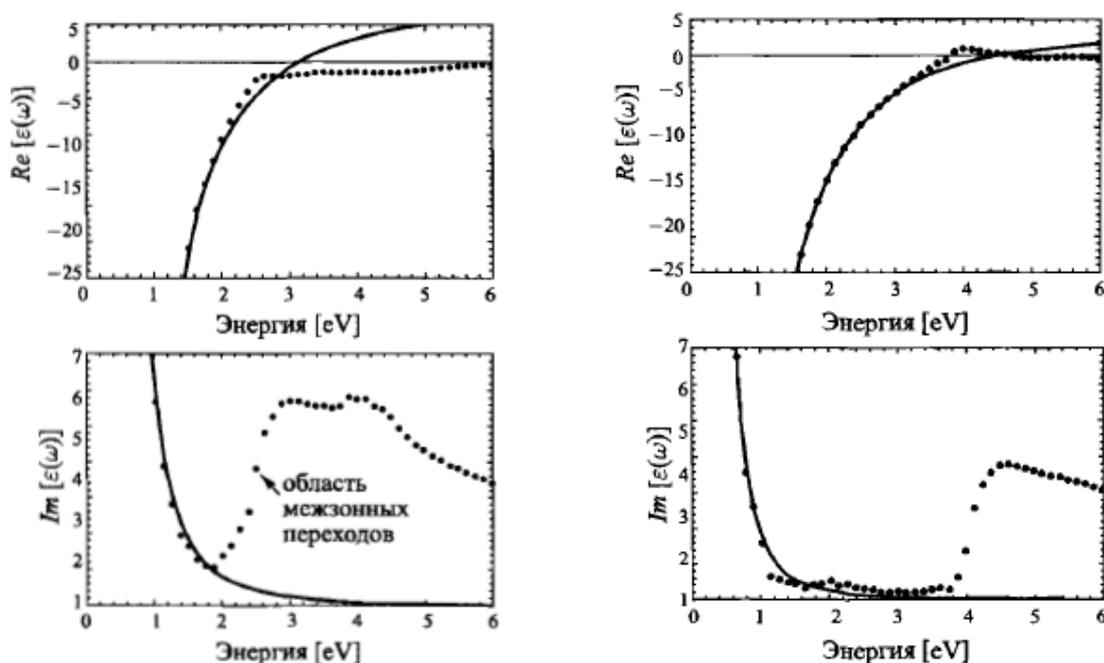


Рисунок 1.7: Реальные (сверху) и мнимые (снизу) части диэлектрической проницаемости газа свободных электронов (сплошная линия) золота (слева) и серебра (справа), согласованные с экспериментальными данными (точки). Из работы [31].

Для благородных металлов межзонные переходы начинают появляться при энергиях, превышающих 1эВ. Из рисунка 1.7 видно, что использование серебра более эффективно для возбуждения плазмон-поляритонов в видимом оптическом диапазоне частот.

### 1.1.3. Локализованные поверхностные плазмоны

Локализованный поверхностный плазмон представляет собой электромагнитное поле и связанное с ним коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наноструктурах.

При уменьшении размеров металла до 10-50 нм (до порядка глубины проникновения электромагнитного поля) свойства поверхностных плазмон-поляритонов сильно зависят от геометрических размеров элементов металлической структуры. В металлических наночастицах электромагнитная волна смещает все свободные электроны проводимости относительно ионов кристаллической решетки в наночастице. В результате, поверхностные заряды разных знаков, накопленные на противоположных концах наночастицы, создают возвращающее поле. Эта система представляет собой осциллятор, свойства которого определяются его окружением, эффективной массой электрона, плотностью электронов в металле и сильно зависят от геометрии наночастицы. Кривизна поверхности наночастицы изменяет действующую на электроны эффективную силу, приводя к усилению поля, как внутри, так и снаружи частицы. Эта ситуация определяет локализованный плазмонный резонанс.

Простейшим примером локализованного плазмона является плазмонный резонанс на металлическом наночастице. Вспомним, как распределено электрическое поле в воздухе вблизи шарика радиуса  $R$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , находящегося в воздухе ( $\epsilon_d = 1$ ), помещенного в однородное электрическое поле  $E_0$ . Ответ на этот вопрос хорошо известен в электростатике – напряженность поля внутри шара  $E_{loc}$  определяется выражением:

$$E_{loc} = [3/(\epsilon+2)] E_0, \quad (1.26)$$

а вне шарика на расстоянии  $d$  от его поверхности локальное поле уменьшается степенным образом, что характерно для диполя:

$$E_{\text{loc}}(d) = \left\{ 1 + \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \left[ \frac{R}{R + d} \right]^3 \right\} E_0 \quad (1.27)$$

Эта формула применима и для переменного электрического поля в случае, если длина волны света  $\lambda$  много больше размера шарика ( $\lambda \gg R$ ) и, кроме того, в этой формуле надо использовать не постоянную величину диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , а динамическую функцию  $\epsilon(\omega)$ . Важнейшим обстоятельством при этом является тот факт, что в металлах при частотах ниже плазменной функция  $\epsilon(\omega)$  является отрицательной. Именно эта особенность приводит к тому, что в знаменателе формулы 1.26 оказываются чрезвычайно малые значения, что и приводит в конечном итоге к гигантскому усилению локального поля. Для обращения в ноль знаменателя в формуле 1.26 необходимо, чтобы отношение частот света и плазменных колебаний в металле составляло  $[1/3]^{1/2}$ . Здесь необходимо сделать несколько оговорок.

Во-первых, знаменатель в формуле 1.26 никогда не обращается в нуль, поскольку плазменные волны затухают, что приводит к появлению ненулевой мнимой части диэлектрической проницаемости и, как следствие, к ограничению коэффициента усиления в локальном поле и в неупругом рассеянии.

Во-вторых, наличие затухания позволяет получать усиление не только при частотах света, отвечающих условию  $\omega^2 / \omega_p^2 = 1/3$ , но и в довольно большом интервале частот, ширина которого как раз определяется затуханием плазменных волн в металле.

В-третьих, критическое соотношение  $\omega^2 / \omega_p^2 = 1/3$  редко когда выполняется в реальных экспериментах, и этот факт, скорее всего, связан с тем, что реальные формы шероховатостей более напоминают не шарики, а иголки. А из электростатики известно, что если вместо шарика взять вытянутый эллипсоид, то вместо числа 2, которое стоит в знаменателе формулы 1.26, будет стоять параметр, зависящий от отношения длин осей эллипсоида.

В-четвертых, наночастицы редко бывают изолированными и, если они находятся на близком расстоянии друг от друга, они взаимодействуют и их резонансные свойства изменяются.

Таким образом, учитывая эти четыре замечания, можно понять, почему коэффициенты усиления оказываются ограниченными, почему ширина резонансного контура усиления локального поля и рамановского рассеяния света не является узкой функцией частоты, почему максимум усиления для частиц произвольной формы не отвечает соотношению  $\omega^2 / \omega_p^2 = 1/3$  и почему, рассматривая взаимодействующую систему наночастиц, нельзя пользоваться формулами 1.26 и 1.27.

Как говорилось выше, в случае наночастицы резонансной является частота  $\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ . К примеру, в случае длинного круглого цилиндра резонансная частота равна:  $\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ , а для тонкой круглой пластинки  $\omega_{res} = \omega_p$ .

На рисунке 1.8 показано, как изменяется ширина и положение резонансного контура усиления локального электромагнитного поля в зависимости от размеров, формы и материала наночастиц.

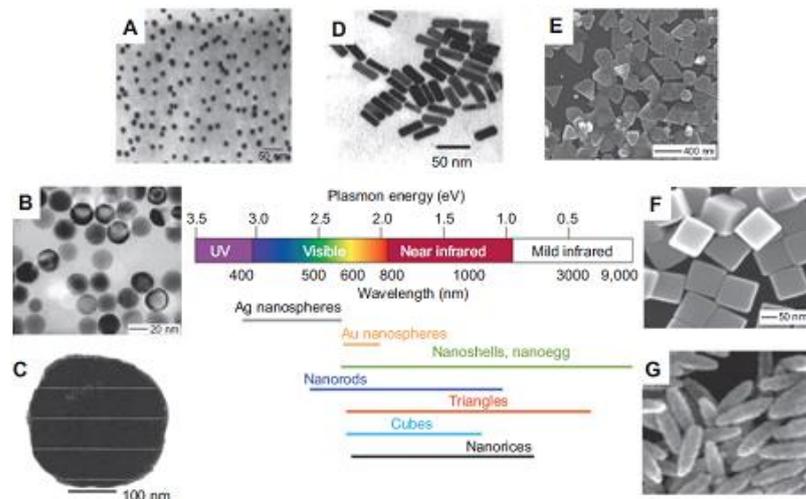


Рисунок 1.8: Электронные фотографии наночастиц. А – серебряные наносферы; В – золотые наносферы; С – наноструктуры – «раковины» с ядром из  $\text{SiO}_2$  и оболочкой из  $\text{Ag}$ ; D – наностержни; E – наноструктуры в виде треугольников; F – нанокубики; G – наноструктуры, по форме напоминающие зерна риса.

По центру – диапазон плазмонного резонанса в зависимости от морфологии частиц. Из работы [32].

### 1.1.4. Краевые плазмоны

Если в случае металлической пластины добавить еще один край (например, в направлении  $x$ ), то это приведет к появлению еще одной плазменной моды – краевому или периметрическому плазмону [33]. Дисперсия краевого плазмона является бесщелевой и описывается корневым законом. Отличие дисперсий краевого и поверхностного плазмонов заключается лишь в численном коэффициенте, величина которого существенно зависит от формы края (см. рисунок 1.9).

В 2008 году Морено с коллегами опубликовали работу [34] об исследовании эффекта фокусировки электромагнитных полей за счет возникновения краевых плазмон-поляритонов (wpp – Wedge Plasmon Polaritons) при последовательном уменьшении угла раствора металлического клина на границе с воздухом.

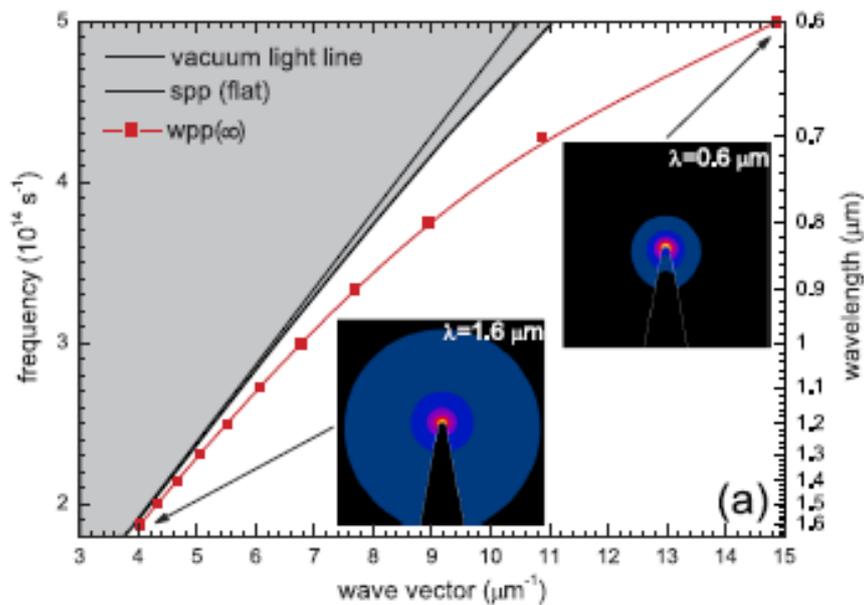


Рисунок 1.9: Красная кривая - закон дисперсии краевого плазмон-поляритона (wpp); толстая черная кривая – закон дисперсии поверхностного плазмон-поляритона в случае плоской границы раздела металл/воздух; тонкая серая линия – закон дисперсии света в вакууме. Рисунок из работы [34].

На рисунке 1.9 приведен закон дисперсии краевого плазмона для металлического клина с углом раствора  $20^\circ$  и радиусом кривизны края 10 нм.

Исследования дисперсии 2D-, 1D- и краевых плазменных возбуждений, а также влияние эффектов запаздывания и магнитного поля на дисперсию этих мод,

были проведены в полупроводниковых низкоразмерных структурах (в квантовых ямах GaAs/AlGaAs), где совершенство электронных систем, а также возможность изменять в широких пределах электронную плотность позволяют проводить спектральные исследования с разрешением до 0.1 ГГц и подробно исследовать различные физические явления [35-38].

## **1.2. Методы визуализации усиленного электромагнитного поля вблизи наноструктур**

### **1.2.1. Излучение белого света со спектром в виде супер–континуума под действием мощного импульсного пикосекундного лазера**

Авторы работы [23], опубликованной в журнале Science в 2005 году, исследовали возможность усиления амплитуды электромагнитного поля в золотых дипольных нанометровых антеннах, специально разработанных для того, чтобы резонанс возникал на оптических частотах. Авторы получили ответ, что резонанс действительно наблюдается, и он отвечает классическому случаю, когда размер антенны равен половине длине волны падающего света, однако, как было показано, эффективная длина волны существенно отличается от длины волны света в вакууме.

Для измерения амплитуды электромагнитного поля в зазоре металлической антенны авторы этой работы использовали следующий метод: под действием импульсного пикосекундного лазера большой мощности в антенном зазоре генерируется излучение белого света со спектром в виде супер–континуума (см. рисунок 1.10). Ранее [39] было показано, что за излучение белого света при больших накачках отвечает процесс четвертого порядка нелинейности, найденный в различных диэлектрических материалах, таких как стекло и вода, но не в золоте. Следовательно, этот процесс дает информацию об усиленном электромагнитном поле, которое возникает вне металлической полоски.

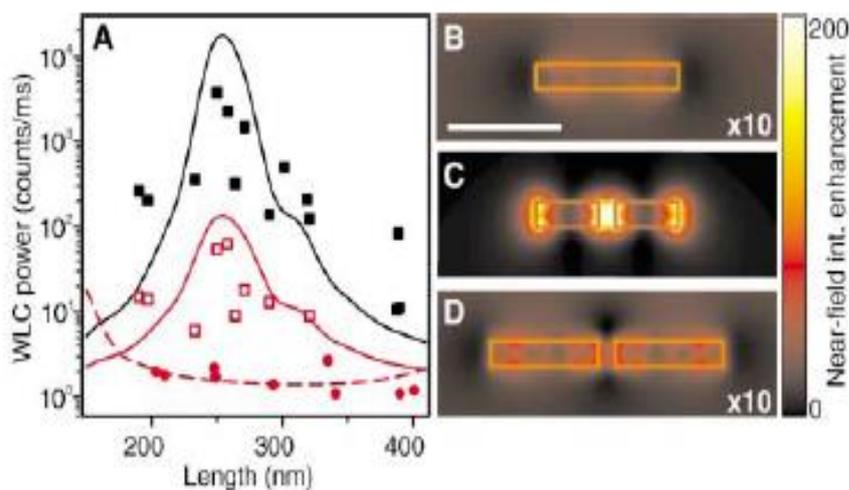


Рисунок 1.10. А - Зависимости мощности излучения белого света от длины металлической антенны/полоски. Черные квадраты – антенны, облученные лазерной накачкой мощностью 110 мкВт; красные полые квадраты - антенны, облученные лазерной накачкой мощностью 30 мкВт; красные круги - золотые полоски, облученные лазерной накачкой мощностью 110 мкВт; В – распределение интенсивности ближнего поля вблизи одиночной золотой полоски; С и D - распределение интенсивности ближнего поля вблизи резонансной антенны и нерезонансной, соответственно. Рисунок из работы [23].

Авторами было показано, что эмиссия белого света, происходящая из зазоров антенн, была в 1000 раз сильнее, чем от золотых полосок, но без зазора. Изменяя полную длину антенны, можно было наблюдать резонансное усиление амплитуды поля, которое наблюдается при длинах, равных половине эффективной длины волны возбуждающего излучения.

Тонкие дипольные антенны с длинами, близкими по своим значениям к половине длины волны лазерного излучения, изготавливались с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB). На начальном шаге золотые полоски имели следующие размеры: длину  $L =$  от 190 до 400 нм, ширину - 45 нм, толщину - 40 нм. На заключительном этапе половина полос была преобразована в оптические резонансные антенны путем сокращения узкого зазора между полосками. Зазор составлял 20 нм.

Для длины волны света 830 нм авторы работы [23] нашли, что резонансное усиление амплитуды электромагнитного поля возникает при длине золотой нанополоски 255 нм. Эта длина и другие результаты эксперимента хорошо согласуются

ся с теоретическими вычислениями, выполненными для описания плазменного резонанса в антенне с сильной концентрацией поля в зазоре. Говоря об измерении коэффициента усиления амплитуды электромагнитного поля в зазоре антенны, авторы делают очень аккуратное утверждение, что коэффициенты усиления могут достигать нескольких десятков. Это связано с тем, что сам метод детектирования усиленного поля по излучению белого света является плохо изученным, а характер нелинейности, ответственной за это излучение, не является установленным. Поэтому вывод авторов работы [23] является скорее качественным и говорит лишь о наличии антенного резонанса в эффекте усиления поля. Вместе с тем, эффект гигантского усиления рамановского (неупругого) рассеяния света органическими веществами, измеренный на наноструктурированных металлических подложках, является линейной функцией мощности оптической накачки и потому позволяет прямым способом измерять квадрат амплитуды электромагнитного поля и его усиление.

### **1.2.2. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние света и люминесценция в различных веществах**

Явление рамановского (неупругого) рассеяния света заключается в том, что при взаимодействии лазерного излучения фиксированной частоты  $\omega_L$  с веществом происходят процессы рассеяния света, которые сопровождаются рождением в этом веществе различных мод колебательных или вращательных возбуждений с характерными частотами  $\Omega_i$ , что приводит к появлению новых линий в спектре рассеянного света, которые сдвинуты от лазерной линии  $\omega_L$  на частоты  $+\Omega_i$  (антистоксовская компонента) и  $-\Omega_i$  (стоксовская компонента). Из набора возбужденных состояний  $\Omega_i$ , измеренного по спектру рассеянного света, можно однозначно сделать заключение о природе молекул, из которых состоит исследуемое вещество. Этот факт и обеспечивает ценность метода неупругого рассеяния света. Механизм этого явления аналогичен гетеродинному эффекту, хорошо известному в радиофизике, и связан с появлением новых комбинированных частот в

спектре электромагнитных колебаний, если амплитуду основной несущей частоты излучения модулировать на более низкой частоте. В случае рассеяния света можно говорить, что низкочастотное внутримолекулярное колебание атомов с частотой  $\Omega$  модулирует высокочастотное колебание дипольного момента молекул  $d(t)$ , который наводится в электронной подсистеме молекул электромагнитной волной лазерного излучения с несущей частотой  $\omega_L$  [40]:

$$d(t) = \alpha(\Omega, t) E(\omega, t) = \{\alpha_0 + (\delta\alpha/\delta Q) Q_0 \sin(\Omega t)\} E_0 \sin(\omega_L t) =$$

$$\alpha_0 E_0 \sin(\omega_L t) + (\delta\alpha/\delta Q) Q_0 \sin(\Omega t) E_0 \sin(\omega_L t) = \quad (1.28)$$

$$\alpha_0 E_0 \sin(\omega_L t) + 1/2(\delta\alpha/\delta Q) Q_0 E_0 \cos(\{\omega_L - \Omega\}t) - 1/2(\delta\alpha/\delta Q) Q_0 E_0 \cos(\{\omega_L + \Omega\}t),$$

где  $d(t)$  – это осциллирующий и потому излучающий дипольный момент молекулы,  $\alpha(\Omega, t)$  – электронная поляризуемость молекулы,  $(\delta\alpha/\delta Q) Q_0$  – рамановская поляризуемость молекулы, определяющая связь внутримолекулярного колебания с электронной поляризуемостью молекулы,  $Q_0$  – амплитуда молекулярного колебания,  $E_0$  – амплитуда электрического поля лазерной накачки. В последнем выражении три слагаемых отвечают соответственно упругому рассеянию света (рэлеевский член), рассеянию с рождением молекулярного колебания (стоксовский член) и рассеянию с поглощением колебания (антистоксовский член).

Абсолютная интенсивность рассеянного света определяется величинами электронной поляризуемости молекул, а также числом молекул, участвующих в процессе рассеяния. При этом отношение интенсивностей для рэлеевского и рамановского процессов определяются параметрами  $\alpha_0$  и  $(\delta\alpha/\delta Q) Q_0$ , соответственно. Обычно для большинства органических молекул интенсивности рэлеевского (упругого) и рамановского (неупругого) сигналов составляют порядка  $10^{-3}$  и  $10^{-6}$  от интенсивности лазерной накачки, соответственно. Именно слабая интенсивность неупругого рассеяния ограничивает применимость метода неупругого рассеяния света для анализа веществ, а возможность детектирования рассеяния света с одиночной молекулы выглядит фантастической.

Действительно, оценим возможное количество рассеянных фотонов, которое можно ожидать при рассеянии света на одиночной молекуле. Будем считать, что лазерный свет мощностью 1 Вт (что соответствует потоку  $10^{19}$  фотонов в секунду) сфокусирован с помощью микроскопа в пятно 10 микрон, и свет поглощается в твердом молекулярном состоянии вещества на глубине 1 микрон. Если считать, что характерный размер органической молекулы около 100Å, то в объеме 10 микрон x 10 микрон x 1 микрон находится  $10^8$  молекул и, учитывая, что отношение интенсивности рамановского сигнала и лазерной накачки составляет  $10^{-6}$ , получим, что число рассеянных фотонов на одиночной молекуле составляет  $10^5$  фотонов в секунду. При этом необходимость провести спектральный анализ рассеянного света значительно уменьшает возможности по детектированию, поскольку пропускание даже самого простого (одиночного) спектрометра составляет величину  $10^{-1}$ , кроме того, апертура спектрометра составляет величину (1/6 или меньше), и поэтому из угла 360 градусов, в который происходит рассеяние света, лишь небольшая часть ( $10^{-3}$ ) рассеянных фотонов удастся собрать для спектрального анализа. Кроме того, квантовый выход кремниевых матричных детекторов позволяет регистрировать лишь каждый второй фотон, да и плотность мощности лазерной накачки необходимо уменьшить на пару порядков, чтобы молекула не разваливалась от перегрева. В результате получается, что из потока  $10^5$  рассеянных фотонов в секунду остается около  $10^{-1}$  фотонов в секунду, и регистрация такого слабого потока является чрезвычайно сложной проблемой.

Ситуация радикально изменилась после открытия явления гигантского усиления рамановского рассеяния за счет применения неровных металлических поверхностей.

Эффект гигантского усиления рамановского рассеяния (Surface enhanced Raman Scattering – SERS) был открыт в 1974 году Флейшманом [3], который пытался усилить сигнал неупругого рассеяния за счет увеличения площади поверхности серебряной подложки. Идея заключалась в том, что, если вместо ровной поверхности серебра использовать неровную, то ее площадь может увеличиться в разы, а, следовательно, число молекул, осажденных на поверхность, значительно

возрастет. Кроме того, сигнал неупругого рассеяния света будет собираться значительно лучше из-за увеличения площади отражающей поверхности, что должно обеспечивать пропорциональный рост интенсивности полезного сигнала рассеяния. Для получения неровной поверхности серебра Флейшман использовал метод анодного травления, а в качестве объекта исследования он использовал органическую молекулу пиридина  $C_5H_5N$ . В результате Флейшману удалось получить значительное усиление сигнала неупругого рассеяния света, однако через несколько лет стало понятно, что обнаруженное усиление слишком велико и не может быть объяснено лишь увеличением площади серебряной поверхности.

Начиная с самых первых работ, в которых был обнаружен эффект SERS - поверхностного усиления рамановского рассеяния [3, 41, 42], остается открытым фундаментальный вопрос о природе гигантского усиления оптического отклика наноструктурами. Установление механизма гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния света и люминесценции (Surface Enhanced Luminescence - SEL) необходимо также для создания ультрачувствительных и высокоселективных оптических биосенсоров [43].

На настоящий момент общепринята точка зрения, согласно которой поверхностное усиление сигналов рамановского рассеяния и сигнала люминесценции на металлических наноструктурах обусловлено комбинированным действием двух главных эффектов: электромагнитного механизма усиления [44-46] и химического механизма усиления [47-49]. Электромагнитное усиление вызвано действием на исследуемые молекулы ближнего оптического поля, усиленного в приповерхностной области наноструктуры за счет резонансного возбуждения поверхностных плазменных колебаний в металлических кластерах. Параметры резонансного возбуждения плазмонов и масштаб усиления ближнего оптического поля зависят от морфологии наноструктуры, параметров проводимости использованного металла, а также от свойств диэлектрического окружения.

Согласно теории поля, интенсивность излучения пропорциональна квадрату второй производной по времени от дипольного момента. Таким образом, если в результате рассеяния возникают колебания дипольного момента молекулы, ин-

тенсивность рассеянного света будет пропорциональна квадрату локального поля и четвертой степени стоксовой частоты. Учитывая, что усиленное локальное поле не только раскачивает колебания молекулы, но и обеспечивает усиленное переизлучение рамановского рассеяния света (т.е. одиночная металлическая наночастица, находящаяся в поле молекулярного диполя, усиливает излучение этого диполя на стоксовой частоте), следует заключить, что полная интенсивность рамановского рассеяния света от молекулы, находящейся вблизи одиночной металлической наночастицы, будет пропорциональна четвертой степени локального поля!

Вспоминая формулу 1.27, зависимость интенсивности рамановского рассеяния света от расстояния  $d$ , отделяющего молекулу и одиночный металлический наночастицу, описывается двенадцатой степенью, что требует обеспечить наименьшее  $d$  путем приближения молекулы к поверхности шарика.

