

Мультиспектральное усиление и детектирование ИК-поглощения в полупроводниковых и органических наноматериалах на массивах металлических нанополостей*

А.Г. Милёхин, Л.С. Басалаева, Н.Н. Курусь, С.А. Кузнецов, Е.Е. Родякина, И.А. Милёхин, Р.Б. Васильев, А.К. Гутаковский

Мы сообщаем об исследовании поверхностно-усиленного ИК-поглощения на частотах оптических колебательных мод в полупроводниковых нанокристаллах и органических пленках монослойной толщины, нанесенных на массивы золотых нанополостей. Структурные параметры нанополостей выбраны таким образом, чтобы обеспечить взаимодействие колебательных мод с локализованными поверхностными плазмонными резонансами (ЛППР), возникающими в массивах металлических (Au) нанополостей под воздействием внешнего электромагнитного излучения. На основе 3D электродинамического моделирования установлена взаимосвязь между структурными параметрами плазмонных массивов и их частотами ЛППР. При использовании нанолитографии были изготовлены массивы плазмонных линейных и H-образных нанополостей. Частоты ЛППР плазмонных структур определены из анализа ИК-спектров пропускания, которые сильно зависят от морфологии металлических наноструктур и варьируются в широком спектральном диапазоне в зависимости от аспектного соотношения геометрических размеров. Представлены результаты сравнительного анализа усиления ИК-поглощения оптическими фононами нанокристаллов, нанесенных на массивы нанополостей на поверхности Si, SiO₂ и пьедестале SiO₂. Показана возможность реализации оптического сенсора, содержащего массивы нанополостей и обладающего несколькими ЛППР, для избирательного детектирования малого количества вещества.

Ключевые слова: фононы, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, нанокристаллы, металлические нанополости, ИК-спектроскопия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№18-29-20066 и 18-32-00551).

Введение

В последнее время метод поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии получил широкое распространение при исследовании органических веществ, нанесенных на металлические

поверхности [1, 2]. Несколько научных групп показали, что ИК-отклик органических молекул может быть значительно усилен путем осаждения молекул на наноструктурированные поверхности благородных металлов (Ag, Au, Cu и др.) [3, 4]. Источником усиления ИК-сигнала является локализованное электромагнитное поле локализованных поверхностных плазмонов,



МИЛЁХИН
Александр Германович
Институт физики
полупроводников
имени А.В. Ржанова СО РАН



БАСАЛАЕВА
Людмила Сергеевна
Институт физики
полупроводников
имени А.В. Ржанова СО РАН



КУРУСЬ
Нина Николаевна
Институт физики
полупроводников
имени А.В. Ржанова СО РАН



КУЗНЕЦОВ
Сергей Александрович
Филиал Института
физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
«Конструкторско-
технологический институт
прикладной микроэлектроники»



РОДЯКИНА
Екатерина Евгеньевна
Институт физики
полупроводников
имени А.В. Ржанова СО РАН



МИЛЁХИН
Илья Александрович
Новосибирский
государственный университет



ВАСИЛЬЕВ
Роман Борисович
Московский
государственный университет
имени М.В. Ломоносова



ГУТАКОВСКИЙ
Антон Константинович
Институт физики
полупроводников
имени А.В. Ржанова СО РАН

возбуждаемых вблизи металлических поверхностей. В случае плоских металлических пленок ИК-отклик органической молекулы, помещенной в поле плазмона, может быть увеличен в 1000 раз [5]. Для островковых металлических пленок было обнаружено, что усиление зависит от аспектного соотношения размеров островка, или нанокластера, и зазора между нанокластерами [6]. Коэффициент усиления поля максимален для удлиненных металлических нанокластеров (наностержней или наноантенн) с большим аспектным соотношением (отношение длины к ширине) и небольшим зазором между нанокластерами [7]. Нанолитография позволила создать массивы металлических наноантенн со структурными параметрами, контролируемые на нанометровом масштабе [8]. Наиболее распространенные линейные наноантенны имеют две моды локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), поляризованные вдоль и перпендикулярно оси наноантенны (соответственно продольная и поперечная моды). Продольная мода имеет энергию ЛППР в ИК-спектральном диапазоне и используется для экспериментов по усиленной ИК-спектроскопии. Энергия этой моды может варьироваться в зависимости от длины наноантенны от ближнего до дальнего ИК-(или терагерцевой) диапазона [9]. Энергия поперечной моды находится в видимом спектральном диапазоне, что представляет интерес для оптической спектроскопии [10], и менее значима для ИК-области спектра. Возможность контролируемого изготовления массивов однородных металлических наноантенн [11] вызвала возрождение интереса к изучению поверхностно-усиленного ИК-поглощения на адсорбатах, нанесенных на металлические массивы.