Важно подчеркнуть условия, необходимые для получения гигантского усиления рамановского рассеяния света на одиночных металлических наноструктурах:

1. Необходимо использовать металлические шарики, эллипсоиды или шероховатости, размер которых значительно меньше длины волны света, используемого для рассеяния.
2. Частота света должна быть в 2-3 раза меньше плазменной частоты металла подложки.
3. Размер молекул не должен быть больше характерного размера металлических шариков.
4. Расстояние между молекулой и металлическими шариками должно быть как можно меньше и не должно превышать размер шарика.

К примеру, для простейшего модельного случая изолированных серебряных наносфер область резонансного возбуждения плазменных колебаний лежит в диапазоне 350–450 нм, а пиковые значения коэффициента электромагнитного усиления сигнала SERS имеют порядок величины  $10^6$ – $10^7$  [50, 51].

В случае ансамблей близко расположенных наночастиц (иными словами, кластеров) осциллирующие диполи отдельных наночастиц электродинамически взаимодействуют с образованием коллективных мод плазменных возбуждений,

охватывающих кластер целиком [48]. Усиление SERS распределено в таких структурах крайне неоднородно. В некоторых пространственных областях кластеров оно может достигать рекордных порядков (10–12) величины [52], обеспечивая одномолекулярную чувствительность. Во всех случаях электромагнитный механизм усиления задается конфигурацией наноструктуры и условиями оптического возбуждения и детектирования. Поэтому он не зависит от рода тестовых молекул или иных объектов.

Для молекул адсорбата, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, возможно наличие дополнительного механизма усиления SERS, возникающего из-за связи электронных орбиталей молекулы и состояний зоны проводимости металлической поверхности. Это явление носит название эффекта химического усиления (или, альтернативно, усиления первого монослоя). Действие химического механизма усиления мультипликативно сочетается с электромагнитным механизмом усиления, но зависит от рода молекулы и ее химического сродства с поверхностью металла. Масштаб химического усиления оценивается не более чем в два порядка величины [48].

Согласно многочисленным теоретическим исследованиям [47, 48, 53] механизмы усиления SERS и SEL тесно связаны. Оба эффекта определяются величиной усиления электрического поля в приповерхностной области наноструктуры с той лишь разницей, что SERS включает усиление оптического отклика как на частоте возбуждающего излучения, так и на частоте рассеянного излучения, а поверхностно-усиленная люминесценция – только на частоте фотовозбуждения.

### **1.2.3. Люминесценция квантовых точек**

Как известно, при уменьшении размера кристалла до наномасштаба движение электронов ограничивается размерами области, в которой они могут находиться. Классификация квантово-размерных структур проводится по числу измерений, в которых ограничено движение электронов - это 2D-структуры (квантовые ямы), 1D-структуры (квантовые проволоки) и 0D-структуры (квантовые точки). В случае квантовых точек движение электронов ограничено во всех измере-

ниях. На рисунке 1.11 схематически изображен процесс преобразования непрерывного закона дисперсии в дискретный при уменьшении размерности структуры.

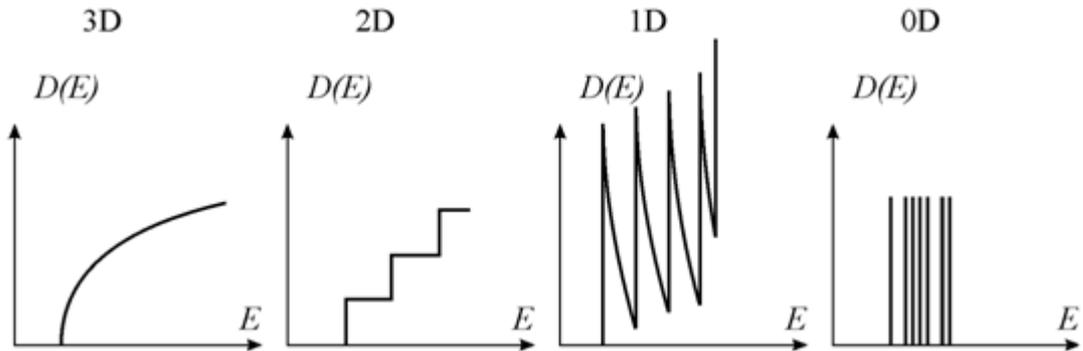


Рисунок.1.11: Плотность электронных состояний  $N(E)$  как функция размерности структуры.

Бурному развитию методик по созданию квантовых точек способствовали эпитаксиальные технологии выращивания кристаллов - молекулярная пучковая эпитаксия (МВЕ - molecular beam epitaxy). В этой технологии в высоком вакууме на поверхности подложки происходит реакция синтеза кристаллической структуры (рост эпитаксиального слоя) за счет направленных молекулярных пучков различных материалов, которые испаряются из специальных тиглей. Как правило, рост эпитаксиального слоя проводится с низкой скоростью (несколько ангстрем в секунду) и может быть практически мгновенно остановлен. Благодаря специализированной технике, основанной на дифракции быстрых электронов, осуществляется контроль выращивания с точностью до одного атомного слоя. Это позволяет выращивать сколь угодно тонкие кристаллические слои. Из-за уменьшения толщины слоя материала  $V$  (см. рисунок 1.12) происходит появление уровней размерного квантования.

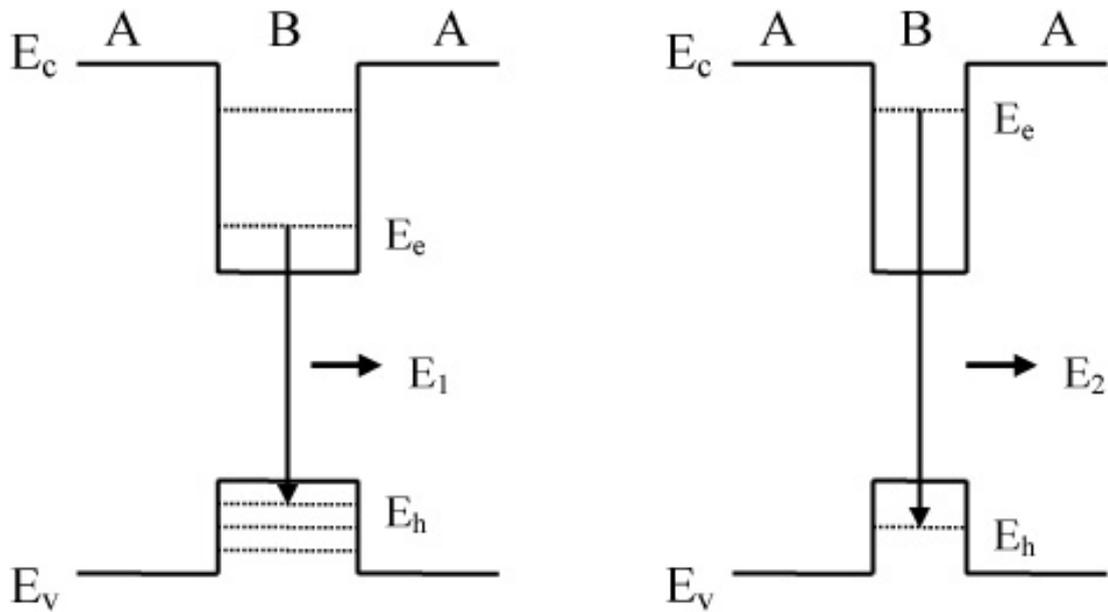


Рисунок 1.12: При уменьшении толщины материала В в гетероструктуре А/В/А появляются уровни размерного квантования.

Поскольку энергетический спектр определяет спектр излучения структуры, энергия фотона  $E_1$  и  $E_2$ , испускаемого при рекомбинации электрона и дырки, определяется не только ширинами запрещенных зон материалов А и В, но и шириной слоя (потенциальной ямы) и поэтому  $E_2 > E_1$ .

Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, полупроводниковые гетероструктуры и коллоидные квантовые точки стремительно проникают в различные области науки и техники [54, 55]. Квантовые точки обладают следующими оптическими характеристиками:

1. Имеют узкий симметричный пик флуоресценции (в отличие от органических красителей, для которых характерно наличие длинноволнового «хвоста»), положение которого регулируется выбором размера нанокристалла и его составом;
2. Для них характерна широкая полоса возбуждения;
3. Обладают высокой яркостью флуоресценции, определяемой высоким значением экстинкции и высоким квантовым выходом (для нанокристаллов CdSe/ZnS — до 70%);

4. Имеют высокую фотостабильность, что позволяет использовать источники возбуждения высокой мощности.

Именно эти особенности делают квантовые точки интересным объектом исследования в целях изучения их излучательных свойств в присутствии металлических наноплазмонных антенн. В отличие от органических молекул, имеющих неоднородную плотность распределения по поверхности при высыхании на наноструктурированной поверхности и низкую фотостабильность, интенсивность фотолюминесценции квантовых точек является стабильной. Таким образом, интенсивность излучения квантовых точек, окруженных металлическими наноплазмонными антеннами, является отличным щупом для измерения локального электромагнитного поля в антенном зазоре.

### **1.3. Перспективы использования оптических сенсоров на основе эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света**

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к разработке диагностических тестов по определению патогенных микроорганизмов, вирусов, раковых клеток, токсинов в биологических жидкостях организма человека [56-59]; загрязняющих веществ в воде и воздухе [60]; наркотических [61] и взрывчатых [62] веществ на различных поверхностях в следовых количествах с детекцией методом поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света.

Методы выявления белковых молекул, входящих в состав вирусных капсидов, мембран раковых клеток и клеток бактерий, в клинических образцах с применением принципов SERS часто базируются на твердофазном иммунохимическом анализе «сэндвич-типа», включающем иммобилизацию антител для иммунного захвата на твердой фазе, инкубацию с исследуемым образцом и детектирующими антителами и отделение от несвязавшихся детектирующих антител. Де-

тектирующие антитела связаны с SERS-репортером, позволяющим произвести индикацию сигнала с высокой чувствительностью.

В SERS-иммуноанализе широкое применение получили золотые или серебряные наносферы, помеченные SERS-репортерами и ковалентно связанные с антителами к выявляемому антигену. После образования иммунного комплекса и отмывки от несвязавшихся компонентов, при облучении лазером образующийся иммунный комплекс детектируется рамановским анализатором [63, 64].

В качестве SERS-репортеров часто используют флуоресцентные красители, такие как Cy5, R6G, FITC, а также 4-меркаптобензойная кислота, пиридин, 5,5'-дитиобис, 4,4'-дипиридил, толуидиновый голубой, малахитовый зеленый [11, 65-69].

Важное значение имеют работы по увеличению стабильности не только серебряных, но и золотых наночастиц. Широко распространенным методом стало изготовление наночастиц по принципу «core/shell» («ядро/оболочка») - покрытие Ag-наночастиц защитным слоем различного происхождения, например, золота или оксида кремния, к которому привязаны антитела и SERS-репортеры [70]. Такого рода биметаллические Ag+Au или комбинированные Ag+Au+Si субстраты сочетают высокий коэффициент усиления сигнала, присущий серебряным субстратам, с высокой стабильностью [71-73].

Заслуживает так же внимания использование пористых мембран для выделения иммунного комплекса и последующей его индикации, в том числе мембран, полученных методом ионно-трековой технологии с нанесённым на их поверхность тонким слоем золота или серебра. Проведение иммунохимического анализа базируется как на полном «сэндвич-методе», так и на концентрировании и выделении на поверхности пористой мембраны иммунных комплексов детектируемых антигенов с золотыми или серебряными наночастицами, одновременно модифицированными SERS-репортером и антителами к выявляемому аналиту. Применение пористых трековых мембран позволяет повысить чувствительность анализа при уменьшении времени проведения анализа по сравнению с ИФА [74-76].

Дополнительным преимуществом пористых мембран является возможность использования устройства на их основе для активного транспорта анализируемого образца и реагентов [75].

Распространенным способом сепарации иммунных комплексов и несвязавшихся детектирующих антител является применение принципов иммуномагнитной сепарации. Проведение реакции антиген-антитело во взвешенном состоянии с применением сенсibiliзованных антителами магнитных микрочастиц позволяет не только обеспечить эффективную сепарацию, но и ускорить реакцию.

Одна из первых работ по иммунохимической SERS-детекции вирусов посвящена выявлению маркера гепатита В – HBs-антигена [59]. Твердофазный SERS-иммуноанализ проводился на силиконовом или кварцевом субстрате с ковалентно иммобилизованными на его поверхности поликлональными антителами к HBs-антигену. После инкубации с образцами, содержащими HBs-антиген в различной концентрации, и последующей отмывки иммуночипа, проводилась вторая инкубация с золотыми наночастицами, модифицированными 4-меркаптобензойной кислотой и мышинными моноклональными антителами к HBs-антигену. После химического покрытия золотых наночастиц слоем серебра, проводилось измерение SERS-спектров 4-меркаптобензойной кислоты. По калибровочному графику зависимости интенсивности сигнала при  $1585\text{ см}^{-1}$  от концентрации был определён предел обнаружения HBs-антигена, который составил 0,5 нг/мл. Общая продолжительность анализа была более 4-х часов, однако авторы статьи не проводили оптимизацию метода.

Примером применения мультиплексного SERS-иммуноанализа вирусных антигенов служит работа J. Neng с соавторами. Описан иммунохимический метод, основанный на SERS-спектроскопии, для одновременной детекции двух аналитов: поверхностного антигена вируса Лихорадки Западного Нила и капсидного антигена вируса Лихорадки Долины Рифт [77]. Образование сэндвича происходило между парамагнитными частицами, модифицированными поликлональными антителами, специфичными к каждому из целевых маркёров, и золотыми наночастицами с экспонированными на их поверхности парами антитело-SERS-

репортер, также соответствующими каждому из аналитов. Количественное определение антигенов проводилось по зависимости интенсивности рамановских пиков, характерных для каждого из репортеров, от логарифма концентрации. В работе показана высокая чувствительность - предел обнаружения  $\sim 5$  фг/мл в фосфатном буферном растворе и  $\sim 25$  пг/мл в растворе с бычьей сывороткой.

Примером использования SERS-сенсоров для мультиплексного детектирования микроорганизмов может служить работа [78]. В ней описан эксперимент по нахождению двух видов микроорганизмов *Cryptosporidium parvum* (*C. parvum* oocyst) и *Giardia lamblia* (*G. lamblia* cyst) при их специфическом связывании с SERS-сенсорами при сканировании рамановским микроскопом поверхности фильтров (см. рисунок 1.13), через которые пропускался раствор с этими микроорганизмами.

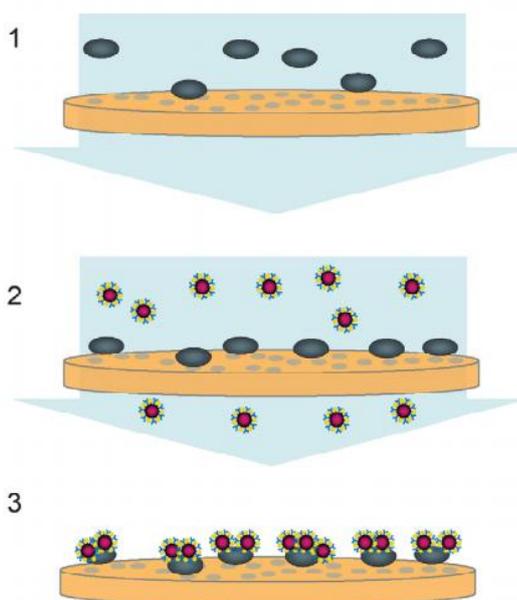


Рисунок 1.13: Схема пропускания раствора микроорганизмов через задерживающий фильтр. Рисунок из работы [78].

В качестве SERS-сенсоров в работе [78] выступали комплексы, состоящие из золотых наночастиц, антител и молекул-репортеров. Для *C. Parvum* антителом являлся IgM, а SERS – репортером - краситель RBITC (rhodamine B isothiocyanate). Для *G. Lamblia* антителом являлся IgG1, а SERS – репортером - краситель MGITC (malachite green isothiocyanate). На поверхности фильтра с по-

рами задерживались комплексы, содержащие наночастицы золота, антитела к детектируемым микроорганизмам, молекулы SERS-репортеры и исследуемые микроорганизмы. Затем регистрировался сигнал поверхностно-усиленного наночастичками золота рамановского рассеяния света от молекул красителей RBITC и MGITC при сканировании поверхности фильтра лазерным лучом. На рисунке 1.14 показаны рамановские топографии - распределения интенсивностей выбранных рамановских линий, которые присутствуют в спектрах красителей RBITC и MGITC.

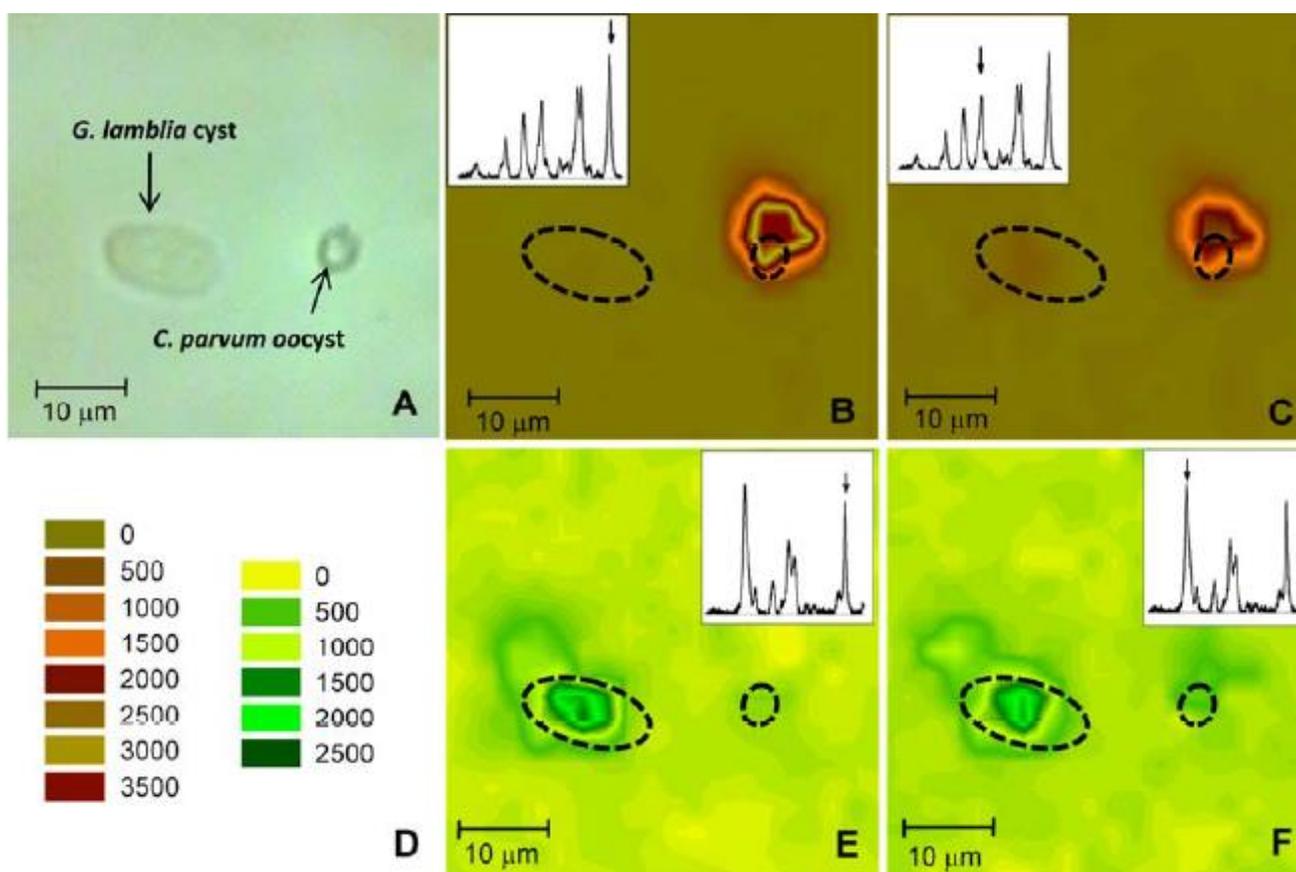


Рисунок 1.14: А – фотография с оптического микроскопа. На ней видны 2 вида микроорганизмов (*G. lamblia* cyst с красителем MGITC и *C. parvum* oocyst с красителем RBITC). В – карта распределения интенсивности рамановской линии 1645 см<sup>-1</sup> красителя RBITC. С – карта распределения интенсивности рамановской линии 1360 см<sup>-1</sup> красителя RBITC. В и С визуализируют местонахождение микроорганизма *C. parvum* oocyst на исследуемой области сканирования. D – легенда цветов в зависимости от интенсивности анализируемой рамановской линии. E – карта распределения интенсивности рамановской линии 1618 см<sup>-1</sup> красителя MGITC. F – карта распределения интенсивности рамановской линии 1175 см<sup>-1</sup> красителя MGITC. E и F визуализируют местонахождение микроорганизма *G. lamblia* cyst на исследуемой области сканирования. Рисунок из работы [78].

На рисунке 1.14 продемонстрировано, что на картах распределения интенсивностей рамановских линии  $1360\text{ см}^{-1}$  и  $1645\text{ см}^{-1}$  красителя RBITC видны очертания микроорганизма *S. parvum* oocyst, к которому химически “привязан” этот краситель. А на картах распределения интенсивностей рамановских линии  $1175\text{ см}^{-1}$  и  $1618\text{ см}^{-1}$  красителя MGITC видны очертания микроорганизма *G. lamblia* cyst, к которому химически “привязан” краситель MGITC.

В работе [79] предлагается быстрый и чувствительный способ по определению онкомаркеров PSA в сыворотке крови, основанный на регистрации сигнала SERS от молекул-репортеров MGITC, находящихся в связанных комплексах следующего вида: магнитный иммунокомплекс с антителом - онкомаркер PSA – золотые наночастички с антителом и красителем MGITC. Методика позволяет проводить упрощенный иммуноферментный анализ на PSA-онкомаркер без использования процессов промывания, так как связавшийся магнитный иммунокомплекс можно достаточно просто выделить с помощью магнитной панели. Значение минимальной детектируемой концентрации PSA-онкомаркера на основе этого оптического сенсора оценивалось ниже  $0,1\text{ нг/мл}$ . Эта величина значительно ниже, чем клиническое пороговое значение при диагностике рака простаты. Ожидается, что данный метод в дальнейшем станет клиническим инструментом для ранней диагностики рака простаты.

SERS-сенсоры очень перспективны в различных областях, где требуется быстрая индикация и идентификация веществ, из-за своей высокой чувствительности и возможности проведения мультиплексного анализа. В настоящее время проводится много исследований по разработке различных диагностических тестов и приложений для их визуализации.

## Глава 2

# Экспериментальная методика и образцы

## 2.1. Изготовление образцов

### 2.1.1. Образцы для изучения свойств поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света и люминесценции

Образцы для изучения свойств поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света и люминесценции от органических молекул были приготовлены в камере вакуумного термического напыления.

Многослойные структуры из слоев серебра и диэлектрика были нанесены на полированные кремниевые подложки. Последовательность слоев включала:

1) экранирующий слой серебра толщиной 50 нм; 2) изолирующий слой оксида кремния (SiO) толщиной 15 нм; 3) наноостровковый слой из серебра с массовой толщиной 6 нм; 4) отдаляющий слой диэлектрика SiO переменной толщины в диапазоне 0–60 нм. Последний слой SiO предназначался для отдаления тестовых молекул от наноостровкового слоя.

Морфология первых трех слоев подложки была фиксирована на всех этапах эксперимента, равно как и условия напыления каждого из слоев (скорость напыления, давление в камере и температура подложки). Переменная толщина отдаляющего слоя была реализована как на серии образцов с дискретным изменением толщины в диапазоне от 0 до 60 нм с шагом 10 нм, так и на структурах с градиентно изменяющейся толщиной пассивирующего слоя вдоль поверхности при фиксированной морфологии усиливающего слоя.

Такие образцы изготавливались за один цикл напыления слоистой структуры при использовании геометрической маски специальной геометрии (см. рисунок 2.1 d).

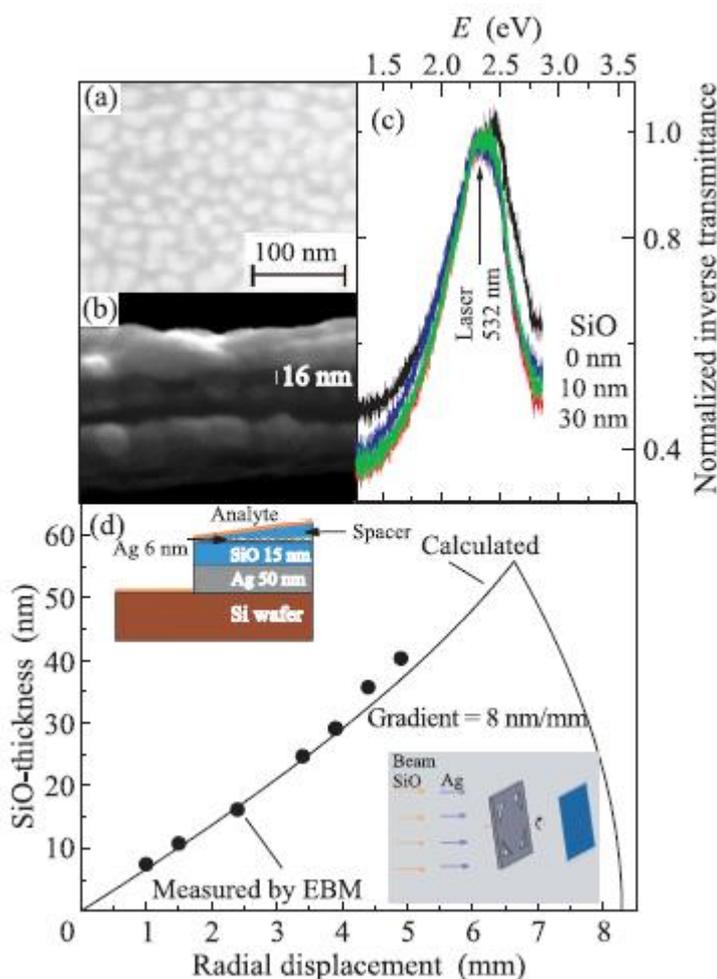


Рисунок 2.1: (a), (b) – Изображения поверхности и поперечного сечения SERS-подложки, полученные с помощью электронного микроскопа. (c) – Последовательность спектров поглощения SERS-подложек, пассивированных слоем SiO различной толщины. Стрелкой указано положение лазерной линии. (d) – калибровочные зависимости толщины градиентного слоя SiO: точки – зависимость, полученная при измерении поперечного сечения подложек, сплошная линия – зависимость, вычисленная из геометрии маски. На вставках – последовательность слоев подложки и схема напыления. Рисунок из работы [80].

Базовые слои 1–3 были напылены при расположении открытого участка маски непосредственно напротив поверхности подложки, что открывало поверхность для однородного напыления слоев. Перед напылением завершающего слоя осесимметричная маска приводилась во вращение с угловой скоростью 15 об/мин. В результате, экспозиция поверхности по отношению к пучку SiO становилась

переменной функцией радиальной координаты на поверхности в соответствии с геометрией профиля маски.

Морфология поверхности наноструктурированных образцов изучалась с использованием электронного микроскопа Jeol JSM7001F с пространственным разрешением 1 нм. Калибровочная кривая градиентного профиля, представленная в координатах радиальное смещение – толщина, была измерена при анализе поперечного сечения многослойной структуры и также вычислена на основании геометрической формы маски (см. рисунок 2.1 d). С помощью электронного микроскопа было подтверждено, что при массовой толщине больше 15 нм пассивирующий слой является сплошным и полностью покрывает nanoостровковый слой. На рисунке 2.1 b показано поперечное сечение наноструктуры, пассивированной 16-нанометровым слоем SiO и покрытой 50-нанометровым слоем серебра с целью увеличения контрастности изображения.

Кроме того, было проверено, что покрытие SERS-подложек слоем SiO в указанном интервале толщин не оказывает существенного влияния на положение контура плазменного поглощения, характеризующего резонансные свойства усиливающей наноструктуры (см. рисунок 2.1 c).

### **2.1.2. Изготовление комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов**

Комбинированные металл-диэлектрические наноструктуры, предназначенные для получения колоссального усиления сигнала рамановского рассеяния света, изготавливались следующим образом. На термически оксидированной кремниевой подложке (толщина окисла 300 нм) было изготовлено 100 активных полей размером 50x50 мкм, разделенных неактивными полями такого же размера (см. рисунок 2.2 a).

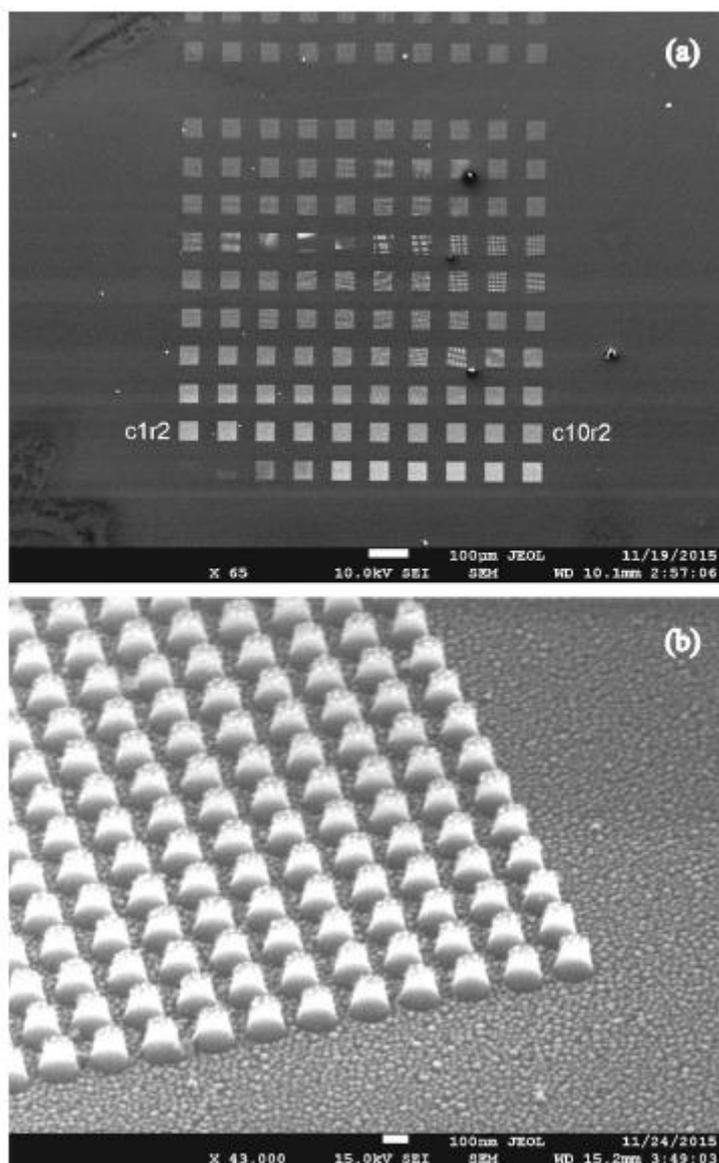


Рисунок 2.2: (а) – Фотография структуры, в которой изготовлено 100 активных полей размером  $50 \times 50$  мкм, разделенных неактивными полями с таким же размером (верхняя панель). В активных полях с помощью электронной литографии и плазменного травления созданы квадратные столбики высотой  $h$ , размером  $a$  и периодом  $2a$ . (б) – Фотография части одной из исследованных SERS-структур с диэлектрическим и металлическим резонаторами, полученная на электронном микроскопе. Планарный размер кварцевых столбиков 110 нм, период 220 нм, высота 130 нм. Рисунок из работы [81].

В активных полях с помощью электронной литографии и плазменного травления были сделаны квадратные столбики с высотой  $h$ , размером  $a$  и периодом  $2a$ . В неактивных полях кварцевые столбики отсутствовали. Эти поля служили для сравнительного анализа, в результате которого можно было измерить величину

дополнительного усиления рамановского сигнала (за счет изготовленного диэлектрического резонатора).

Размер  $a$  столбиков в активных квадратах изменялся в структурах первого типа в интервале от 50 до 545 нм (шаг 5 нм), а в структурах второго – от 550 до 1540 нм (шаг 10 нм). Высота столбиков  $h$  изменялась в различных структурах в диапазоне от 10 до 200 нм.

Для усиления сигнала рамановского рассеяния света вся структура (все активные и неактивные поля) покрывались тонким слоем серебра (толщиной 6 нм) с помощью метода термического напыления. При этом поверхность всей структуры покрывалась серебряными гранулами (они видны на рисунке 2.2 б), характерный размер которых в плоскости составлял 20–30 нм.

Для исследования изменения коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от параметров  $a$  и  $h$  диэлектрического резонатора вся структура равномерно покрывалась (с помощью раскрутки на центрифуге) одномолекулярным слоем органического вещества, а затем исследовалась с помощью рамановского микроскопа. В качестве основного рамановски-активного органического вещества чаще всего использовался 4-аминобензентиол (4-АВТ) (необходимо отметить, что результаты практически не зависели от выбранного вещества и характеризовали исключительно метаструктуру).

### **2.1.3. Наноостровки с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженные металлическими наноантеннами**

Свойства оптических наноантенн, изготовленных из серебра и золота, были исследованы с помощью излучения наноостровков (мез), содержащих 10-40 квантовых точек CdSe, заключенных между слоями ZnSe.

Расстояние между слоями квантовых точек и вершиной структуры составляло 15 нм. Наноструктуры из квантовых точек были выращены посредством молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs (001). Номинальная толщина осажденных пленок CdSe была около трех монослоев. Для создания одиночных мез с характерными линейными размерами  $d = 50-150$  нм и высотой 50 нм была

использована электронно-лучевая литография (применялся электронный микроскоп Jeol JSM7001F) и жидкостное травление.

Поскольку характерная плотность квантовых точек в гетероструктурах составляла  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ , то число квантовых точек в наноструктуре составляло от 5 до 60 штук. Для того, чтобы ослабить влияние флуктуаций числа квантовых точек в наноструктурах, необходимо было исследовать мезы с размерами 70 нм -100 нм, окруженные антеннами с зазором  $D = 110\text{-}140$  нм. С другой стороны, при дальнейшем увеличении размеров наноструктур эффекты усиления наноструктурами оптических свойств значительно ослаблялись. Таким образом, основными объектами изучения были наноструктуры квантовых точек CdSe с характерными размерами  $d \sim 100$  нм, которые были окружены металлическими наноструктурами (серебряными или золотыми) с определенной толщиной  $h=50$  нм, шириной  $w$ , изменяющейся в пределах от 100 нм до 300 нм, а также длиной  $L$ , варьирующейся от 60 нм до 2000 нм (см. рисунок 2.3).

Кроме того, помимо прямолинейной формы антенны, использовались гамма-дионные антенны S- и Z-типа (см. рисунок 2.3), которые были необходимы при исследовании селективности по циркулярной поляризации фотовозбуждения (использовалась линия генерации криптон-аргонового лазера 488 нм).

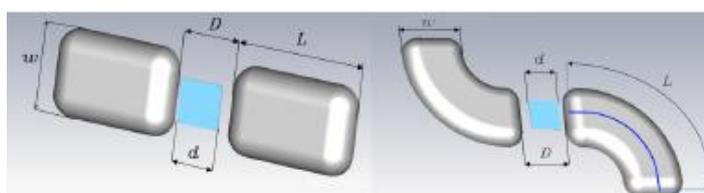


Рисунок 2.3: Схематическое изображение геометрических параметров для линейных антенн (слева) и антенн S-типа (справа). Рисунок из работы [82].

Все исследованные структуры были разбиты на подструктуры, в каждой подструктуре насчитывалось 16 наноструктур с квантовыми точками (см. рисунок 2.4).

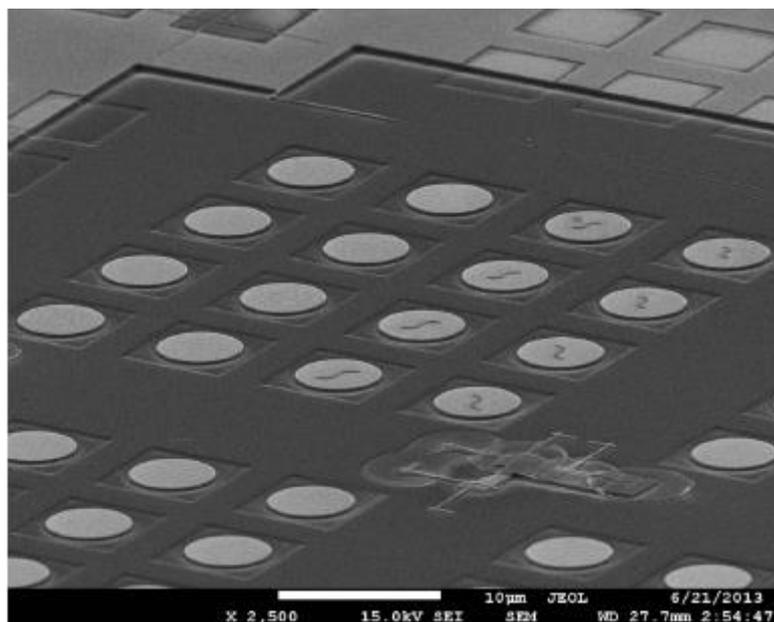


Рисунок 2.4: Изображение части исследуемой структуры 4x4. Рисунок из работы [82].

В каждой подструктуре две из 16 мез не имели наноантенн и использовались для сравнения. Остальные 14 мез окружались наноантеннами с различными геометрическими параметрами. Типичная структура содержала 16 подструктур, что давало возможность получить около 200 экспериментальных точек при вариации, например, длины оптической наноантенны. Отдельные структуры использовались для изучения свойств гаммадионных антенн, при этом рядом были нарисованы пары левых и правых гаммадионных антенн для непосредственного сравнения свойств антенн при возбуждении лево- и право-циркулярно поляризованным светом.

При анализе усиления излучения квантовых точек с помощью наноантенн вычислялась интенсивность излучения, которая интегрировалась по длине волны излучения и по площади, отвечающей наноостровку с квантовыми точками. Для исследования эффектов селективного усиления гаммадионными антеннами для случаев с различной циркулярной поляризацией света, использовалось поляризованное лазерное фотовозбуждение с фиксированной длиной волны 488 нм, однако при этом поляризация излучения квантовых точек не фиксировалась. Только в этом случае удастся наблюдать резонансные особенности усиления излучения в зависимости от длины антенны.

Если же анализировать степень циркулярной поляризации излучения при неполяризованном фотовозбуждении, то из-за большой ширины линии излучения при комнатной температуре, все резонансные особенности уширялись и практически исчезали. Кроме серебряных наноплазмонных антенн также использовались золотые и, для сравнения, исследовались также свойства наноплазмонных антенн, нанесенных на стеклянные подложки, а в качестве излучающих объектов использовались органические молекулы  $\beta$ -каротина и родамина-6Ж.

При изготовлении структуры было уделено особое внимание тому, чтобы не было перекрывания металлических антенн и наноплазмонных островков, содержащих квантовые точки CdSe, т.к. при их непосредственной близости (при расстоянии менее 10 нм) интенсивность излучения квантовых точек падает на порядки [83-85]. Поэтому все зазоры между антеннами и мезами в изготовленных структурах превышали 20 нм, и эффект тушения люминесценции квантовых точек не наблюдался.

## 2.2. Экспериментальная методика

В проведенных исследованиях усиление локального электромагнитного поля вблизи наноструктур измерялось двумя способами:

1. В качестве щупа, измеряющего квадрат амплитуды локального электромагнитного поля, использовалась интенсивность сигнала рамановского рассеяния света от органических молекул, находящихся на поверхности исследуемых наноструктур.
2. Метод основан на анализе амплитуды фотолюминесценции квантовых точек CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими наноплазмонными антеннами.

Все измерения проводились при комнатной температуре в отсутствие внешних магнитных полей.

Принципиальная схема установки для измерения сигналов рамановского рассеяния света от органических молекул и люминесценции квантовых точек приведена на рисунке 2.5. Образцы исследовались на раман-люминесцентном микро-

скопе Olimpus, который сделан на базе спектрометра Roper-640 с CCD-матрицей Hamamatsu.

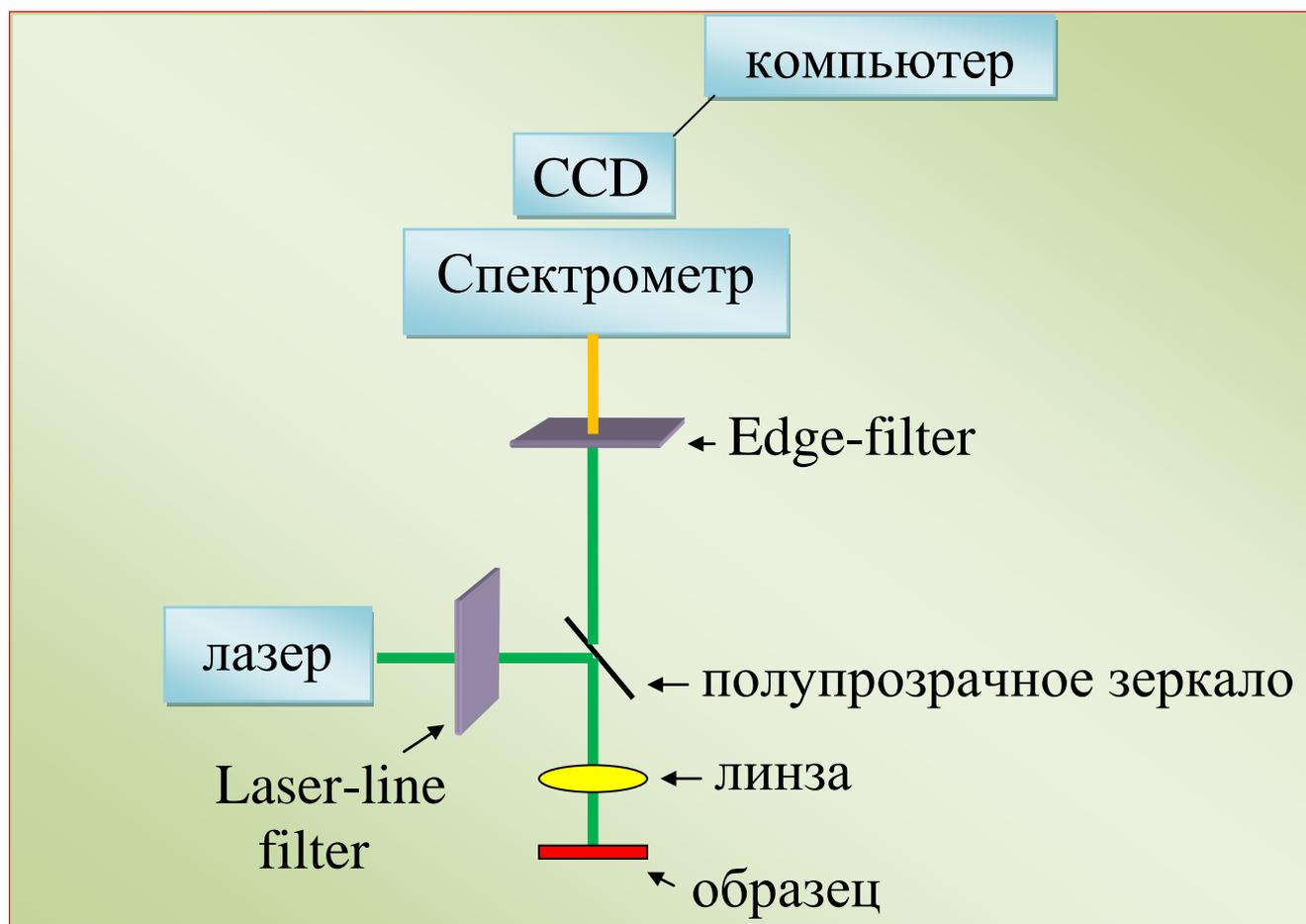


Рисунок 2.5: Схема устройства раман-люминесцентного микроскопа.

В этом микроскопе имелось 2 оптических канала для заведения двух лазеров - зеленого твердотельного лазера Nd:YAG (2w) с длиной волны 532 нм и криптон-аргонового лазера Melles Griot Ion Laser с возможностью перестройки длин волн (488 нм, 514 нм, 568 нм, 647 нм). После системы отражающих зеркал, необходимых для заведения лазерного луча в микроскоп, в корпусе микроскопа стоял узкополосный интерференционный фильтр, который пропускал излучение лишь вблизи частоты лазерной накачки (выбранный под частоту лазерного излучения). После интерференционного фильтра лазерное излучение попадало на полупрозрачное зеркало и, проходя через линзу, фокусировалось на образец. Затем после обрезания линии лазера Edge-фильтром излучение от органических молекул или квантовых точек попадало в спектрометр, имеющий спектральное разрешение  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . В спектрометре с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм свет, разложенный

по длинам волн, попадал на регистрирующее устройство – охлаждаемую CCD-камеру, которая подключена к компьютеру. Благодаря охлаждению CCD удалось подавить тепловой шум детектора, что позволяло значительно улучшить отношение сигнал/шум.

Спектры рамановского рассеяния света и сигналы люминесценции с образцов можно было измерять с пространственным разрешением 2 мкм. Именно в пятно такого размера удавалось фокусировать лазерный луч на подложку.

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

Спектры рамановского рассеяния света и сигналы люминесценции с подложек в нескольких форматах записывались на компьютер с помощью программы, которая была специально написана для управления раман-люминесцентным микроскопом. После фокусировки лазерного луча на подложку в окне этой программы выбирался шаг и время сканирования, число шагов сканирования по обеим координатам в плоскости и траектория сканирования, а также начало и конец спектрального диапазона, который анализировался.

Первый файл, который создавался при сканировании – это набор всех спектров, записанных в каждой точке с учетом количества шагов и длительности остановки лазера в каждой точке. Вторым файлом – это так называемый topo-файл, в котором сохранялась вся топография спектров при перемещении по подложке. Для него в программе задавались положения начала и конца спектральных диапазонов, которые необходимо анализировать, и размеры пикселей топографии, т.е. размеры шагов сканирования по x и y - координатам.

Каждому пикселю давался свой цвет в зависимости от интегральной интенсивности того участка спектра, который измерялся (граница которого задавалась в программе). Цвета по убыванию интенсивности анализируемой линии в программе располагались так – белый (самый интенсивный), розовый, красный, коричневый, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, черный (самый слабый по интенсивности).

## Глава 3

# Люминесценция nanoостровков с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими nanoантеннами

В рамках данной главы будет изложено экспериментальное исследование усиления излучательных свойств nanoостровков квантовых точек CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими антеннами. В первом параграфе данной главы обсуждается периодическая зависимость усиления фотолюминесценции квантовых точек от длины оптической антенны. Во второй главе описывается влияние асимметрии формы антенны (ее гаммадионность) на селективное усиление степени циркулярной поляризации фотовозбуждения. Результаты первой и второй главы опубликованы в [82]. В третьем параграфе описываются выводы данной экспериментальной главы.

### 3.1. Периодическая зависимость усиления фотолюминесценции квантовых точек от длины оптической антенны

Все измерения проводились с помощью рамановского микроскопа, который обеспечивал пространственное разрешение около 2 микрона, спектральное раз-

решение 0.1 нм и позволял сканировать структуры в плоскости с шагом 0.1 микрона.

На рисунке 3.1 представлены спектры излучения одиночного островка (см. вставки на рисунке 3.2) квантовых точек CdSe/ZnSe (диаметр островка  $\sim 100$  нм), измеренные при фотовозбуждении циркулярно поляризованным светом (с левой и правой поляризацией) с длиной волны 488 нм.

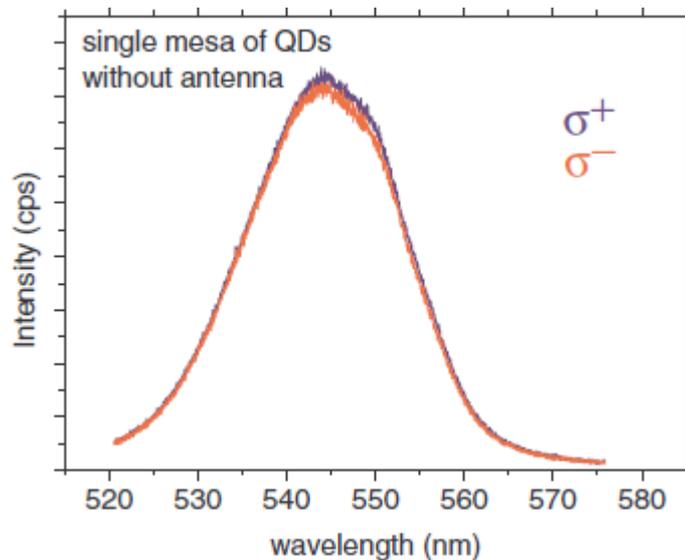


Рисунок 3.1: Спектры излучения одиночной мезы с квантовыми точками CdSe/ZnSe при возбуждении лазерным светом с длиной волны 488 нм с правой и левой циркулярной поляризацией. Рисунок из работы [82].

Видно, что в отсутствие металлических наноантенн излучение квантовых точек не чувствительно к знаку циркулярной поляризации. Также было установлено, что ориентация плоскости линейной поляризации возбуждающего света не влияла на интенсивность и форму спектра излучения в случае, если число квантовых точек в наноостровках превышало 20 (реализуется при размере наноостровка более 100 нм). Была исследована зависимость интегральной интенсивности излучения одиночных островков квантовых точек CdSe/ZnSe от размера островков, которая представлена на рисунке 3.2.

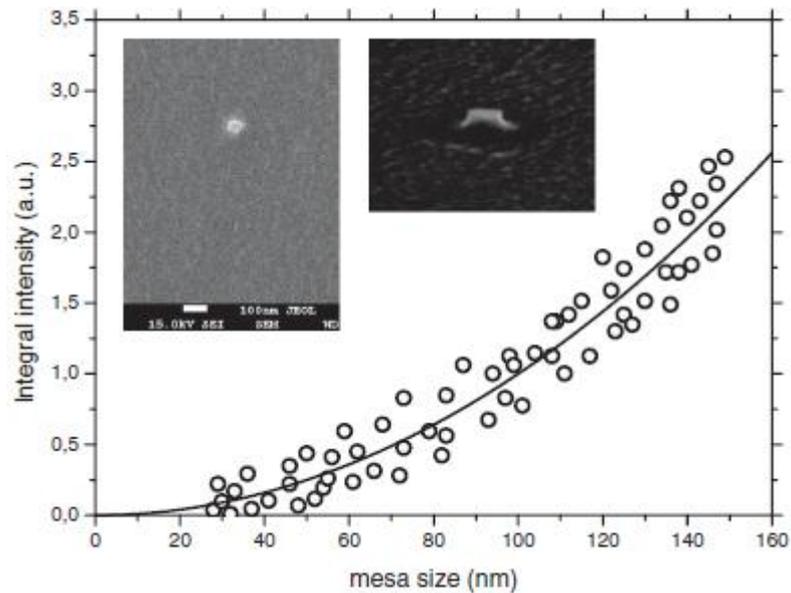


Рисунок 3.2: Зависимость интегральной интенсивности излучения одиночной мезы от ее размера. На вставке показаны фотографии с электронного микроскопа одиночной мезы с размером  $d \sim 80$  нм. Рисунок из работы [82].

Помимо очевидной квадратичной зависимости интегральной интенсивности излучения от диаметра, из этой зависимости также следует, что при размерах островков менее 60 нм, флуктуации интегральной интенсивности достигают 50-90%, что связано с сильными флуктуациями числа квантовых точек, находящихся в островке, при уменьшении их числа вплоть до 1, 2 или 3. Таким образом, для надежного анализа эффектов усиления интенсивности излучения квантовых точек CdSe/ZnSe с помощью металлических наноантенн, необходимо использовать островки с размерами 70-100 нм и более. При таких размерах островков величина антенной щели, в которой располагается излучающий нано-объект, увеличивается до 120-150 нм, что, несомненно, ограничивает амплитуду усиления интенсивности излучения, но позволяет получать воспроизводимые результаты.

На рисунке 3.3 представлены характерные структуры (линейные металлические наноантенны, в щели которых расположен наноостровок с квантовыми точками), полученные методом электронной литографии. Высота антенн и островков составляла 50 нм, а длина антенны варьировалась от 50 нм до 2000 нм. Такие наборы структур были изготовлены и исследованы для различных ширин антенн

(100 – 300 нм), а также для различных размеров островков (80 – 120 нм) и антенных щелей (120 – 200 нм).

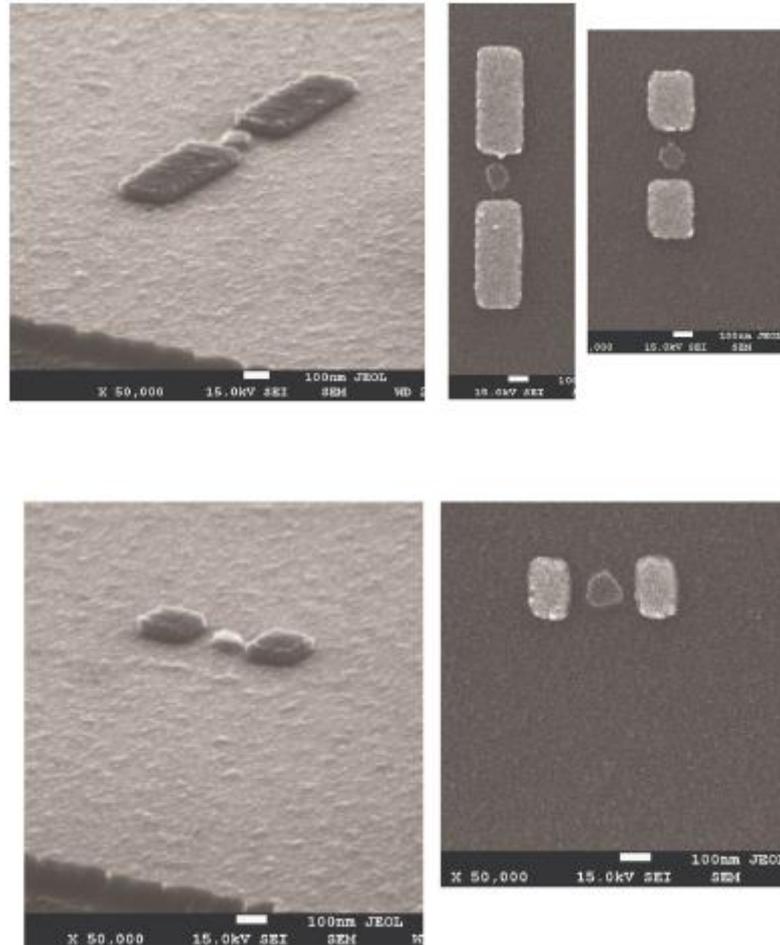


Рисунок 3.3: Типичные фотографии исследуемых структур с линейными металлическими антеннами, полученные на электронном микроскопе. Рисунок из работы [82].

На рисунке 3.4 показана зависимость коэффициента усиления  $\gamma = I_{QD,ant} / I_{QD,0}$  интенсивности излучения квантовых точек, окруженных серебряными линейными наномантеннами, от длины антенны.  $I_{QD,ant}$  и  $I_{QD,0}$  – это интегральные интенсивности излучения мез в присутствии и отсутствии металлических наномантенн, соответственно. При этих измерениях использовался свет, линейно поляризованный вдоль антенны, ширина антенны была 200 нм, щель – 150 нм, размер островка – 100 нм.

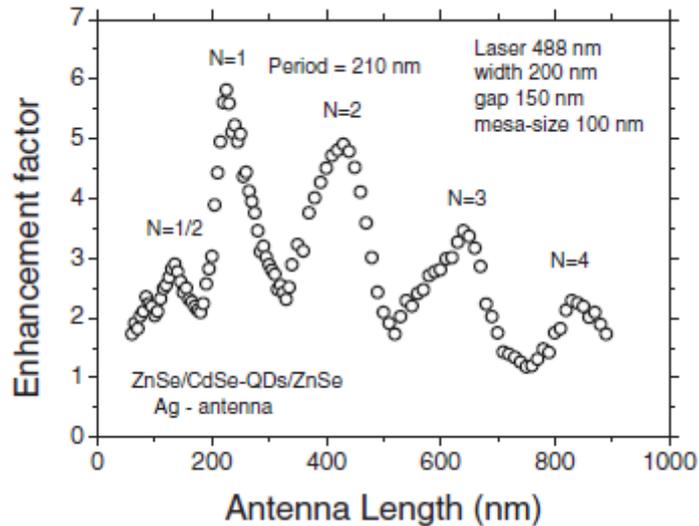


Рисунок 3.4: Коэффициент усиления излучения квантовых точек, окруженных серебряными линейными наноантеннами (с параметрами  $w = 200$  нм,  $D = 150$  нм), как функция длины антенны. Рисунок из работы [82].

Из этого рисунка видно, что коэффициент усиления излучения является осциллирующей, периодической функцией длины антенны и в максимуме осцилляций может достигать значения 6, а период осцилляций для указанных параметров антенны составляет  $L = 210$  нм. Помимо основных резонансов, отмеченных на рисунке номерами 1, 2, 3 и 4, наблюдаются также дополнительные максимумы усиления на половине и четверти периода при  $N=1/2$  и  $N=1/4$ .

Для антенн с меньшей шириной - 150 нм (см. рисунок 3.5), были обнаружены похожие осцилляции коэффициента усиления от длины антенны, однако при этом амплитуда осцилляций была несколько меньше (достигала 5 в максимуме), и, кроме того, уменьшался их период  $L = 155$  нм.

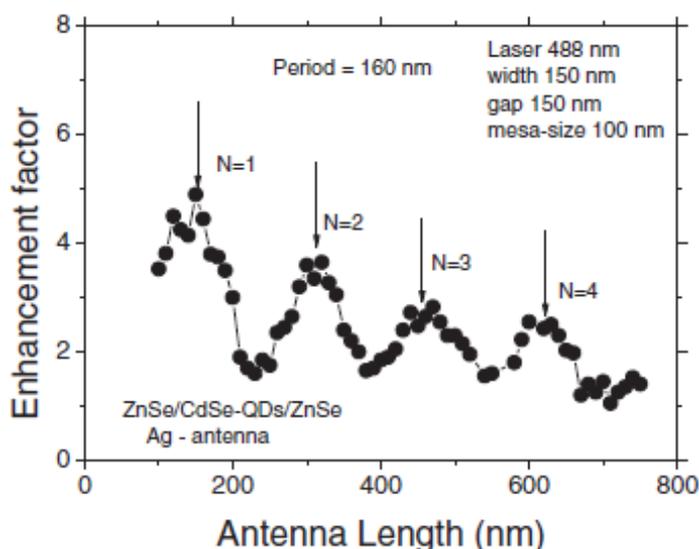


Рисунок 3.5: Коэффициент усиления излучения квантовых точек, окруженных серебряными линейными наноструктурами (с параметрами  $w = 150$  нм,  $D = 150$  нм), как функция длины антенны. Рисунок из работы [82].

Наблюдение периодичности в эффекте антенного усиления излучения отвечает образованию стоячих волн, распространяющихся в металлической антенне. Эти волны отвечают поверхностным плазмон-поляритонным модам, дисперсия которых определяется параметрами диэлектрической проницаемости металла и полупроводниковой подложки. Для длины волны света  $\lambda_0 = 488$  нм (энергия 2.54 эВ) параметры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости серебра составляют  $\epsilon'_m(\omega) = -9.56$  и  $\epsilon''_m(\omega) = 0.31$  [31]. Если для эффективной диэлектрической проницаемости полупроводниковой структуры взять величину  $\epsilon_d = 3.5$  (среднее между диэлектрическими постоянными полупроводника и вакуума), то для длины поверхностной плазмон-поляритонной волны  $\lambda_{spp}$  можно получить (вспоминая формулу 1.21):

$$\lambda_{spp} = \lambda_0 \left( \frac{\epsilon_d + \epsilon'_m(\omega)}{\epsilon_d \epsilon'_m(\omega)} \right)^{1/2} = 207 \text{ нм}. \quad (3.1)$$

Эта величина хорошо согласуется с обнаруженным периодом осцилляций коэффициента антенного усиления излучения (при фиксированной ширине антенны

$w = 200$  нм), что указывает на правильность интерпретации экспериментальных результатов в терминах стоячих волн поверхностных плазмон-поляритонных гибридных мод. Для проверки модели также были проведены исследования антенного эффекта на структурах с использованием в качестве излучателей органических молекул родамина 6G и  $\beta$ -каротина и обнаружены аналогичные осцилляции с периодом, отвечающим формуле 3.1.

Здесь необходимо отметить, что условием формирования стоячих волн в одномерном резонаторе является укладывание в нем целого числа половин длин этих волн. Однако если резонатор работает как электрическая дипольная антенна, то стоячие плазмон-поляритонные волны должны создавать заряды противоположных знаков на концах этой антенны. Это условие выполняется, только если длина антенны  $L$  определяется соотношением:

$$L = N\lambda_{\text{spp}}, \quad (3.2)$$

где  $N$  – целое число. Это уравнение задает период антенных резонансов, который равен  $\lambda_{\text{spp}}$ .

Так же необходимо обратить внимание на то, что антенное усиление излучения квантовых точек CdSe/ZnSe в случае золотых наноантенн было в разы меньше, чем для серебряных антенн, и периодические осцилляции коэффициента усиления не наблюдались. Такое поведение связано с тем, что действительная часть диэлектрической проницаемости золота  $\epsilon'_m$  на длине волны света 488 нм становится значительно меньше, чем в серебре, и плазмон-поляритонные волны на поверхности полупроводниковой структуры не образуются.

На рисунке 3.6 показано, как изменяется период осцилляций коэффициента антенного усиления в зависимости от ширины антенны.

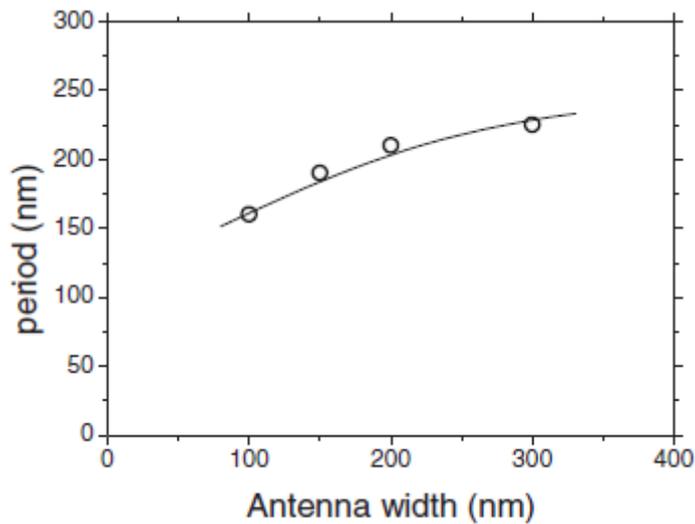


Рисунок 3.6: Зависимость периода осцилляций коэффициента антенного усиления от ширины антенны. Рисунок из работы [82].

Формула 3.1 не предсказывает каких-либо зависимостей  $\lambda_{\text{spr}}$  от ширины антенны  $w$  и ее толщины  $h$ .

Из рисунка 3.6 видно, что вопреки формуле 3.1, которая не содержит ширины антенны, такая зависимость существует, хотя и не является сильной. Установлено, что период осцилляций коэффициента антенного усиления уменьшается примерно на 30% в диапазоне от 300 нм до 150 нм. Интересно, что небольшое (~15%) уменьшение периода осцилляций было обнаружено также при уменьшении толщины антенны от 50 нм до 40 нм. Наблюдаемая слабая зависимость фазовой скорости гибридной моды от геометрических параметров (ширины и толщины) антенны может быть вызвана изменением действительной части эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_m$  серебра при изменении ширины и толщины антенны, которое в свою очередь должно привести к изменению дисперсии плазмон-поляритонной моды.

Также была изучена зависимость коэффициента антенного усиления от ширины зазора между линейными металлическими наноантеннами. Эта зависимость представлена на рисунке 3.7, и она иллюстрирует довольно быстрое снижение коэффициента антенного усиления при увеличении антенного зазора.

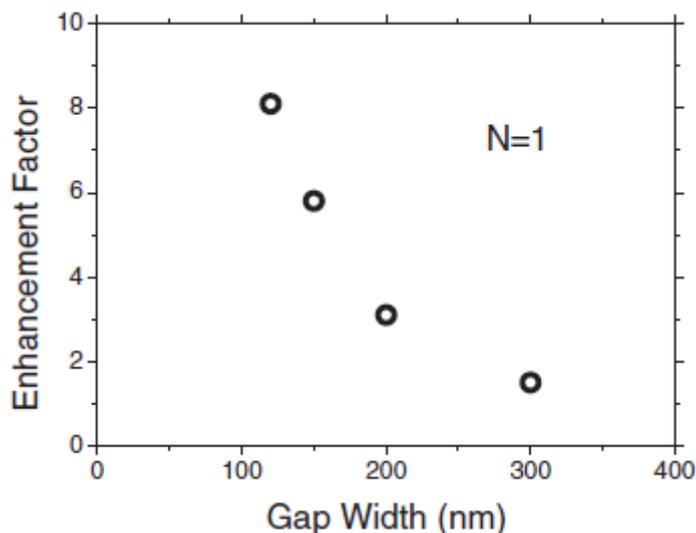


Рисунок 3.7: Зависимость коэффициента антенного усиления от размера антенного зазора при фиксированной ширине антенны  $w=200$  нм (данная зависимость представлена для основного резонанса с номером  $N=1$ ). Рисунок из работы [82].

Представленная зависимость хорошо аппроксимируется формулой 3.3:

$$k(D) = [1 + (D_0/D)^2], \quad (3.3)$$

где  $D_0 = 300$  нм. Это означает, что коэффициент усиления амплитуды электромагнитного поля в антенном зазоре при маленьких значениях  $D$  падает, как  $\sim 1/D$ .

Для сравнения полученных экспериментальных данных с теоретическими в процессе данной работы было проведено численное моделирование свойств линейных серебряных наноантенн с помощью метода конечных разностей во временной области (FDTD – finite-difference time-domain) [86] с помощью дифференцированного подхода, который расширяет метод FDTD на линейную дисперсионную среду с частотно-зависимой диэлектрической проницаемостью [87], определяющуюся следующим соотношением:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3.4)$$

где  $\varepsilon_\infty$  - высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды,  $\omega_p$  - плазменная частота,  $\gamma$  - характерная частота электронных соударений.

На длине волны 632,8 нм (с соответствующей частотой 615 ТГц), в соответствии с работой [31], были использованы следующие значения:

$$\varepsilon_{\infty} = 3.7, \omega_p = 1.41 \times 10^{16} \text{ c}^{-1}, \nu_c = 9 \times 10^{13} \text{ Гц}.$$

В численной модели антенна была изготовлена из серебра и погружена в однородную среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_d$  численно равной средней величине между диэлектрическими проницаемостями вакуума и полупроводниковой подложки. Результаты численного моделирования были выражены в значениях коэффициента усиления интенсивности локального поля (LFIE - local-field intensity enhancement). Этот параметр показывает увеличение интенсивности поля в зазоре антенны по сравнению с интенсивностью падающей плоской волны.

На рисунке 3.8 показана периодическая зависимость коэффициента усиления LFIE от длины антенны  $L$ , численно смоделированная для  $w = 140$  нм,  $\varepsilon_d = 2$  и антенных зазоров  $D = 60$  и  $70$  нм.

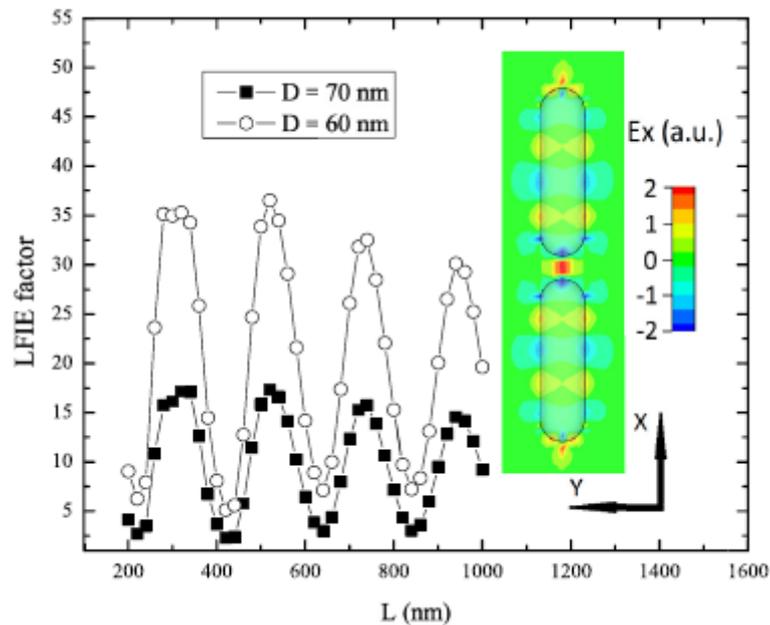


Рисунок 3.8: Численно смоделированная зависимость коэффициента усиления LFIE от длины антенны  $L$  при частоте возбуждения 615 ТГц, ширине антенны  $w = 140$  нм для антенных зазоров  $D=60$  нм (белые кружки) и  $D=70$  нм (черные квадраты). На вставке показано распределение  $E_x$  для  $L=520$  нм. Рисунок из работы [82].

На вставке к рисунку 3.8 изображена карта распределения x-составляющей напряженности поля  $E_x$  на частоте возбуждения 615 ТГц для  $L = 520$  нм, что соот-

ветствует второму резонансному пику в зависимости антенного усиления от длины антенны. На этой карте отчетливо видно нечетное количество периодических узлов  $E_x$  с противоположными полярностями. Они являются наглядным свидетельством существования гибридных плазмон-поляритонов с волновым вектором, направленным вдоль антенны. Эти волны, распространяющиеся вдоль поверхности антенны, объясняют природу периодических резонансов в линейных антеннах.

Каждый антенный элемент имеет максимум  $E_x$  с одинаковой полярностью на противоположных концах, что эквивалентно существованию зарядов с противоположными знаками и приводит к противоположным зарядам на краях антенного зазора и на противоположных концах антенн. Это позволяет создать локализованный плазмон в зазоре, в котором находятся квантовые точки, и позволяет рассматривать две нанополоски как дипольную антенну. Таким образом, возникновение локализованного в зазоре плазмона и электрическое поле в зазоре определяются резонансами гибридных поверхностных плазмон-поляритонных волн, которые возникают в антенных полосках. Кроме того, можно видеть появление периодических максимумов и минимумов электрического поля вдоль боковых краев полосок, связанных с возбуждением краевых плазмонов, фазовая скорость которых немного отличается от фазовой скорости поверхностного плазмон-поляритона [34]. По-видимому, клиновидные плазмоны также оказывают некоторое влияние на поле в зазоре антенны.

Уменьшенная диэлектрическая проницаемость окружающей среды приводит к более слабому затуханию поверхностных плазмонов, что связано с более высокой добротностью резонансов в антенном плече. Численное моделирование с  $\epsilon_d = 2$  показало усиление интенсивности локального поля до 35 раз. В узких антенных полосках с шириной 140 нм расстояние между соседними пиками электрического поля (период) составляло 220 нм.

### **3.2. Применение асимметричных гаммадионных антенн для усиления циркулярной поляризации фотолюминесценции квантовых точек**

Интересным также представлялся вопрос о возможности создания селективной оптической наноантенны, усиление которой проявлялось лишь для одной из двух компонент циркулярно поляризованного света. Ключевой идеей в такой задаче является возможность создания асимметричной гаммадионной антенны, которая может иметь правую или левую симметрию. Для решения этой задачи мы исследовали свойства излучения квантовых точек CdSe/ZnSe, окруженных серебряными гаммадионными наноантеннами с правой и левой ориентацией. При этом для фотовозбуждения использовался циркулярно поляризованный свет с длиной волны 488 нм. Поскольку для заметного усиления оптическими наноантеннами требуется минимизировать антенную щель, то вместо обычного четырех лепесткового гаммадиона использовался двухлепестковый (S- и Z-типа). На рисунке 3.9 показаны характерные структуры с гаммадионными антеннами S- и Z-типа, в которых изменялась длина антенны, а также имелась возможность сравнить свойства излучения островков, окруженных антеннами различной симметрии и без антенн.

Сравнивая эмиссионные свойства 80-нм мез с квантовыми точками CdSe, окруженных наноантеннами с противоположной спиральностью (антенны S- и Z-типа), было установлено, что при некоторых значениях длины антенны наблюдается заметный поляризационный дихроизм по фотовозбуждению циркулярно поляризованным светом.

Антенны, закрученные по часовой стрелке (S-типа) и против часовой стрелки (Z-типа), работают эффективнее при фотовозбуждении только лево - и правоциркулярно поляризованным светом, соответственно, в то время как линейные наноантенны увеличивают эффективность фотовозбуждения только линейно поляризованным вдоль антенны светом.

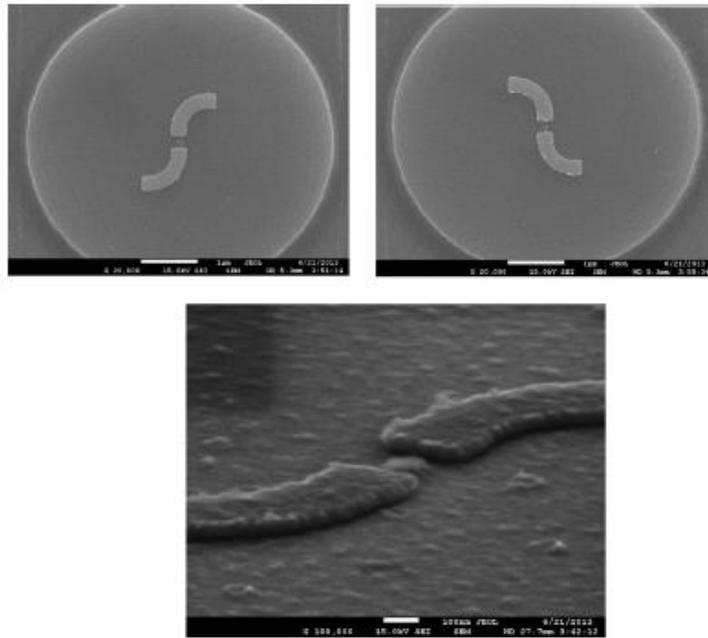


Рисунок 3.9: Типичные фотографии исследуемых структур с гаммадионными антеннами S- и Z-типа, полученные на электронном микроскопе. Рисунок из работы [82].

На рисунке 3.10 показано, как меняется интенсивность и спектр излучения островков квантовых точек, окруженных гаммадионами противоположной симметрии при изменении знака циркулярной поляризации фотовозбуждения.

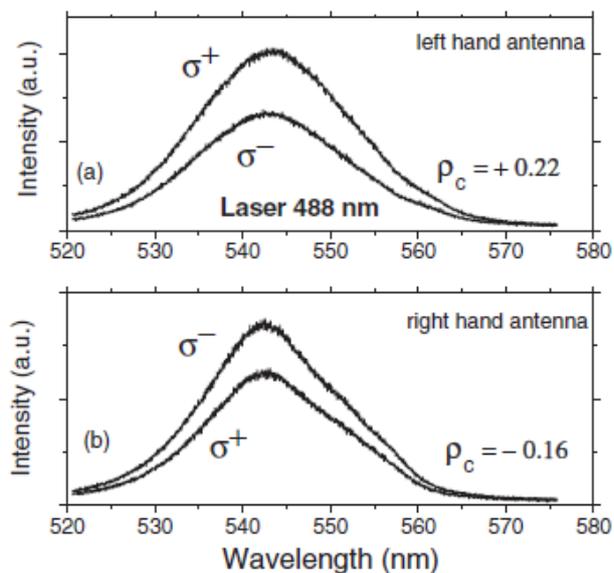


Рисунок 3.10: Спектры излучения островков квантовых точек CdSe/ZnSe, окруженных гаммадионными серебряными антеннами (длиной 400 нм) с противоположной спиральностью (S- и Z-типа), измеренные при возбуждении лево- и право-циркулярно поляризованным лазерным излучением с длиной волны 488 нм. Рисунок из работы [82].

Видно, что интегральная интенсивность излучения островков квантовых точек, окруженных асимметричными гаммадионными антеннами отслеживает знак циркулярной поляризации фотовозбуждения, и усиление является строго селективным. Интенсивности излучения  $I_S^+$  и  $I_S^-$  ( $I_Z^+$  и  $I_Z^-$ ), регистрируемые при возбуждении антенн S-типа (Z-типа) светом с правой (+) и левой (-) циркулярной поляризацией, соответственно, отличаются друг от друга примерно на 20%, при этом эффективность возбуждения выше, когда знак циркулярной поляризации возбуждающего света совпадает со спиральностью антенны.

Важно, что такое селективное усиление возникает не для всех длин гаммадионных антенн, а только лишь для определенных значений. На рисунке 3.11 показаны зависимости коэффициента антенного усиления и степени циркулярной поляризации излучения  $\rho_{c,i}$  от длины гаммадионных антенн.

Степень циркулярной поляризации излучения определяется выражением:

$$\rho_{c,i} = \frac{(I_i^+ - I_i^-)}{(I_i^+ + I_i^-)}, \quad (3.5)$$

где  $i = S, Z$  (тип спиральности антенны).

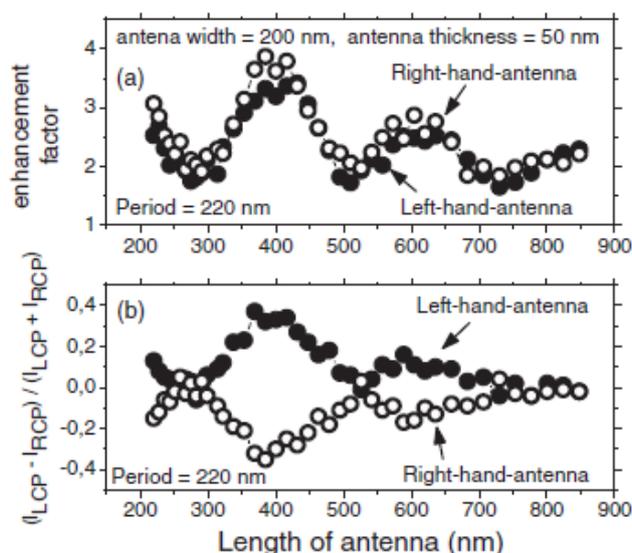


Рисунок 3.11: Зависимости коэффициента антенного усиления (a) и степени циркулярной поляризации излучения (b) от длины гаммадионных антенн. Ширина антенн  $w = 200$  нм, антенный зазор  $D = 150$  нм. Рисунок из работы [82].

Из рисунка 3.11 видно, что степень наведенной циркулярной поляризации и коэффициент антенного усиления сильно зависят от длины антенны и являются осциллирующими функциями длины антенны. Интересно сравнить периоды осцилляций по длине антенны, обнаруженные для коэффициента усиления в линейных антеннах и для степени циркулярной поляризации, измеренные в гаммадионных антеннах. При одинаковых ширине (200 нм) и толщине (50 нм) металлической антенны, периоды указанных выше осцилляций оказываются очень близкими. В линейных антеннах с указанными параметрами период равен  $210 \pm 10$  нм, а в гаммадионных –  $220 \pm 10$  нм. Этот факт указывает на то, что главной физической причиной обнаруженных резонансов усиления излучения и селективного поляризационного дихроизма является возникновение стоячих плазмон-поляритонных волн в металлических наномантеннах.

### 3.3. Выводы

В рамках главы 3 было изложено экспериментальное исследование усиления излучательных свойств наностроек квантовых точек CdSe в гетероструктурах ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими антеннами.

Обнаружено, что при вариации длины оптической антенны наблюдается несколько периодических максимумов усиления интегральной интенсивности излучения квантовых точек. Показано, что обнаруженный период отвечает длине волны поверхностной плазмон-поляритонной моды, распространяющейся в металлической антенне. Установлено, что скорость поверхностных поляритонов, помимо параметров диэлектрической проницаемости металла и полупроводниковой подложки, зависит также от ширины и толщины металлической антенны.

Изучено влияние асимметрии формы антенны (ее гаммадионность) на селективное усиление степени циркулярной поляризации фотовозбуждения. Обнаружено периодическое усиление степени циркулярной поляризации в гаммадионных антеннах, связанное с возникновением стоячих плазмон-поляритонных волн при резонансном фотовозбуждении циркулярно поляризованным светом. Уста-

новлено, что интегральная интенсивность излучения островков квантовых точек, окруженных асимметричными гаммадионными антеннами, отслеживает знак циркулярной поляризации фотовозбуждения. Антенны, закрученные по часовой стрелке (S-типа) и против часовой стрелки (Z-типа), работают эффективнее при фотовозбуждении лево- и право-циркулярно поляризованным светом, соответственно, в то время как линейные наноантенны увеличивают эффективность фотовозбуждения только линейно поляризованным вдоль антенны светом.

Обнаружено, что коэффициент усиления амплитуды электромагнитного поля в антенном зазоре при маленьких значениях  $D$  падает, как  $\sim 1/D$ .

Установлено, что при сближении металлических антенн и квантовых точек на расстояния менее 10 нм интенсивность излучения квантовых точек падает на порядки.

Проведено численное моделирование свойств линейных серебряных наноантенн с помощью метода FDTD. Найдены периодические зависимости коэффициента усиления LFIE от длины антенны  $L$  для ширины антенны  $w = 140$  нм и антенных зазоров  $D = 60$  и  $70$  нм. Обнаруженный период 220 нм отвечает длине волны поверхностной плазмон-поляритонной моды, распространяющейся в металлической антенне. Численное моделирование показало усиление интенсивности локального поля до 35 раз.

Для проверки полученных явлений были проведены исследования антенного усиления на структурах с использованием в качестве излучателей (вместо квантовых точек) органических молекул родамина 6G и  $\beta$ -каротина. Обнаружены аналогичные периодические осцилляции усиления интегральной интенсивности рамановского рассеяния света при вариации длины оптической антенны.

## Глава 4

# Гигантское усиление сигналов рамановского рассеяния света и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях

В рамках данной главы будет изложено экспериментальное исследование связи коэффициентов гигантского усиления люминесценции (SEL – Surface Enhanced Luminescence) и рамановского рассеяния света (SERS - Surface Enhanced Raman Scattering) на планарных серебряных наноструктурах, а так же изложено экспериментальное изучение масштаба дальнего действия эффекта SERS. Зависимость коэффициента усиления от расстояния между поверхностью наноструктуры и слоем тестовых молекул измерялась прямым методом. В первом параграфе данной главы описывается изучение пространственного масштаба эффекта SERS. Результаты данной главы опубликованы в [80]. Во втором параграфе обсуждается взаимосвязь SERS и SEL на наноструктурированных металлических поверхностях. Результаты данной главы опубликованы в [88]. В третьем параграфе описываются выводы данной экспериментальной главы.

## 4.1. Масштаб дальнего действия поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света

В многочисленных предыдущих исследованиях, зондирующих дальнее действие эффекта SERS, применялись методы последовательного удаления слоя пробных молекул с усиливающей поверхности либо за счет формирования самоорганизованных монослоев длинных органических цепочек, “цепляющихся” одним концом за поверхность металла [89, 90], либо при формировании на поверхности наноструктуры слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом атомно-слоевого осаждения [91]. В этих случаях удавалось получить строго определенную толщину спейсера, но сам спейсер химически модифицировал свойства поверхности металла, изменяя добротность плазменных резонансов. В результате сигнал SERS разрушался при толщинах слоя спейсера порядка 2–3 нм. Альтернативный способ измерения зависимости усиления SERS от расстояния до поверхности был реализован в рамках данной работы.

В данной работе в качестве слоя, отдаляющего молекулы аналита от поверхности SERS, использовалась химически пассивная и пространственно однородная прослойка спейсера. С этой целью поверхностно-усиливающая серебряная наноструктура покрывалась прозрачным диэлектрическим слоем контролируемой толщины, а тестовые молекулы наносились поверх этого слоя. С помощью данного подхода удалось осуществить зондирование масштаба дальнего действия электромагнитного механизма SERS в планарных серебряных наноструктурах, отделив наблюдаемые характеристики усиления от проявлений химического усиления (подробное описание этапов изготовления образца было приведено в пункте 2.1.1 главы 2 данной диссертации).

Для зондирования свойств поверхностного усиления рамановского рассеяния света изучался сигнал с нескольких типов молекул (красители родамин-6Ж и  $\beta$ -каротин и бесцветное вещество аденозин), выбранных вследствие сильного отличия степени их активности в процессах рамановского рассеяния.

Оптические измерения проводились при комнатной температуре с использованием рамановского микроскопа с длиной волны фотовозбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм. Лазерный луч с оптической мощностью в диапазоне от 0.01 до 0.2 мВт фокусировался на поверхность образца 20-кратным микроскопным объективом. Размер лазерного пятна 5 мкм задавал пространственное разрешение измерительной схемы. Время экспозиции при измерении спектров составляло 1 с.

Перед изучением зависимости коэффициента усиления SERS от расстояния между молекулами и поверхностью металла были охарактеризованы усиливающие свойства неpassивированных наноструктур, состоящих из экранирующего слоя серебра толщиной 50 нм, изолирующего слоя монооксида кремния (SiO) толщиной 15 нм, nanoостровкового слоя серебра толщиной 6 нм. Типичные спектры поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света с пробных молекул показаны на рисунке 4.1.

Степень поверхностной однородности коэффициента усиления изучалась при двухкоординатном сканировании величины сигнала по плоской поверхности образца. На участке поверхности  $2 \times 2 \text{ мм}^2$  среднеквадратичное отклонение сигнала составляло менее 3%, что включает разброс коэффициента усиления и неоднородность поверхностной плотности нанесенных молекул.

Оценка коэффициента усиления SERS для неpassивированных наноструктур проводилась для нефлуоресцирующих пробных молекул аденозина и каротина. При этом сигнал рамановского рассеяния света мог быть измерен как для молекул, нанесенных на усиливающую наноструктуру, так и для таких же молекул, нанесенных на пассивную диэлектрическую поверхность. Коэффициент усиления SERS рассчитывался как отношение интенсивностей линий рамановского рассеяния, нормированных на мощность накачки и поверхностную концентрацию молекул. Результирующие коэффициенты усиления, вычисленные для различных спектральных линий  $\beta$ -каротина и аденозина, составили  $(7-10) \cdot 10^5$  и  $(4-7) \cdot 10^5$ , соответственно, в согласии с типичным масштабом усиления серебряных nanoостровковых пленок [92, 93].

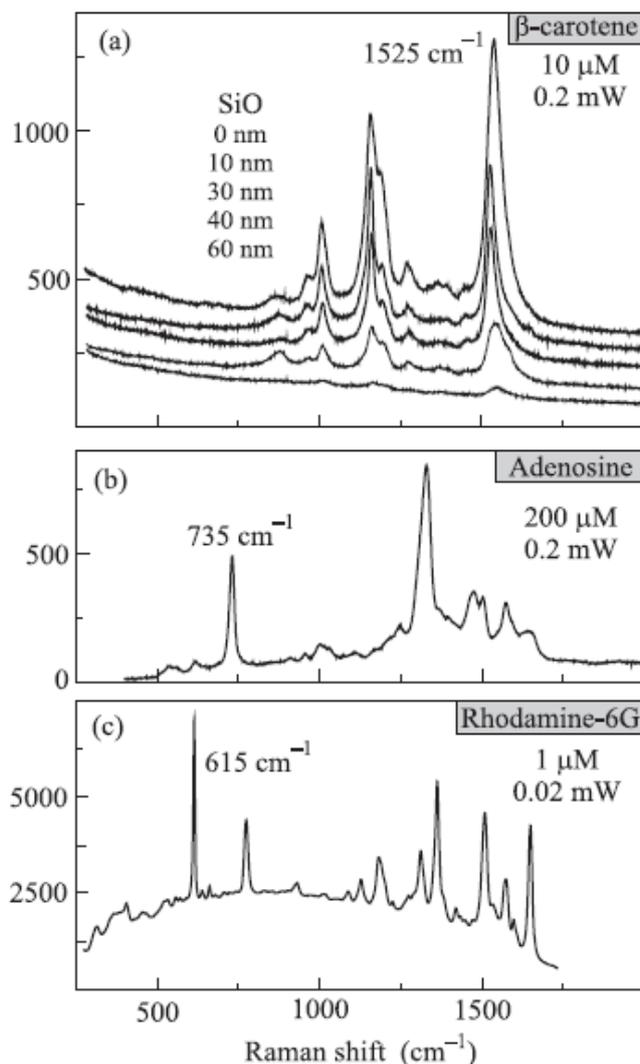


Рисунок 4.1: (а) - Последовательность SERS-спектров β-каротина, полученных на пассивированных подложках с увеличением толщины слоя SiO. (b),(c) – SERS-спектры аденозина и родамина-6Ж. На спектрах указаны концентрации молекул при нанесении и оптическая мощность фотовозбуждения. Рисунок из работы [80].

Для характеристики непосредственно масштаба дальнего действия SERS были проведены серии измерений на структурах с дискретным и градиентным изменением толщины пассивирующего слоя SiO и, что важно, на всех используемых видах тестовых молекул. Характерная зависимость сигнала SERS от расстояния между тестовыми молекулами и металлической поверхностью показана на рисунке 4.1а в виде последовательности спектров β-каротина, измеренных на подложках с возрастающей толщиной слоя спейсера. Явные зависимости интенсивностей сигнала спектральных линий β-каротина (1525 см<sup>-1</sup>) и аденозина (735 см<sup>-1</sup>) от

толщины спейсера на дискретных пассивированных подложках приведены на рисунке 4.2.

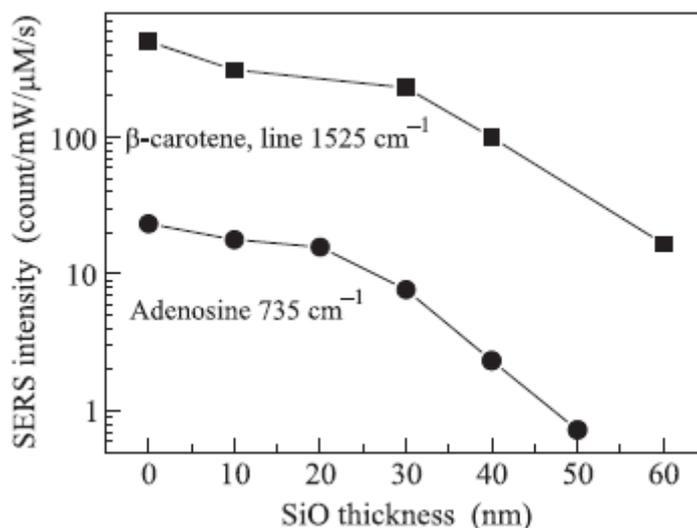


Рисунок 4.2: Зависимости интенсивности SERS-сигнала для линий β-каротина ( $1525\text{ см}^{-1}$ ) и аденозина ( $735\text{ см}^{-1}$ ) от толщины SiO на серии подложек с дискретно меняющейся толщиной слоя спейсера. Рисунок из работы [80].

Характер зависимости является слабо убывающим при толщинах менее 30 нм, а при дальнейшем увеличении толщины наблюдается резкое падение сигнала. Из этих кривых вырисовываются общая тенденция в зависимости усиления SERS от расстояния и характерный масштаб дальнего действия эффекта усиления. Тем не менее измерения на подложках с дискретным изменением толщины пассивирующего слоя обладают рядом неудобств, связанных с флуктуациями морфологии наноструктуры при каждом процессе напыления и флуктуациями концентрации осажденных молекул при каждом акте нанесения вещества на поверхность.

Поэтому был применен альтернативный способ изучения дальнего действия SERS на подложках с градиентным профилем слоя SiO. Исходя из полученного выше масштаба дальнего действия SERS (30 нм), были приготовлены образцы с непрерывно меняющейся толщиной пассивирующего слоя в диапазоне 0–50 нм на участке поверхности 8 мм. На эти образцы методом центрифугирования из спиртовых растворов были нанесены молекулы β-каротина и родамина-6Ж. Спектры записывались и анализировались при перемещении лазерного пятна по поверхности образца на градиентном участке. Топографическое изображение градиентного

участка образца, соответствующее распределению интенсивности сигнала SERS для молекул  $\beta$ -каротина, показано на вставке к рисунку 4.3.

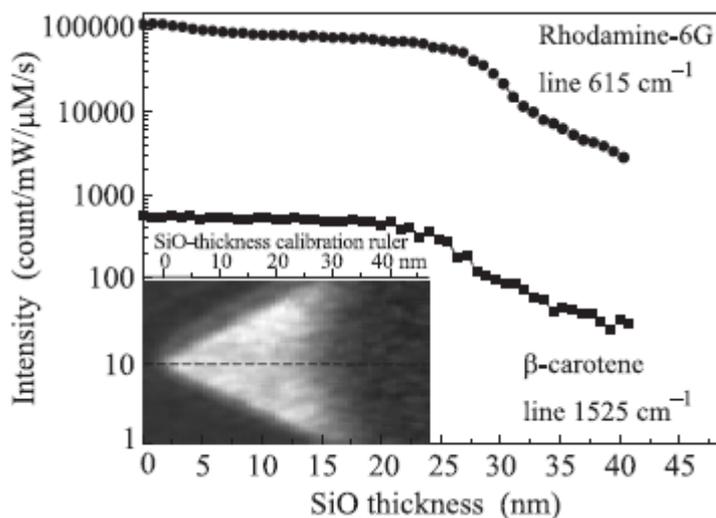


Рисунок 4.3: Зависимости интенсивности SERS-сигнала с молекул родамина-6Ж и  $\beta$ -каротина от толщины спейсера на подложках с градиентным напылением SiO. На вставке приведены топографическое изображение распределения интенсивности сигнала SERS с молекул  $\beta$ -каротина, а также шкала толщины слоя SiO вдоль поверхности. Рисунок из работы [80].

Главная панель рисунка 4.3 включает зависимости интенсивности спектральных линий родамина-6Ж ( $615 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\beta$ -каротина ( $1525 \text{ cm}^{-1}$ ) от толщины спейсера, пересчитанной из калибровочной кривой рисунка 2.1d. Таким образом, результирующие зависимости имеют общий вид для всех типов использованных молекул (см. рисунки 4.2 и 4.3). От рода молекул зависит лишь абсолютная интенсивность сигнала, которая для разных представителей отличается на порядки величины. Для бесцветных молекул аденозина нормированный на концентрацию и мощность оптической накачки сигнал SERS оказывается наименьшим. Для родамина-6Ж условия фотовозбуждения лазером 532 нм являются резонансными, и удельный сигнал SERS более чем на три порядка величины превосходит сигнал с аденозина. Безотносительно к этим внушительным различиям в уровне сигнала для всех использованных типов тестовых молекул масштаб дальнего действия SERS составляет 25–30 нм.

Полученные данные свидетельствуют о зондировании именно электромагнитного коэффициента усиления SERS независимо от оптических (например, спектральной позиции резонансного поглощения) и химических свойств тестовых молекул. Обнаруженный масштаб дальнего действия SERS (30 нм) существенно превосходит средний радиус серебряных nanoостровков (8 нм, см. рисунок 2.1а). Поэтому полученная зависимость ни качественно, ни количественно не объясняется теоретической моделью со степенным законом убывания коэффициента усиления SERS с расстоянием,  $(1 + h/r)^{-10}$ , выведенным [89] для монослоя невзаимодействующих наносфер со средним радиусом  $r$ . Согласно этой формуле падение коэффициента усиления SERS при расстоянии до молекулы  $h = 25$  нм и радиусе наносферы  $r = 8$  нм должно составлять шесть порядков. Однако экспериментально в этом диапазоне не наблюдается практически никакого падения эффективности SERS.

Слабое изменение коэффициента усиления вплоть до расстояний 25–30 нм с последующим резким убыванием эффективности SERS является проявлением некоторого масштаба длины в ансамблях взаимодействующих nanoостровков. Поскольку обнаруженный масштаб длины эффективного усиления SERS оказывается порядка длины волны поверхностных плазмон-поляритонных (ППП) волн и еще ближе подходит к длине проникновения поля ППП в материал диэлектрика, представляется естественным сравнить эти величины.

Из формулы (1.23) следует, что глубина проникновения электрического поля ППП в диэлектрик выражается следующим образом:

$$\hat{z}_E = \frac{\lambda_0}{2\pi} \frac{\sqrt{|\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)|}}{\varepsilon_d}, \quad (4.1)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны электромагнитного поля в вакууме,  $\varepsilon_m(\omega)$  – диэлектрическая функция металла,  $\varepsilon_d$  – средняя диэлектрическая проницаемость окружения. В случае серебряных островков, окруженных 15-нанометровым слоем SiO и воздухом, при длине волны 532 нм подстановка значений  $\varepsilon_d = 4$  и  $\varepsilon_m(\omega) = -12 + 0.3i$  из работы [31] дает  $\hat{z}_E = 60$  нм. Пропорциональная квадрату амплитуды электри-

ческого поля интенсивность электромагнитного поля, которая проявляется в оптических экспериментах, убывает вдвое быстрее с параметром дальнего действия  $\hat{z}_I = \hat{z}_E / 2 = 30$  нм. Это значение хорошо согласуется с полученными в данной работе экспериментальными результатами.

## **4.2. Взаимосвязь гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния света и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях**

До настоящего времени не существовало экспериментальных работ, где взаимосвязь эффектов усиления сигналов рамановского рассеяния света (SERS) и люминесценции (SEL) была бы явно определена при контролируемом изменении параметров структуры и оптического зондирования. Сложность этой задачи состоит в методике плавного изменения ее ключевого параметра – коэффициента усиления ближнего поля.

Экспериментальные исследования данной работы проводились на образцах, описанных в пункте 2.1.1 главы 2 данной диссертации. Был использован химически пассивный и оптически прозрачный тип спейсера, состоящего из диэлектрического материала SiO<sub>2</sub>, наносимого на поверхность усиливающей наноструктуры в камере вакуумного термического напыления.

Для зондирования свойств поверхностного усиления рамановского рассеяния света и фотолюминесценции изучался сигнал с молекул Родамина-6Ж (Р6Ж).

Оптические измерения проводились при комнатной температуре с использованием рамановского микроскопа с длиной волны фотовозбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм. Лазерный луч с оптической мощностью в диапазоне от 10 до 100 мкВт фокусировался на поверхность образца 20-кратным микроскопным объективом. Размер лазерного пятна 5 мкм задавал пространственное разрешение измерительной схемы. Время экспозиции при измерении спектров составляло 1 с.

Перед изучением зависимости коэффициентов усиления SERS и SEL от расстояния между молекулами и поверхностью металла были охарактеризованы усиливающие свойства неpassивированных наноструктур, состоящих из слоев (a), (b), (c). Типичные спектры поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света с молекул Р6Ж отображены на рисунке 4.4. Там же показан сигнал поверхностно-усиленной фотолюминесценции в виде широкого спектрального профиля.

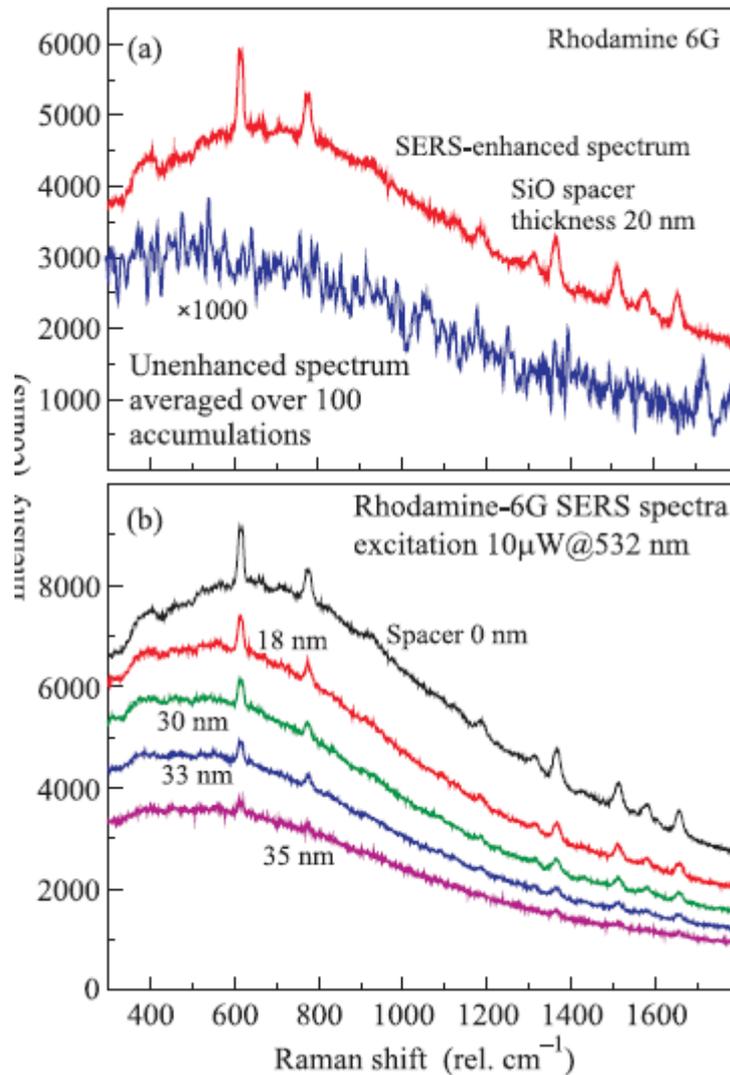


Рисунок 4.4: (a) – Спектр SERS/SEL молекул Р6Ж на подложке, пассивированной слоем SiO 20 нм, и увеличенный в 1000 раз спектр люминесценции молекул в той же концентрации на неусиливающей поверхности диэлектрика SiO. (b) – Последовательность спектров SERS молекул Р6Ж на участках подложки с различной толщиной слоя спейсера. Рисунок из работы [88].

Характерный масштаб коэффициента усиления используемых SERS-подложек был оценен с применением пробных молекул, не люминесцирующих в

спектральной окрестности лазерной линии. В этом случае сигнал рамановского рассеяния может быть измерен как для молекул, нанесенных на усиливающую наноструктуру, так и для таких же молекул, нанесенных на пассивную диэлектрическую поверхность. Коэффициент усиления SERS рассчитывается как отношение нормированных на мощность накачки и поверхностную концентрацию молекул, а также усредненных по поверхности образца интенсивностей линий рамановского рассеяния. Этим методом были измерены коэффициенты усиления SERS-подложек для молекул аденозина и бета-каротина. Результирующие коэффициенты усиления, вычисленные указанным способом для различных спектральных линий бета-каротина и аденозина, составили  $(7-10) \cdot 10^5$  и  $(4-7) \cdot 10^5$ , соответственно (типичные значения для серебряных nanoостровковых пленок).

Для изучения динамики коэффициентов усиления SERS и SEL при удалении молекул от усиливающей наноструктуры использовался краситель родамин-6Ж. При фотовозбуждении люминесцирующих молекул в пассивной среде оптический отклик формируется, главным образом, из сигнала люминесценции, чаще всего на несколько порядков превосходящего интенсивность сигнала рамановского рассеяния. При помещении этих же молекул в поверхностно-усиливающую среду и при околорезонансном фотовозбуждении усиленными оказываются как сигнал рамановского рассеяния, так и сигнал люминесценции. Однако при этом сигнал SERS усиливается больше, чем SEL, и оба типа сигнала различимы в измеряемых спектрах (см. рисунок 4.4a). Динамика усиления SERS и SEL при изменении расстояния между тестовыми молекулами и металлической поверхностью качественно вырисовывается из последовательности усиленных спектров, записанных на участках образца с разной толщиной спейсера (см. рисунок 4.4b). Из рисунка видно, что при возрастании толщины слоя спейсера гаснет как сигнал SERS (узкие спектральные линии), так и сигнал SEL (широкий профиль). Однако первый из них ослабевает быстрее, поскольку при увеличении толщины спейсера видимость сигнала линий SERS на фоне SEL быстро ухудшается.

Явные зависимости интенсивностей сигнала SERS спектральных линий Р6Ж  $615 \text{ см}^{-1}$  и SEL в том же спектральном положении от толщины спейсера в

диапазоне 0–40 нм приведены на рисунке 4.5а. Их характер является слабо убывающим при толщинах менее 25–30 нм. При дальнейшем увеличении толщины наблюдается резкое падение сигнала.

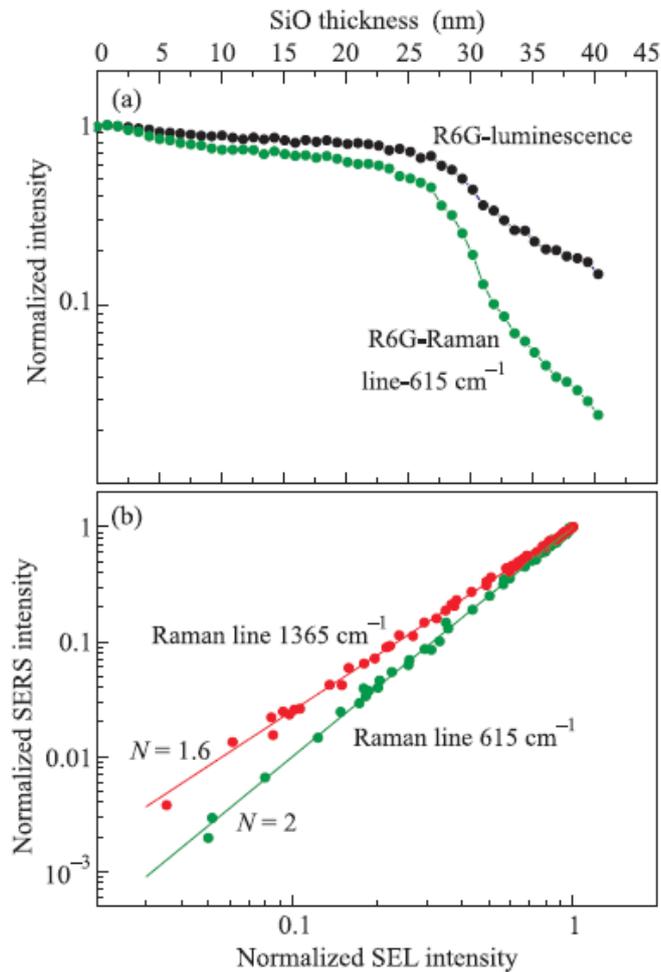


Рисунок 4.5: (а) – Зависимости интенсивности сигналов SERS и SEL молекул Р6Ж от толщины спейсера SiO. (б) – Зависимость нормированных сигналов SERS от SEL, проявляющаяся при варьировании толщины спейсера в соответствии с данными панели (а), построенная в двойном логарифмическом масштабе для рамановских линий 615 и 1365 см<sup>-1</sup>. Коэффициент наклона прямых отвечает показателю степенной зависимости коэффициентов усиления  $G_{\text{SERS}}(G_{\text{SEL}})$  для каждой из спектральных линий. Рисунок из работы [88].

Универсальность этой зависимости для SERS-сигнала вне зависимости от вида пробных молекул впервые продемонстрирована в [80]. Здесь же при одновременном отслеживании эффектов SERS и SEL проявляется их синхронная параметрическая зависимость от удаления молекул, связанная с убыванием коэффициента усиления ближнего поля.

Согласно общепринятым моделям механизмов усиления [47, 53] коэффициент электромагнитного усиления сигнала SERS оценивается как:

$$G_{SERS} \sim |A(\omega_L)|^2 |A(\omega_S)|^2, \quad (4.2)$$

где  $A(\omega_L)$  и  $A(\omega_S)$  – амплитудные коэффициенты усиления ближнего поля на лазерной и рассеянной частотах соответственно. Если разность этих частот мала по сравнению с шириной резонанса ППП усиливающей структуры, то общее усиление эффективно выражается четвертой степенью амплитудного коэффициента усиления поля:  $G_{SERS} \sim |A(\omega_L)|^4$ . В то же время поверхностное усиление сигнала люминесценции:

$$G_{SEL} \sim |A(\omega_L)|^2 \frac{\gamma_F |A(\omega_F)|^2}{\gamma_F |A(\omega_F)|^2 + \Gamma_{nr}}, \quad (4.3)$$

где  $\gamma_F$  – константа радиационного затухания свободной молекулы, а  $\Gamma_{nr}$  – константа нерадиационного затухания молекулы, адсорбированной на наноструктуру. Для люминесцирующих молекул на усиливающих наноструктурах знаменатель в правой части этой формулы определяется, главным образом, первым слагаемым. Поэтому коэффициент усиления поля на частоте излучения  $\omega_F$  не дает вклада в общее усиление люминесценции, т.е.  $G_{SEL} \sim |A(\omega_L)|^2$ . Таким образом, усиление SERS на частотах, близких к лазерной линии, приближенно скалируется как вторая степень коэффициента усиления SEL.

Предложенный в настоящей работе экспериментальный подход позволил явно проследить указанную функциональную связь между коэффициентами усиления SEL и SERS при варьировании параметра удаления слоя молекул от наноструктуры. Полученные данные для интенсивностей SERS-сигнала двух рамановских линий Р6Ж с положениями  $615 \text{ см}^{-1}$  и  $1365 \text{ см}^{-1}$  и сигнала SEL (из графиков на рисунке 4.5a) построены в двойном логарифмическом масштабе в координатах  $\lg I_{SEL}$ ,  $\lg I_{SERS}$  на рисунке 4.5b. В этих координатах между логарифмами коэффи-

циентов усиления SEL и SERS проявляется линейная связь. Коэффициенты наклона полученных прямых составляют  $N \approx 2.0$  и  $1.6$  для ближней и дальней спектральных линий соответственно. Таким образом, для ближней спектральной линии экспериментальный результат подтверждает теоретический вывод о квадратичной зависимости усиления SERS и SEL, сделанный в предположении о совпадении частот возбуждения и излучения, на которых происходит усиление ближнего электромагнитного поля наноструктурой. Для дальней спектральной линии ( $1365 \text{ см}^{-1}$ ) SERS оказывается усиленным слабее за счет рассогласования коэффициентов усиления ближнего поля на лазерной и рассеянной частотах. Оба случая логично укладываются в вышеописанную модель. Лазерная линия и рамановская линия  $615 \text{ см}^{-1}$  находятся на пике плазменного поглощения островковой наноструктуры (указаны стрелками на рисунке 2.1с), и для них естественно получить равный масштаб усиления ближнего поля. Рамановская же линия  $1365 \text{ см}^{-1}$  находится на периферии плазменного пика, поэтому следует ожидать уменьшения коэффициента усиления на рассеянной частоте. Заметим, что в усилении самого сигнала люминесценции подобные эффекты спектрального искажения не проявляются, поскольку, как описано выше, выигрыш в сигнале SEL определяется только усилением поля на частоте возбуждающего лазерного излучения. Это видно при сравнении усиленного и неусиленного спектров люминесценции РБЖ на рисунке 4.4а.

Благодаря полученной квадратичной связи усиления SEL и SERS из поверхностно-усиленных спектров люминесцирующих молекул можно извлечь величины коэффициентов поверхностного усиления сигнала как люминесценции, так и рамановского рассеяния света. Коэффициент усиления люминесценции  $G_{\text{SEL}}$  можно получить напрямую в точной аналогии с приведенным выше методом оценки коэффициента SERS для нелюминесцирующих молекул. Полученный таким образом коэффициент усиления SEL для молекул РБЖ на подложках, покрытых слоем

SiO толщиной менее 25 нм, составил  $\sim 1000$  (см. рисунок 4.4а). Коэффициент усиления SERS можно оценить как  $G_{SEL}^2 \sim 10^6$  в согласии с вышеприведенными результатами оценки для нелюминесцирующих молекул.

Следует подчеркнуть, что полученные данные свидетельствуют о зондировании именно электромагнитного механизма усиления SERS и SEL независимо от оптических и химических свойств тестовых молекул. В реализации этого экспериментального подхода ключевую роль играет использование химически пассивного спейсера, ограждающего пробные молекулы от прямого контакта с металлической поверхностью наноструктуры и исключающего вклад от химического механизма усиления. Во всем диапазоне толщины спейсера функциональная связь электромагнитных механизмов усиления SERS и SEL остается неизменной. Также несущественным оказывается точный механизм электромагнитного усиления в приповерхностной зоне SERS-подложек. Как следует из выводов работы [80], он имеет коллективный характер, связанный с усилением поля поверхностными плазмонными поляритонами, распространяющимися в слое серебряных наноструктур.

### 4.3. Выводы

В рамках главы 4 было изложено экспериментальное определение зависимости усиления SERS от расстояния до наноструктурированной металлической поверхности, а так же экспериментально изучена взаимосвязь SERS и SEL на примере серебряных наноструктурных пленок.

Установлено, что зависимости сигнала SERS на разных типах пробных молекул от расстояния до наноструктурного слоя имеют универсальный вид, который характеризуется слабым монотонным падением в диапазоне от 0 до 30 нм и резким падением при больших удалениях. Измеренный масштаб дальнего действия SERS контрастирует с ранее существовавшим мнением о предельно быстром затухании SERS на расстояниях 2–3 нм.

Наблюдаемый характерный масштаб длины 30 нм превосходит средний радиус наноостровков (8 нм). Поэтому он не объясняется модельной степенной зависимостью, выведенной для невзаимодействующих сферических частиц. Напротив данный результат свидетельствует о том, что в планарных металлических наноструктурах коэффициенты усиления SERS масштаба  $10^6$  возникают за счет дальнего действия усиления поля коллективными поверхностными плазмонами поляритонами в диэлектрике, граничащем с металлом, и затухают на масштабах длины проникновения поля ППП в диэлектрик. Неизменность коэффициента усиления SERS при вариации 30 нм толщины слоя диэлектрика, отделяющего органические молекулы от металлического слоя, позволяет заключить, что как химический механизм усиления, так и механизм, основанный на “горячих точках”, не играют существенной роли в эксперименте.

С практической точки зрения полученная зависимость дальнего действия SERS может быть использована для воплощения нового типа усиливающих подложек. Это пассивированные планарные наноструктуры с очищаемой поверхностью, устойчивой к химическим загрязнениям, сохраняющие высокий коэффициент усиления сигнала рамановского рассеяния [94]. Преимущество таких подложек состоит прежде всего в возобновляемости свойств после промывки поверхности. Другое применение дальнего действия механизма усиления оптического отклика состоит в зондировании оптических свойств низкоразмерных систем. Удаленное усиление позволит получить выигрыш в оптическом сигнале даже при расположении слоя носителей заряда на некоторой глубине от усиливающей поверхности.

Так же было установлено, что коэффициент усиления SERS скалируется как вторая степень усиления SEL для линий, спектральное положение которых близко к позиции лазера. Для удаленных рамановских линий характер степенной зависимости становится субквадратичным. Этот факт явным образом подтверждает теоретическую модель эффекта SERS, складывающегося из усиления как на частоте возбуждения, так и на частоте рассеяния. Для поверхностно-усиленной люминесценции электромагнитное усиление имеет место лишь на частоте фотовозбужде-

ния. Это также проявляется в неизменности спектрального профиля усиленной люминесценции.

Установлено, что в планарных серебряных наноструктурных пленках коэффициент электромагнитного усиления SERS имеет масштаб  $10^6$ , а SEL –  $10^3$ .

## Глава 5

# Комбинированный плазмон-диэлектрический резонанс

Результаты данной главы опубликованы в статье [81]. В первом разделе данной главы будут тщательно изучены комбинированные диэлектрические и металлические резонаторные структуры, предназначенные для получения колоссального усиления сигнала рамановского рассеяния света. В последнем разделе приводятся выводы данной главы.

### 5.1. Измерение дополнительного диэлектрического усиления на комбинированном металлическом и диэлектрическом резонансе

Высокая чувствительность SERS-методов достигается за счет усиления электромагнитного поля вблизи поверхности наноструктурированных металлических подложек благодаря резонансному возбуждению коллективных поверхностных плазмон-поляритонных мод [11, 53, 80, 88, 95]. Для достижения одномолекулярной чувствительности рамановских методов требуется дальнейшее усиление локального электромагнитного поля. Для этого необходимо использовать не только плазмонный резонанс, реализующийся в металлических наноструктурах, но и комбинированное воздействие, в котором используется также диэлектрический резонанс, возникающий в диэлектрических метаматериалах. Примером гигантского усиления электромагнитного поля в диэлектрических структурах могут служить брэгговские зеркала [20, 22], в которых реализуются добротности свыше  $10^5$  и усиление локального поля в сотни раз [96, 97]. Сочетание плазмонных и диэлектрических резонансов [98] в комбинированных метаматериалах может позволить

получать контролируемое усиление рамановского сигнала на 8–10 порядков, что обеспечит одномолекулярную чувствительность метода рамановского рассеяния света.

В данной работе реализованы варианты комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов с плавно изменяющимися геометрическими параметрами, что позволило исследовать свойства таких структур и выделить дополнительный вклад от диэлектрического резонатора в коэффициент усиления рамановского сигнала. В качестве диэлектрических резонаторов использовались периодические диэлектрические структуры (столбики  $\text{SiO}_2$  высотой 10–200 нм) с размером  $a$  (и периодом  $2a$ ), который изменялся в интервале от 50 до 1500 нм. Для создания комбинированного диэлектрического и металлического резонатора на изготовленную периодическую диэлектрическую структуру методом термического напыления наносился наноструктурированный слой серебра (см. рисунок 5.1).

Такая комбинированная структура использовалась для измерений спектра рамановского рассеяния света с гигантским усилением. При этом исследовались одномолекулярные слои различных органических веществ (4-аминобензентиол, тиофенол, каротин, родамин и т.д.). Полученные результаты практически совпадали для всех исследованных веществ.

Более детальное описание и методика изготовления исследуемых образцов приведены в пункте 2.1.2 второй главы данной диссертации.

Проводя сканирование и определяя интенсивности сигналов рамановского рассеяния света на различных активных полях, и сравнивая их с интенсивностями, измеренными на неактивных областях (где сигналы практически совпадали на всей структуре), можно было получить зависимость дополнительного коэффициента усиления рамановского рассеяния света от параметров  $a$  и  $h$  диэлектрического резонатора. Важно, что можно было провести эти измерения несколько раз и убедиться в достоверности полученных зависимостей. Рамановский микроскоп, который использовался в настоящей работе, позволял проводить измерения на нескольких длинах волн лазера: 488, 532 и 568 нм. Это обстоятельство дало воз-

можно исследовать, как изменяется обнаруженное дополнительное усиление рамановского сигнала в зависимости от длины волны лазера.

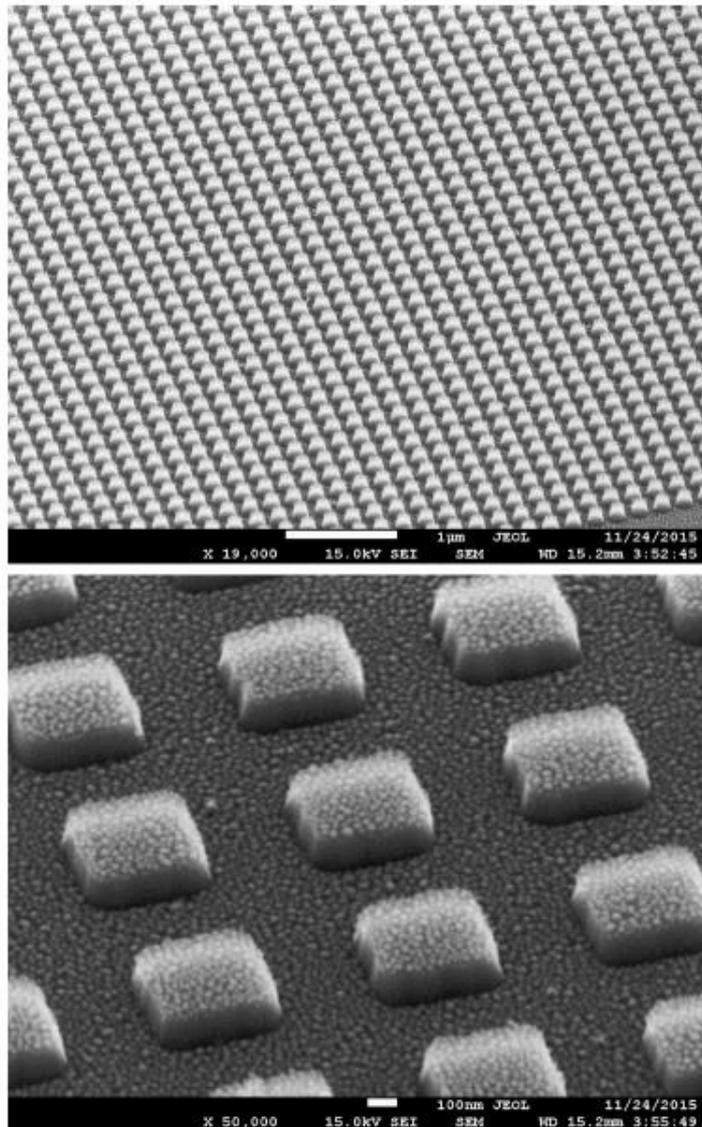


Рисунок 5.1: Фотографии некоторых SERS-структур с диэлектрическим и металлическим резонаторами, полученные на электронном микроскопе. Рисунок из работы [81].

Было установлено, что максимум дополнительного усиления определяется соотношением длины волны и геометрических параметров диэлектрического резонатора  $a$  и  $h$ . Далее приводятся результаты, полученные для фиксированной высоты  $h = 130$  нм.

На рисунке 5.2 показаны типичные спектры рамановского рассеяния света, измеренные в некоторых активных и неактивных полях структуры (длина волны лазера 532 нм).

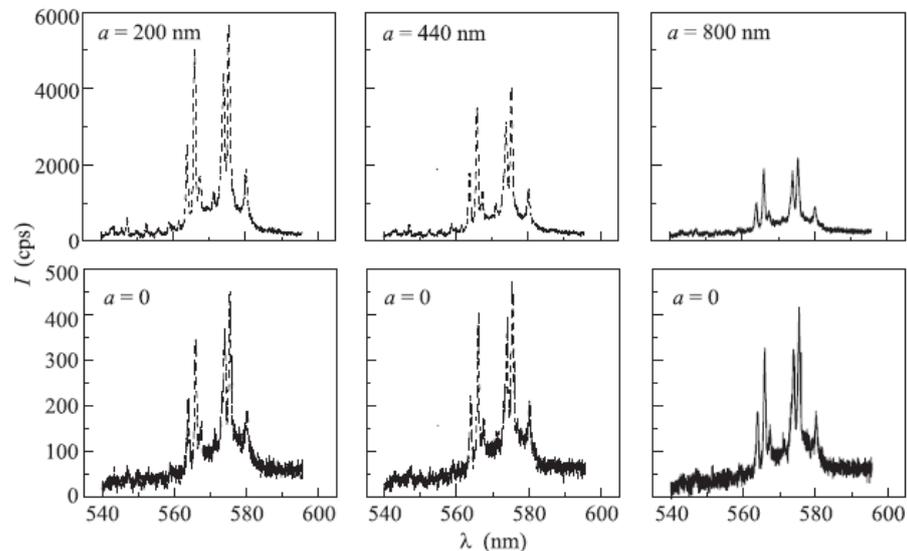


Рисунок 5.2: Рамановские спектры, измеренные для органического вещества 4-аминобензентиол (4-АВТ) в различных активных (верхняя часть рисунка) и неактивных (нижняя часть рисунка) областях структуры. Длина волны лазера 532 нм. Рисунок из работы [81].

Видно, что во всех точках структуры наблюдается один и тот же рамановский спектр. Однако его интенсивность в активных областях значительно изменяется в разных полях в зависимости от параметра  $a$  диэлектрического резонатора. На рисунке 5.3 в псевдо-цветном представлении приведено распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности всей структуры. Видно, что интенсивность рамановского рассеяния света во всех активных областях значительно превосходит интенсивность, измеренную в неактивных полях. При этом интенсивность рассеяния во всех неактивных частях структуры практически совпадает.

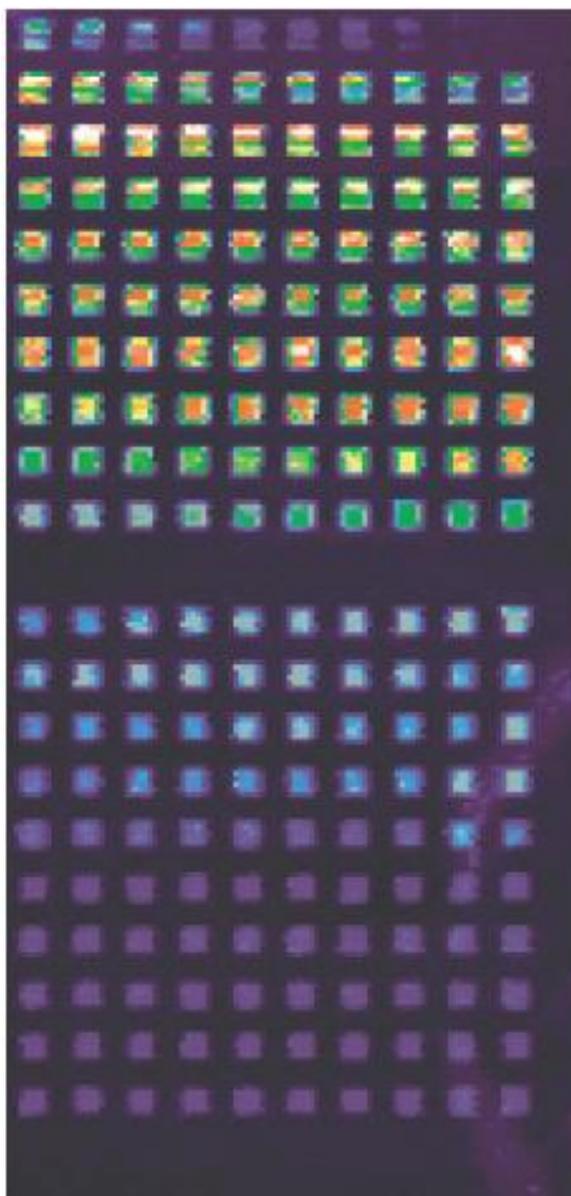


Рисунок 5.3: Распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности структуры, представляющей собой комбинированный диэлектрический и плазмонный резонаторы. Пространственное разрешение рамановского микроскопа 10 мкм. В верхней части рисунка расположено 100 активных полей, в которых параметр  $a$  изменялся в интервале 50–545 нм (шаг 5 нм), в нижней – 100 активных полей, в которых параметр  $a$  изменялся в интервале 550–1540 нм (шаг 10 нм). Длина волны лазера 532 нм. Высота диэлектрических столбиков  $h = 130$  нм. Органическое вещество 4-аминобензентиол (4-АВТ). Рисунок из работы [81].

Для количественного анализа зависимостей коэффициента усиления рамановского сигнала от размера  $a$  (и периода  $2a$ ) диэлектрических столбиков в резонаторе вычислялись интегральные интенсивности нескольких основных раманов-

ских линий, измеренных в центре активных и неактивных полей. При этом для надежности результаты усреднялись по 9 позициям лазерного луча. Все 9 позиций гарантированно находились в центре полей (активных и неактивных). Такая процедура позволяла измерять коэффициент  $k_D$  дополнительного гигантского усиления рамановского рассеяния света от параметров  $a$  и  $h$  диэлектрической резонансной структуры.

На рисунке 5.4 представлена зависимость коэффициента усиления  $k_D$  от параметра  $a$ , измеренная при фиксированном значении  $h = 130$  нм и длине волны лазера 532 нм. Видно, что при фиксированной длине волны лазера наблюдаются значительные осцилляции коэффициента дополнительного гигантского усиления рамановского рассеяния света  $k_D$  при изменении планарного размера  $a$  диэлектрических столбиков.

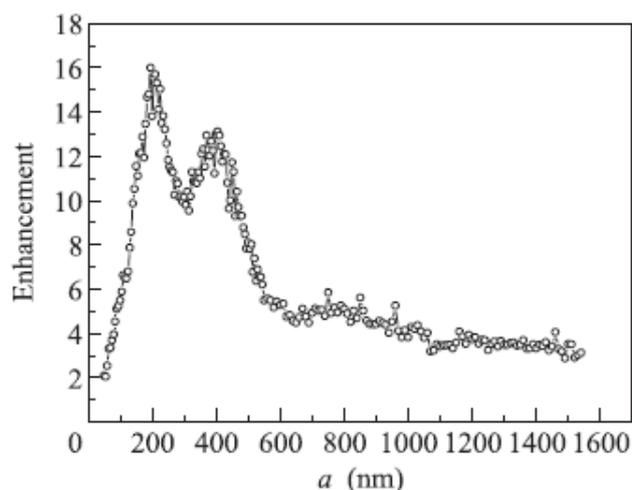


Рисунок 5.4: Зависимость дополнительного к SERS коэффициента усиления только за счет диэлектрического резонатора от планарного размера кварцевого столбика, измеренная при высоте столбика 130 нм. Длина волны лазера 532 нм.

Рисунок из работы [81].

Эта зависимость, а также наличие на ней нескольких максимумов указывают на то, что причина усиления связана с несколькими модами диэлектрического резонатора, в котором резонансная длина волны однозначно связана с геометрическим размером диэлектрической структуры. Для квадратного резонатора указанная связь определяется соотношением:

$$a = \frac{\lambda_0}{2} \left[ \frac{n^2 + m^2}{\varepsilon} \right]^{1/2}, \quad (5.1)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны лазера,  $\varepsilon = 2.6$  – диэлектрическая проницаемость окисла, которая непосредственно определялась из интерференционной картины, возникающей в спектре отражения от подложки Si/SiO<sub>2</sub>,  $n$  и  $m$  – постоянные, характеризующие номер моды резонатора. При  $\lambda_0 = 532$  нм для основной моды ( $n=m=1$ ) получим, что основной максимум должен отвечать параметру  $a = 233$  нм, что неплохо соответствует экспериментальному значению 210 нм.

Отметим, что наблюдение дополнительных максимумов на зависимости  $k_D(a)$  отвечает проявлению возбужденных мод диэлектрического резонатора. Их положение согласуется с формулой (5.1). Поскольку положение резонансного усиления рамановского рассеяния света  $k_D$  должно зависеть от длины волны лазера, было исследовано изменение зависимости  $k_D(a)$  при вариации частоты лазерного возбуждения. На рисунке 5.5 представлены зависимости  $k_D(a)$ , измеренные на одной и той же структуре для длин волн 488, 532 и 568 нм. Видно, что положения максимумов  $k_D(a)$  существенно зависят от длины волны лазера. Чем больше длина волны, тем при больших значениях параметра  $a$  наблюдаются максимумы усиления рамановского рассеяния света. На вставке к рисунку 5.5 представлена зависимость параметра  $a_{\max}$ , при котором наблюдается максимум дополнительного усиления рамановского рассеяния света, от длины волны лазера. Видно, что сдвиг  $a_{\max}$ , обнаруженный в эксперименте, полностью соответствует формуле (5.1).

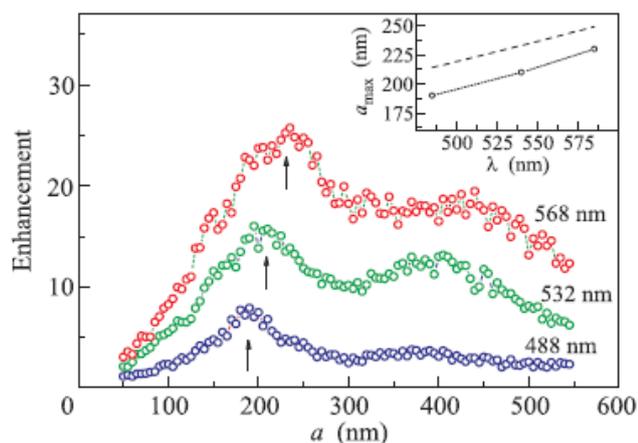


Рисунок 5.5: Зависимости дополнительного к SERS коэффициента усиления только за счет диэлектрического резонатора от планарного размера кварцевого столбика, измеренные на одной структуре ( $h = 130$  нм) для разных длин волн лазера: 488, 532 и 568 нм. На вставке показана зависимость размера  $a_{\max}$ , при котором наблюдается основной максимум дополнительного усиления рамановского рассеяния света, от длины волны лазера. Пунктир соответствует зависимости, отвечающей формуле (5.1). Рисунок из работы [81].

## 5.2. Выводы

В рамках главы 5 были изучены свойства комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов для колоссального усиления рамановского рассеяния света и изложено экспериментальное исследование зависимости дополнительного к SERS коэффициента усиления (только за счет диэлектрического резонатора) от планарного размера этого резонатора и длины волны возбуждающего излучения.

Показано, что коэффициент усиления при использовании этих структур достигает рекордных значений,  $2 * 10^8$ .

Установлено, что при фиксированной высоте столбиков наблюдаются яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и размера) столбиков.

Показано, что обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами диэлектрического резонатора и отвечают соотношению между длиной волны накачивающего лазера и планарным размером диэлектрического столбика.

## Глава 6

# Возможные прикладные применения поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света

Очевидно, что методы оптической спектроскопии будут стремительно развиваться и играть значительную роль в различных науках, промышленности и народном хозяйстве. При этом на первый план выходят задачи идентификации и структурной характеристики органических молекул, включая мониторинг их структурных изменений, измерение концентраций веществ, входящих в состав пробы. Рамановская спектроскопия, которая позволяет однозначно распознавать органические молекулы по спектрам неупругого рассеяния света, благодаря возбуждению большого количества разных специфических колебательных и вращательных мод, как нельзя лучше подходит для этих целей.

Методы рамановской спектроскопии играют все большую роль в физике, химии, различных областях биологии и медицины, в химической промышленности, геммологии, геологии, народном хозяйстве, в сферах обороны и безопасности [99-101]. Лазерная рамановская спектроскопия широко используются в научных целях, для контроля процессов на химических производствах, для анализа качества продукции в фармакологии и пищевой промышленности, для выявления фальсификатов, для обнаружения наркотических и сильнодействующих веществ, для анализа загрязнения воды [102-104].

Основная проблема непосредственного использования рамановских методов для анализа микро- и нанодоз органических веществ состоит в малом сечении рассеяния света на молекулярных возбуждениях. Однако явление поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света, обнаруженное на наноструктуриро-

ванных металлических подложках, обеспечивает увеличение сигнала в миллионы раз, что делает возможным применение рамановских методов на практике. Дополнительные методы усиления локального электромагнитного поля в приповерхностной зоне подложки, описанные в данной диссертации, обеспечили высокую чувствительность метода и позволили детектировать органические молекулы в следовых количествах.

В первом параграфе данной главы описывается процесс детектирования водорастворимых производных фуллерена C<sub>60</sub> и их ковалентных конъюгатов с красителями в чистом виде и в биологических модельных системах методом SERS. Результаты данной главы опубликованы в [105, 106]. Во втором параграфе изучается вопрос идентификации микроорганизмов на основе эффекта гигантского рамановского рассеяния света. Результаты данной главы опубликованы в [107]. В третьем параграфе описываются выводы данной экспериментальной главы.

Измерения в параграфах 1 и 2 данной главы проводились на SERS – подложках, специально приготовленных в чистой комнате ИФТТ РАН на установке вакуумного термического напыления. Подложки представляли следующую слоистую структуру: на оптическое полированное стекло напылялся тонкий слой хрома для придания адгезивных свойств, затем напылялся серебряный зеркальный слой, далее производилось напыление слоя оптически прозрачного диэлектрика SiO<sub>2</sub>, и заключительным слоем являлся nanoостровковый слой серебра с номинальной толщиной 6 нм.

## **6.1. Детектирование водорастворимых производных фуллерена C<sub>60</sub> и их ковалентных конъюгатов с красителями в чистом виде и в биологических модельных системах методом SERS**

Известно, что водорастворимые производные фуллеренов C<sub>60</sub> имеют широкий спектр биологической активности и перспективны с точки зрения создания на

их основе эффективных лекарственных средств [108]. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов детектирования таких наноструктур в биологических объектах.

В настоящий момент разработаны эффективные методы синтеза различных водорастворимых полизамещенных производных фуллеренов C<sub>60</sub> (ППФ) [109, 110]. На основе синтеза ковалентных конъюгатов производных фуллерена и красителей ведутся работы [111–113] по созданию фотодинамических препаратов нового поколения, значительно превышающих по эффективности генерации активных форм кислорода клинические фотодинамические препараты. В связи с этим чрезвычайно актуальной является разработка современных высокочувствительных и информативных аналитических методов, позволяющих исследовать процессы переноса подобных производных фуллеренов через биологические мембраны, их накопление в структуре белков и клеток, распределение и фармакокинетику подобных производных фуллеренов в организме животных.

В данной работе исследованы возможности применения SERS-подложек для детектирования водорастворимых ППФ и их ковалентных конъюгатов с красителями на примере ППФ-1, ППФ-2 и ППФ-3. Соединения ППФ-1 и ППФ-2 получены путем присоединения пяти катионных и анионных аддендов к фуллереновому сфероиду, а соединение ППФ-3 получено путем ковалентного присоединения к одному из аддендов ППФ-2 красителя ФИТЦ.

Регистрацию SERS-спектров осуществляли с помощью рамановского микроскопа с пространственным разрешением 2 мкм и спектральным разрешением 0,1 нм. Возбуждение осуществляли твердотельным лазером Nd:YAG (2w) с длиной волны 532 нм. Сигнал накапливался и усреднялся по 25 измерениям, осуществленным последовательно в разных точках SERS-подложки с шагом 10 мкм в квадрате 40 × 40 мкм. На рисунках 6.1 и 6.2 представлены SERS-спектры исследованных соединений.

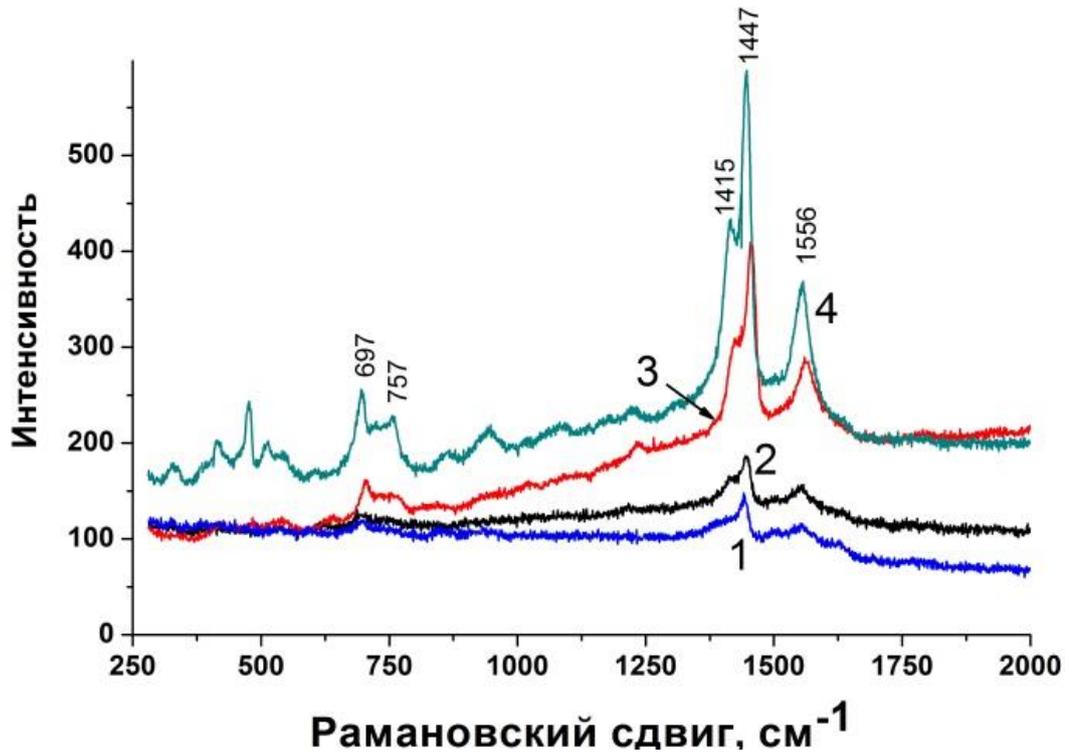


Рисунок 6.1: SERS – спектры: 1 – ППФ-1 ( $2 \cdot 10^{-6}$  М), 2 – ППФ-2 ( $2 \cdot 10^{-6}$  М), 3 – ППФ-2 ( $10^{-5}$  М), 4 – ППФ-1 ( $10^{-5}$  М). Рисунок из работы [105].

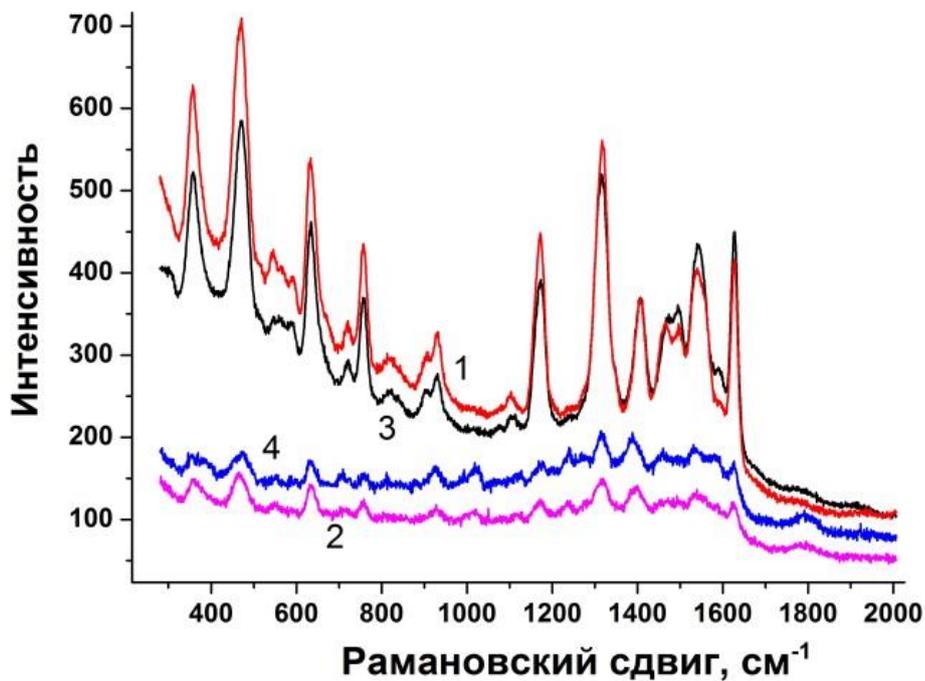


Рисунок 6.2: SERS – спектры: 1 – ФИТЦ ( $3 \cdot 10^{-6}$  М); 2 – ФИТЦ ( $3 \cdot 10^{-8}$  М), амплитуда сигнала увеличена в 4 раза; 3 – ППФ-3 ( $3 \cdot 10^{-6}$  М); 4 – ППФ-3 ( $3 \cdot 10^{-8}$  М), амплитуда сигнала увеличена в 5 раз. Рисунок из работы [105].

Как видно из рисунков 6.1 и 6.2, SERS-спектры соединений ППФ-1 и ППФ-2 уверенно регистрируются в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  М, а спектры соединения ППФ-3 и ФИТЦ – при концентрациях до  $3 \cdot 10^{-8}$  М.

Так же были исследованы возможности применения метода SERS-спектроскопии для детектирования водорастворимых ППФ-1, ППФ-2, ППФ-3 (ППФ-ФИТЦ) и ППФ-ЭИТЦ (получен путем ковалентного присоединения к одному из аддендов ППФ-2 красителя ЭИТЦ) и их ковалентных конъюгатов с красителями в структуре модельных биологических мембран и при образовании комплексов этих производных с белком альбумином.

В результате проведенных исследований было установлено, что при введении исследуемых ППФ-1 и ППФ-2 в структуру липосом удается регистрировать их SERS-спектры, при этом форма спектров остается аналогичной SERS-спектрам водных растворов ППФ. Интенсивность спектров ППФ-1 и ППФ-2 в структуре липосом достаточно слабая, и при оптимальных условиях записи спектров возможна регистрация сигнала фуллерена при соотношении липид/ППФ от 10 до 100. При встраивании ППФ-1 в гидрофобный сайт альбумина их спектры ГКР наблюдать не удастся. Значительно более интенсивные SERS-спектры наблюдаются для ковалентных структур ППФ-краситель, если в качестве красителей используются ксантеновые красители ФИТЦ или ЭИТЦ. Как видно из рисунков 6.3 и 6.4, SERS-спектры данных соединений могут уверенно регистрироваться при концентрации ППФ-краситель  $10^{-6}$  М и концентрации липидов  $10^{-4}$  М (соотношение липид/ППФ\_краситель = 100), а в структуре альбумина – в концентрации  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  М.

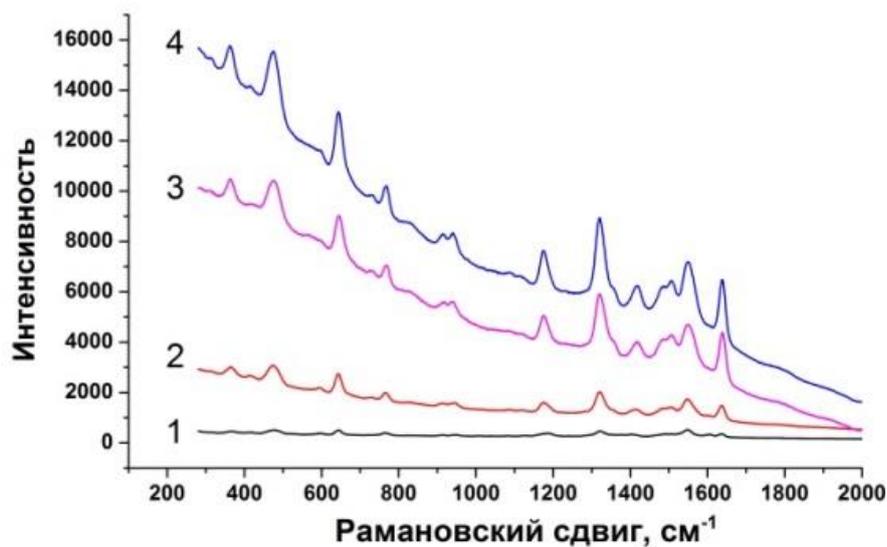


Рисунок 6.3: SERS-спектры ППФ-ФИТЦ в структуре липосом: 1 – ППФ-ФИТЦ  $10^{-5}$  М на  $10^{-2}$  М лецитина; 2 – ППФ-ФИТЦ  $10^{-5}$  М на  $10^{-3}$  М лецитина; 3 – ППФ-ФИТЦ  $10^{-5}$  М на  $10^{-4}$  М лецитина; 4 – ППФ-ФИТЦ  $10^{-4}$  М на  $10^{-4}$  М лецитина. Рисунок из работы [106].

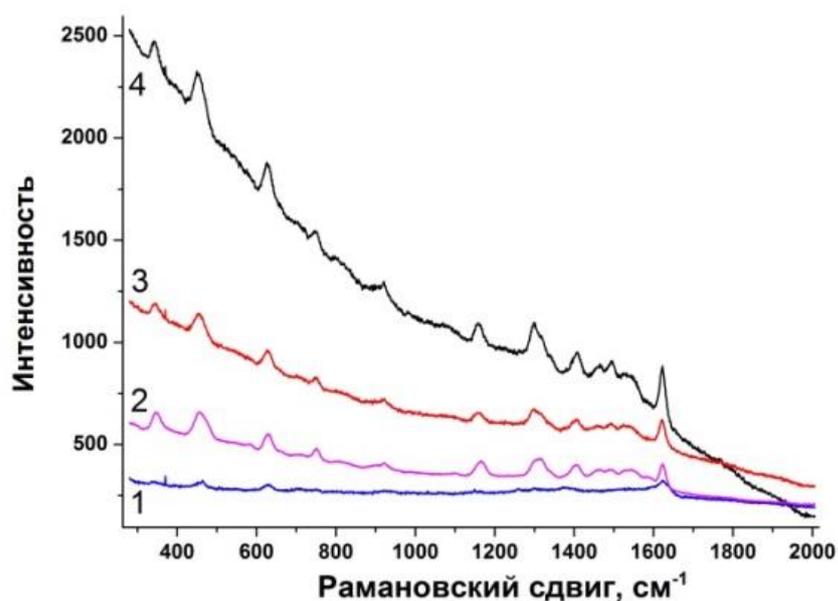


Рисунок 6.4: SERS-спектры ППФ-ЭИТЦ в структуре липосом ( $10^{-4}$  М лецитина): 1 –  $10^{-7}$  М в липосомах; 2 –  $10^{-6}$  М в бидистилляте, амплитуда домножена на 0.33; 3 –  $10^{-6}$  М в липосомах; 4 –  $3 \cdot 10^{-6}$  М в липосомах. Рисунок из работы [106].

## 6.2. Идентификация микроорганизмов на основе эффекта гигантского рамановского рассеяния света

Целью данной экспериментальной работы являлось повышение диагностической чувствительности и уменьшение времени анализа при идентификации микроорганизмов на основе эффекта гигантского рамановского рассеяния света по сравнению с другими диагностическими методами.

Для исследования использовали суточные культуры одних из самых распространенных условно-патогенных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* (Золотистый стафилококк) и *Pseudomonas aeruginosa* (Синегнойная палочка). Культуры выращивали на простых питательных средах (МПА, МПБ) на микробиологических мембранных фильтрах, состоящих из смеси нитрата и ацетата целлюлозы. С помощью петли для посевов культуры переносили в пробирку с буферным раствором. Полученную взвесь бактерий отбирали микропипеткой и наносили на SERS – подложки. Затем с помощью рамановского микроскопа производилась запись спектра с одиночных колоний микроорганизмов.

Результаты измерений представлены на рисунке 6.5 в виде спектров исследуемых бактерий.

На представленных SERS - спектрах наблюдаются характерные отличительные рамановские линии исследуемых бактерий. Показано, что для бактерий вида *Staphylococcus aureus* характерные интенсивные рамановские пики проявляются вблизи следующих значений - 959, 1006, 1160 1284, 1530  $\text{см}^{-1}$ . А для бактерий вида *Pseudomonas aeruginosa* - 675, 1353, 1404, 1605, 1630  $\text{см}^{-1}$ .

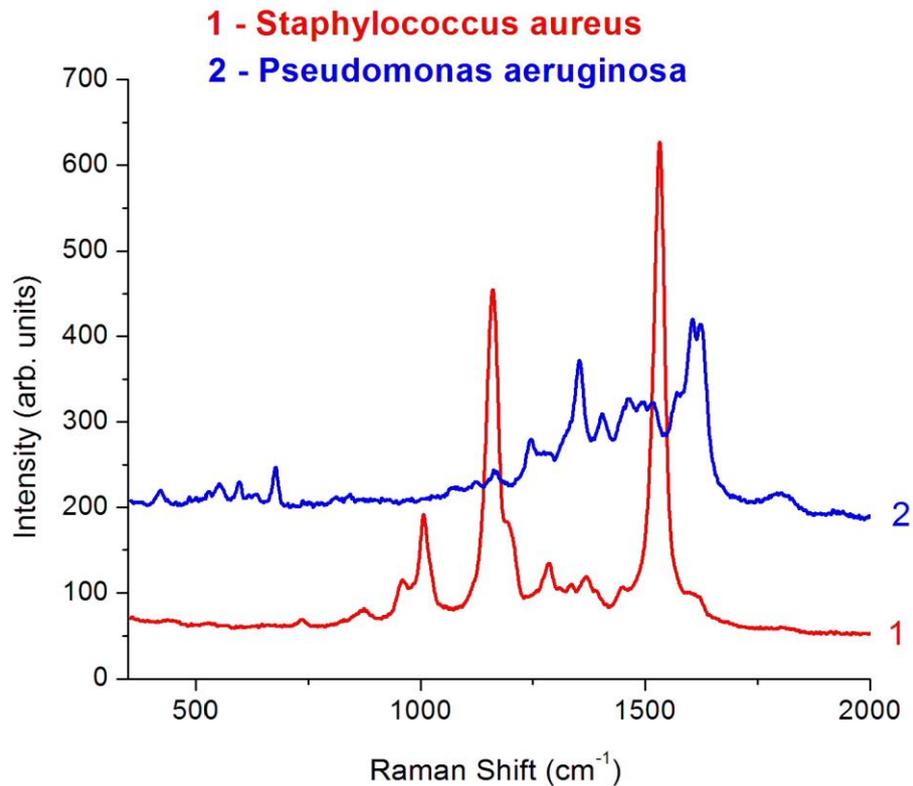


Рисунок 6.5: SERS-спектры бактерий: 1- *Staphylococcus aureus*, 2- *Pseudomonas aeruginosa*. Рисунок из работы [107].

Из представленного следует, что у исследованных видов условно-патогенных бактерий имеются наборы индивидуальных рамановских линий, которые являются их своеобразными спектральными «паспортами». Т.к. масштаб дальнего действия SERS на исследуемых подложках составляет 30 нм, то скорее всего в спектрах бактерий *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* проявляются белки, входящие в состав их клеточных мембран, и пигменты (каротин в случае *Staphylococcus aureus* и пиоцианин, пиовердин, пиорубин в случае *Pseudomonas aeruginosa*).

### 6.3. Выводы

В данной главе были описаны потенциальные возможности применения оптических сенсоров, работающих на основе эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света, для детектирования водорастворимых производных

фуллеренов C<sub>60</sub> в низких концентрациях и одиночных клеток условно-патогенных бактерий.

С точки зрения микробиологии и медицины применение методов поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света в качестве новой технологии открывает возможности безметочной экспресс-индикации микроорганизмов, определения их видовой принадлежности, ускоренного определения чувствительности к антимикробным препаратам в различных областях клинической микробиологии. В дальнейшем планируется провести серию измерений на наиболее важных штаммах различных микроорганизмов и вирусах.

Установлено, что водорастворимые производные фуллеренов C<sub>60</sub> обладают хорошо регистрируемым SERS-спектром, что дает возможность их уверенно детектировать в водных растворах при концентрациях  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  М. Ковалентное присоединение к фуллереновому производному красителя позволяет регистрировать такие гибридные молекулярные структуры по высокоинтенсивному SERS-спектру красителя в диапазоне концентраций  $10^{-8}$  -  $10^{-5}$  М. Это открывает возможность широко использовать метод поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии для исследования взаимодействия таких производных фуллеренов с биологическими структурами различного уровня организации. Установлено, что SERS – сигнал ксантеновых красителей более чем на порядок превосходит по интенсивности сигнал фуллерена, и данные соединения с красителем можно уверенно регистрировать в структуре биологических мембран и белков. Это позволит уверенно проводить фармакокинетические исследования на экспериментальных животных.

# Заключение

Основные результаты данной диссертации заключаются в следующем:

1. С помощью электронно-лучевой литографии и жидкостного травления в чистой комнате ИФТТ РАН созданы одиночные мезы с квантовыми точками CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe с характерными линейными размерами  $D = 50-150$  нм. С помощью вакуумного термического напыления вокруг одиночных мез были созданы металлические линейные и гаммадионные наномантенны с различными геометрическими параметрами.
2. Созданы многослойные структуры из слоев серебра и диэлектрика SiO, которые наносились на полированные кремниевые подложки. Заключительный слой SiO выступал в роли спейсера, отдаляющего высаженные на поверхность тестовые молекулы от наноостровкового слоя серебра. Оптимизированы металлические SERS-слои, которые представляют собой наноостровковые пленки.
3. Разработаны комбинированные металл-диэлектрические резонаторы, представляющие собой структуры, состоящие из столбиков оксидированного кремния и островкового слоя серебряных наночастиц.
4. Сконструирована и съюстирована экспериментальная установка для детектирования объемного и поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света и фотолюминесценции.
5. Развита экспериментальные методы, позволяющие измерять усиление локального электрического поля:
  - а) метод основан на анализе интенсивности усиленного рамановского рассеяния света от органических молекул;
  - б) метод основан на анализе интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe в гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe, окруженных металлическими наномантеннами.
6. Показано, что в металлических наномантеннах эффект усиления электромагнитного поля является резонансным по длине антенны, причем наблюдаются

множественные осцилляции коэффициента усиления как функции длины антенны. Показано, что обнаруженный период отвечает длине волны поверхностной плазмон-поляритонной моды, распространяющейся в металлической наноантенне.

7. Установлено, что скорость поверхностных плазмон-поляритонов, помимо параметров диэлектрической проницаемости металла и полупроводниковой подложки, зависит также от ширины и толщины металлической наноантенны.
8. Показано, что наноантенны, закрученные по часовой стрелке (S-типа) и против часовой стрелки (Z-типа), работают эффективнее при фотовозбуждении лево- и право-циркулярно поляризованным светом, соответственно, в то время как линейные наноантенны увеличивают эффективность фотовозбуждения светом, линейно поляризованным вдоль антенны.
9. Обнаружено, что для рамановских линий, спектральное положение которых близко к позиции лазера, коэффициент усиления рамановского рассеяния света от органических молекул пропорционален квадрату коэффициента усиления сигнала фотолюминесценции. Показано, что по мере увеличения спектрального сдвига линий от позиции лазера обнаруженная зависимость становится субквадратичной. Установлено, что пространственный масштаб дальнего действия совпадает для обоих эффектов и составляет 25–30 нм.
10. Установлено, что дальнедействующий механизм усиления поля связан с затуханием коллективных поверхностных плазмон-поляритонов на масштабах длины их проникновения в диэлектрик.
11. Установлено, что при фиксированной высоте диэлектрических столбиков из  $\text{SiO}_2$  в комбинированной диэлектрической и металлической структуре наблюдаются яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и размера) столбиков. Показано, что обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами диэлектрического резонатора и отвечают соотношению между длиной волны накачивающего лазера и планарным размером диэлектрического столбика.

12.Продемонстрированы потенциальные возможности применения оптических сенсоров, работающих на основе эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света, для детектирования водорастворимых производных фуллеренов C<sub>60</sub> в низких концентрациях и одиночных клеток условно-патогенных бактерий.

### **Благодарности**

Автор искренне признателен своему научному руководителю Кулику Леониду Викторовичу за содействие и всестороннюю поддержку на всех этапах настоящей работы, Кукушкину Игорю Владимировичу - за всеобъемлющую помощь и плодотворные обсуждения полученных результатов. Хочу также поблагодарить весь коллектив ЛНЭП за совместное плодотворное сотрудничество, поддержку и дружескую атмосферу.

# Литература

- [1] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak. Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale // *Science*. – 1991. – Vol. 251. - P. 1468.
- [2] L. Novotny and D. W. Pohl. Light propagation in scanning near-field optical microscopy // in *Photons and Local Probes* (O. Marti and R. Möller, eds.), NATO Advanced Study Institute, Series E, Pp. 21--33, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [3] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 26. – Pp. 163-166.
- [4] Fani Madzharova, Zsuzsanna Heiner, Marina Gühlke, and Janina Kneipp. Surface-Enhanced Hyper-Raman Spectra of Adenine, Guanine, Cytosine, Thymine, and Uracil // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120. – Pp. 15415–15423.
- [5] *Principles of Nano-Optics (Second Edition)* / Novotny L. and Hecht B. - Cambridge University Press, 2012. - 545 Pp.
- [6] Novotny L. From near-field optics to optical antennas // *Physics Today*. – 2011. – Vol. – 64. – Pp. 47–52.
- [7] Novotny L., van Hulst N. Antennas for light // *Nature Photonics*. – 2011. - Vol. 5. - Pp. 83–90.
- [8] *Microstrip Antenna Design* / K. C. Gupta and A. Benalia. - Artech House, Norwood, MA, 1988. – 397 Pp.
- [9] *RF and Microwave Engineering: Fundamentals of Wireless Communications* / F. Gustrau. - Wiley, Hoboken, NJ, 2012. – 360 Pp.
- [10] Y. W. C. Cao, R. C. Jin, and C. A. Mirkin. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 1536.
- [11] S. Nie and S. R. Emory. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering // *Science*. – 1997. – Vol. 275. – P. 1102.
- [12] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid // *Phys. Rev.* – 1946. – Vol. 69. – P. 37.

- [13] G. W. Ford and W. H. Weber. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces // *Physics Reports*. – 1984. – Vol. 113. – Pp. 195-287.
- [14] I. A. Larkin, M. I. Stockman, M. Achermann, and V. I. Klimov. Dipolar emitters at nanoscale proximity of metal surfaces: Giant enhancement of relaxation in microscopic theory // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 69 – P. 121403(R).
- [15] R. D. Grober, R. J. Schoelkopf, and D. E. Prober. Optical antenna: Towards a unity efficiency near-field optical probe // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – Pp. 1354-1356.
- [16] *Planar Microwave Engineering: A Practical Guide to Theory, Measurement, and Circuits* / T. H. Lee. - Cambridge University Press, Cambridge, 2004. – 862 Pp.
- [17] *Physics of Semiconductor Devices* / S. M. Sze. - Wiley, New York, 1981. – 868 Pp.
- [18] *Introduction to Semiconductor Materials and Devices* / M. S. Tyagi. - Wiley, New York, 2008. – 688 Pp.
- [19] *Transferred Electron Devices* / P. J. Bulman, G. S. Hobson, and B. C. Taylor. - Academic Press, London and New York, 1972.
- [20] E. Yablonovitch. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 58. – P. 2059.
- [21] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 58. – P. 2486.
- [22] *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (Second Edition)* / John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn & Robert D. Meade. - Princeton University Press, Princeton, 2008. – 304 Pp.
- [23] P. Muhlschlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin et al. Resonant optical antennas // *Science*. – 2005. – Vol. 308. – P. 1607.
- [24] S. V. Ivanov, A. A. Toropov, T. V. Shubina et al. Growth and excitonic properties of single fractional monolayer CdSe/ZnSe structures // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – Pp. 3168-3171.

- [25] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino, and W. E. Moerner. Gap-dependent optical coupling of single “bowtie” nanoantennas resonant in the visible // *Nano Lett.* – 2004. – Vol. 4. – Pp. 957-961.
- [26] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner. Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 94. – P. 017402.
- [27] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics // *Nature.* – 2003. – Vol. 424. – P. 824.
- [28] Элементарные возбуждения в твердых телах / Д. Пайнс. – Издательство «Мир», Москва, 1965. – 381 с.
- [29] R.H. Ritchie. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol. 106. – P. 874.
- [30] H. Ditlbacher, J.-R. Krenn, N. Felidj et al. Fluorescence imaging of surface plasmon fields // *Applied physics letters.* – 2002. – Vol. 80. – Pp. 404-406.
- [31] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6. – P. 4370.
- [32] Surbhi Lal, Stephan Link, Naomi J. Halas. Nano-optics from sensing to waveguiding // *Nature Photonics.* – 2007. – Vol. 1. – Pp. 641-648.
- [33] Волков В.А., Михайлов С.А. Краевые магнитоплазмоны - низкочастотные слабозатухающие возбуждения в неоднородных двумерных электронных системах // *ЖЭТФ.* - 1988. - Т. 94. - С. 217-241.
- [34] E. Moreno, S. G. Rodrigo, S. I. Bozhevolnyi et al. Guiding and focusing of electromagnetic fields with wedge plasmon polaritons // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. - Vol. 100. – P. 023901.
- [35] S.J. Allen, D.C. Tsui, R.A. Logan. Observation of the Two-Dimensional Plasmon in Silicon Inversion Layers // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – Vol. 38. – P. 980.
- [36] S.J. Allen, H.L. Stormer, J.C.M. Hwang. Dimensional resonance of the two-dimensional electron gas in selectively doped GaAs/AlGaAs heterostructures // *Phys. Rev. B.* – 1983. – Vol. 28. – P. 4875(R).

- [37] I.V. Kukushkin, J. H. Smet, V. A. Kovalskii, S. I. Gubarev, K. von Klitzing, W. Wegscheider. Spectrum of one-dimensional plasmons in a single stripe of two-dimensional electrons // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72. – P. 161317(R).
- [38] I.V.Kukushkin, J.H.Smet, S.A.Mikhailov, D.V.Kulakovskii, K.von Klitzing, W.Wegscheider. Observation of Retardation Effects in the Spectrum of Two-Dimensional Plasmons // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90. – P. 156801.
- [39] Champert P.-A., Couderc V., Leproux P. et al. White-light supercontinuum generation in normally dispersive optical fiber using original multi-wavelength pumping system. // *Opt. Express.* – 2004. – Vol. 12. – Pp. 4366-4371.
- [40] О.А. Акципетров. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // *Соросовский образовательный журнал.* – 2001. – Т. 7. - С. 109-116.
- [41] D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – Vol. 84. – Pp. 1-20.
- [42] M.G. Albrecht and J.A. Creighton. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99. – Pp. 5215-5217.
- [43] X.-M. Lin, Y. Cui, Y.-H. Xu et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues // *Anal Bioanal Chem.* – 2009. – Vol. 394. – Pp. 1729-1745.
- [44] J. I. Gersten and A. Nitzan. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles // *J. Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 75. – Pp. 1139-1152.
- [45] S. L. McCall, P.M. Platzman, and P.A. Wolff. Surface enhanced Raman scattering // *Phys. Lett. A.* - 1980. - Vol. 77. - Pp. 381-383.
- [46] D.-S. Wang, M. Kerker, and H.W. Chew. Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in dielectric spheroids // *Appl. Opt.* – 1980. – Vol. 19. – Pp. 2315-2328.
- [47] M. Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy // *Rev. Mod. Phys.* -1985. – Vol. 57. – P. 783.
- [48] A. Otto. Surface-enhanced Raman scattering: “Classical” and “Chemical” origins. In: *Light Scattering in Solids IV. Electronic Scattering, Spin Effects, SERS and*

Morphic Effects (ed. by M. Cardona and G. Guntherodt) // Springer-Verlag, Berlin, Germany. - 1984. – Pp. 289-418.

[49] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. J. Akemann. Surface-enhanced Raman scattering // J. Phys. Condens. Matter. – 1992. – Vol.4. – P. 1143.

[50] M. Kerker, O. Siiman, L.A. Bumm, and D.-S. Wang. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver // Appl. Opt. – 1980. – Vol. 19. – Pp. 3253-3255.

[51] D.-S. Wang and M. Kerker. Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 24. – P. 1777.

[52] E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P.G. Etchegoin. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – Pp. 13794-13803.

[53] H. Xu, X.-H. Wang, M.P. Persson et al. Unified Treatment of Fluorescence and Raman Scattering Processes near Metal Surfaces // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93. – P. 243002.

[54] Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – С. 160–173.

[55] Sukhanova A., Venteo L., Devy J. et al. Highly Stable Fluorescent Nanocrystals as a Novel Class of Labels for Immunohistochemical Analysis of Paraffin-Embedded Tissue Sections // Laboratory Investigations. – 2002. – Vol. 82. – Pp. 1259–1261.

[56] Stephan Stockel, Johanna Kirchhoff, Ute Neugebauer et al. The application of Raman spectroscopy for the detection and identification of microorganisms // Journal of Raman Spectroscopy. - 2016. - Vol. 47. - Pp. 89-109.

[57] Sha MY, Xu H, Penn SG, Cromer R. SERS nanoparticles: a new optical detection modality for cancer diagnosis // Nanomedicine. - 2007. - Vol.2. - Pp. 725-734.

[58] Waleed A. Hassanain, Emad L. Izake, Michael. S. Schmidt et al. Gold nanomaterials for the selective capturing and SERS diagnosis of toxins in aqueous and biological fluids // Biosensors and Bioelectronics. - 2017. - Vol. 91. - Pp. 664-672.

- [59] Xu S., Ji X., Xu W. et al. Immunoassay using probe-labelling immunogold nanoparticles with silver staining enhancement via surface-enhanced Raman scattering // *Analyst*. – 2004. – Vol. 129. – Pp. 63-68.
- [60] Multilayer SERS Substrates and Their Application to Immuno-nanosensors / Honggang Li. - Ph.D., University of Maryland, Baltimore County. - 2007. - 239 Pp.
- [61] Marcos Sanles-Sobrido, Laura Rodríguez-Lorenzo, Silvia Lorenzo-Abalde. Label-free SERS detection of relevant bioanalytes on silver-coated carbon nanotubes: The case of cocaine // *Nanoscale*. – 2009. – Vol. 1. – Pp. 153-158.
- [62] Liangbao Yang, Liang Ma, Guangyu Chen et al. Ultrasensitive SERS detection of TNT by imprinting molecular recognition using a new type of stable substrate // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. – Pp. 12683–12693.
- [63] Israelsen N.D., Wooley D., Hanson C. et al. Rational design of Raman-labeled nanoparticles for a dual-modality, light scattering immunoassay on a polystyrene substrate // *J Biol Eng.* – 2016. – Vol. 10. – Pp. 1-12.
- [64] Wu L., Wang Z., Zong S. et al. A SERS-based immunoassay with highly increased sensitivity using gold/silver core-shell nanorods // *Biosens Bioelectron.* – 2012. – Vol. 1. - Pp 94-99.
- [65] Bao F., Yao J.L., and Gu R.A. Synthesis of magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au core/shell nanoparticles for bioseparation and immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 18. – Pp. 10782-10787.
- [66] Chon H., Lee S., Son S.W. et al. Highly sensitive immunoassay of lung cancer marker carcinoembryonic antigen using surface-enhanced Raman scattering of hollow gold nanospheres // *Anal Chem.* – 2009. – Vol. 8. – Pp. 3029-3034.
- [67] He Y., Wang Y., Yang X. et al. Metal Organic Frameworks Combining CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient SERS Sensing Platform for Ultrasensitive Detection of N-Terminal Pro-Brain Natriuretic Peptide // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2016. – Vol. 12. – Pp. 7683-7690.
- [68] Neng J., Harpster M.H., Zhang H. et al. A versatile SERS-based immunoassay for immunoglobulin detection using antigen-coated gold nanoparticles and malachite green-conjugated protein A/G. // *Biosens Bioelectron.* – 2010. – Vol. 3. – Pp. 1009-1015.

- [69] Wang J., Wu X., Wang C. et al. Facile Synthesis of Au-Coated Magnetic Nanoparticles and Their Application in Bacteria Detection via a SERS Method // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2016. – Vol. 31. – Pp. 19958-19967.
- [70] Yang Y., Shi J., Kawamura G. et al. Preparation of Au–Ag, Ag–Au core–shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 58. – Pp. 862-865.
- [71] Lee K.E., Hesketh A.V., Kelly T.L. Chemical stability and degradation mechanisms of triangular Ag, Ag@Au, and Au nanoprisms // *Phys Chem Chem Phys*. – 2014. – Vol. 16. – Pp. 12407-12414.
- [72] Zhang C., Jiang S.Z., Yang C. et al. Gold@silver bimetal nanoparticles/pyramidal silicon 3D substrate with high reproducibility for high-performance SERS // *Sci Rep*. 6. – 2016. – P. 25243.
- [73] Zhang X. and Du X. Carbon Nanodot-Decorated Ag@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Fluorescence and Surface-Enhanced Raman Scattering Immunoassays // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2016. – Vol. 1. – Pp. 1033-1040.
- [74] Lopez A., Lovato F., Oh S.H. et al. SERS immunoassay based on the capture and concentration of antigen-assembled gold nanoparticles // *Talanta*. – 2015. – Vol. 146. – Pp. 388-393.
- [75] Penn M.A., Drake D.M., Driskell J.D. Accelerated surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)-based immunoassay on a gold-plated membrane // *Anal Chem*. – 2013. – Vol. 18. – Pp. 8609-8617.
- [76] Wigginton R.K. and Vikesland P.J. Gold-coated polycarbonate membrane filter for pathogen concentration and SERS-based detection // *Analyst*. – 2010. – Vol. 6. – Pp. 1320-1326.
- [77] Neng J., Harpster M.H., Wilson W.C. et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of multiple viral antigens using magnetic capture of SERS-active nanoparticles // *Biosens Bioelectron*. – 2013. – Vol. 41. – Pp. 316-321.
- [78] Surface Enhanced Raman Spectroscopy as a Tool for Waterborne Pathogen Testing / Krista Rule Wigginton. - Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the

degree of Doctor of Philosophy In Civil and Environmental Engineering. – 2008. – 150 Pp.

[79] Gao R, Cheng Z, deMello AJ, Choo J. Wash-free magnetic immunoassay of the PSA cancer marker using SERS and droplet microfluidics // *Lab Chip*. – 2016. – Vol. 16. – Pp. 1022-1029.

[80] Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В. К вопросу о дальнодействии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния // *Письма в ЖЭТФ*. – 2013. – Т.98. – С. 72–77.

[81] Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В. и др. Комбинированный диэлектрический и плазмонный резонанс для гигантского усиления рамановского рассеяния света // *Письма в ЖЭТФ*. – 2016. – Т.103. – С. 572 – 577.

[82] Kukushkin V. I., Mukhametzhano I. M., Kukushkin I. V. et al. Control of semiconductor quantum dot emission intensity and polarization by metal nanoantennas // *Phys. Rev. B*. – 2014. - Vol. 90. – P. 235313.

[83] A. Sommerfeld. The propagation of waves in wireless telegraphy // *Ann. Phys.* – 1909. – Vol. 28. – Pp. 665-736.

[84] H. Morawitz. Self-Coupling of a Two-Level System by a Mirror // *Phys. Rev.* – 1969. - Vol. 187. – P. 1792.

[85] A. Adams, R.W. Rendell, W. P. West et al. Luminescence and nonradiative energy transfer to surfaces // *Phys. Rev. B* - 1980. - Vol. 21. – P. 5565.

[86] K. S. Yee. Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media // *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 1966. – Vol. 14. – Pp. 302-307.

[87] Rose M. Joseph, Susan C. Hagness, and Allen Taflove. Direct time integration of Maxwell's equations in linear dispersive media with absorption for scattering and propagation of femtosecond electromagnetic pulses // *Opt. Lett.* - 1991. - Vol. 16. - Pp. 1412-1414.

[88] Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В. Взаимосвязь гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния и люминесценции на наноструктуриро-

ванных металлических поверхностях // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т.98. – С. 383–388.

[89] B. J. Kennedy, S. Spaeth, M. Dickey, and K.T. Carron. Determination of the Distance Dependence and Experimental Effects for Modified SERS Substrates Based on Self-Assembled Monolayers Formed Using Alkanethiols // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – Pp. 3640-3646.

[90] G. Compagnini, C. Galati, and S. Pignataro. Distance Dependence of Surface Enhanced Raman Scattering Probed by Alkanethiol Self Assembled Monolayers // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 1. – P. 2351.

[91] J.A. Dieringer, A.D. McFarland, N.C. Shah et al. Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications. // Faraday Discuss. – 2006. – Vol. 132. Pp. 9 - 26.

[92] V.P. Drachev, M.D. Thoreson, E.N. Khaliullin et al. Surface-Enhanced Raman Difference between Human Insulin and Insulin Lispro Detected with Adaptive Nanostructures // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. - Pp. 18046-18052.

[93] Electrodynamics of Metamaterials / A.K. Sarychev and V.M. Shalaev. - World Scientific Publishing, Singapore, 2007. – 247 Pp.

[94] Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В. Возобновляемая подложка для детектирования поверхностно-усиленного рамановского рассеяния / Патент на изобретение RU 2543691, 10.03.2015.

[95] S.A. Lyon and J.M. Worlock. Role of Electromagnetic Resonances in the Surface-Enhanced Raman Effect // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol. 51. – P. 593.

[96] S. Reitzenstein, C. Hofmann, A. Gorbunov et al. AlAs/GaAs micropillar cavities with quality factors exceeding 150.000 // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 251109.

[97] M. Karl, B. Kettner, S. Burger et al. Dependencies of micro-pillar cavity quality factors calculated with finite element methods // Opt. Express. – 2009. – Vol. 17. – P. 1144.

- [98] A. N. Lagarkov, I. A. Ryzhikov, A. V. Vaskin et al. Sensors based on dielectric metamaterials // *Moscow University Chemistry Bulletin*. - 2015. – Vol. 70. – Pp. 93-101.
- [99] Andrzej Kudelski. Analytical applications of Raman spectroscopy // *Talanta*. - 2008. - Vol. 76. - Pp. 1–8.
- [100] Bersani D, Lottici PP. Applications of Raman spectroscopy to gemology // *Anal Bioanal Chem*. – 2010. – Vol. 397. – Pp. 2631-2646.
- [101] *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* / John M. Chalmers, Howell G. M. Edwards and Michael D. Hargreaves. – Wiley, New York, 2012. – 646 Pp.
- [102] T. Vankeirsbilck, A. Vercauteren, W. Baeyens et al. Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. - 2002. - Vol. 21. - Pp. 869–877.
- [103] D. Yang and Y. Ying. Applications of raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: a review // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2011. - Vol. 46. – Pp. 539–560.
- [104] G. Bräunlich, G. Gamer. Detection of pollutants in water by raman spectroscopy // *Water Research*. – 1973. – Vol. 7. – Pp. 1643-1647.
- [105] Полетаева Д. А., Хакина Е. А., Кукушкин В. И. и др. Применение метода гигантского комбинационного рассеяния для детектирования водорастворимых производных фуллеренов C<sub>60</sub> и их ковалентных конъюгатов с красителями // *Доклады Академии наук*. – 2015. - Т. 460. – С. 52–56.
- [106] Полетаева Д.А., Рыбкин А.Ю., Кукушкин В.И. и др. Детектирование водорастворимых производных фуллеренов C<sub>60</sub> и их ковалентных конъюгатов с красителями в биологических модельных системах методом гигантского комбинационного рассеяния // *Доклады Академии наук*. – 2016. - Т. 466. – С. 310-314.
- [107] Александров М.Т., Кукушкин В.И., Амбарцумян О.А. и др. Идентификация микроорганизмов на основе эффекта гигантского рамановского рассеяния // *ЖМЭИ*. - 2013. – Т. 5. - С.97-100.

- [108] Da Ros T. Twenty Years of Promises: Fullerene in Medicinal Chemistry. In: Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes // B.: Springer Sci.; Business Media B.V. - 2008. - Pp. 1–22.
- [109] Kornev A.B., Khakina E.A., Troyanov S.I. et al. Facile preparation of amine and amino acid adducts of [60]fullerene using chlorofullerene  $C_{60}Cl_6$  as a precursor // Chem. Commun.- 2012. - Vol. 48. - Pp. 5461–5463.
- [110] Khakina E.A., Yurkova A.A., Peregudov A.S. et al. Highly selective reactions of  $C_{60}Cl_6$  with thiols for the synthesis of functionalized [60]fullerene derivatives // Chem. Commun.- 2012. - Vol. 48. - Pp. 7158–7160.
- [111] Баринов А.В., Горячев Н.С., Полетаева Д.А. и др. Фотодинамическая активность гибридной наноструктуры на основе поликатионного производного фуллере́на и ксантенового красителя эозина Y // Российские нанотехнологии. - 2012. - Т. 7. - С. 66–70.
- [112] Котельников А.И., Рыбкин А.Ю., Горячев Н.С. и др. Фотодинамическая активность гибридной наноструктуры на основе поликатионного производного фуллере́на и фталоцианинового красителя фотосенс // Доклады Академии наук. - 2013. - Т. 452. - С. 408–412.
- [113] Kotelnikov A.I., Rybkin A.Yu., Khakina E.A. et al. Hybrid photoactive fullerene derivative–ruboxyl nanostructures for photodynamic therapy // Org. Biomol. Chem. - 2013. - Vol. 11. - Pp. 4397–4404.