Было установлено, что линейные наноантенны, изготовленные с помощью нанолитографии, демонстрируют усиление сигнала в среднем ИК-диапазоне от колебательных мод ряда органических молекул [12] до пяти порядков величины. Максимальный отклик наблюдается при совпадении энергии ЛППР наноантенн и энергии колебательных мод исследуемого вещества [12]. Высокая чувствительность усиленной ИК-спектроскопии к колебательным модам позволила обнаружить органические и биологические вещества с чрезвычайно низкими концентрациями. Например, Adato *et al.* продемонстрировали обнаружение всего лишь 145 молекул белка, нанесенных на поверхность наноантенны [13]. В то же время молекулы полимера, нанесенные на антенну с точностью 10 нм, использовались и для определения величины ближнего поля наноантенн [14]. В настоящее время поверхностно-усиленная ИК-спектроскопия применяется вплоть до дальнего ИК-диапазона. Для данного спектрального диапазона были разработаны специальные массивы на основе

наноразмерных антенн, которые позволяют определить концентрации глюкозы и фруктозы, содержащихся в растворах [15] с концентрациями до 10 мг/дл.

Несмотря на значительный прогресс в применении этого метода для органических молекул с ультранизкими концентрациями, плазмонное усиление ИК-поглощения неорганическими наноматериалами, такими как НК, до сих пор не было широко изучено. Лишь недавно A. Toma *et al.* [16] опубликовали работу, посвященную применению поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии для детектирования мод оптических фононов в монослое НК CdSe, осажденных на массивы наноантенн Au. Проведена оценка усиления фононного отклика нанокристаллами, индуцированного наноантеннами, которое достигает 10^6 . Независимо от группы A. Toma наша группа продемонстрировала поверхностно-усиленное ИК-поглощение в среднем и дальнем ИК-диапазонах для органических веществ и неорганических НК CdSe, CdS и PbS, осажденных на линейные золотые наноантенны [17, 18].

Относительно недавно класс полупроводниковых НК расширился и были синтезированы атомно-гладкие коллоидные пластинки CdSe/CdS и CdSe/ZnS по типу ядро-оболочка, проявляющие узкий эмиссионный спектр (около 20 нм) и высокий квантовый выход (около 60%). К настоящему времени число публикаций, связанных с исследованием электронных, оптических свойств таких пластинок, интенсивно растет. Вместе с тем исследования колебательных свойств в таких системах имеют фрагментарный характер. Была исследована анизотропия массивов таких квазидвумерных систем с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) и обнаружено расщепление фононных мод на две моды, распространяющиеся вдоль и поперек пластинки, на основе анализа спектров гигантского КРС отдельными пластинками CdSe, о чем сообщалось в работе [19].

В рамках настоящей работы мы используем наноантенны для изучения ИК-поглощения ансамблей пластинок CdSe/CdS по типу ядро–оболочка малой пространственной плотности (субмонослои нанопластинок). Причем антенны подбираются таким образом, чтобы реализовать усиление поглощения фононами ядра и оболочки.

Кроме успешной демонстрации применений метода поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии для детектирования веществ малой концентрации, проводились фундаментальные исследования явления ЛППР в металлических наноантеннах, созданных на различных подложках. Так, например, известно, что частота ЛППР в значительной степени зависит от диэлектрической проницаемости окружающей среды. В работе [19] было исследовано влияние тонкого слоя SiO_2 (0–100 нм) на энергию ЛППР и глубину проникновения ЛПП в подложку SiO_2 . Экспериментально было показано [20], что плазмонного усиления не наблюдается на расстоянии около 100 нм от антенны. В работе [21] было показано, что дифракционные моды в линейных Au-наноантеннах, распространяющиеся вдоль поверхности Si, могут быть эффективно использованы для дополнительного усиления ИК-отклика от полупроводниковых НК [18]. Нами проведены ИК-эксперименты по изучению анизотропии мод ЛППР в нано- и микроантеннах при разных углах падения и продемонстрировано, что кроме нечетных (диполь-активных) мод, обычно проявляющихся в ИК-спектрах, в ТМ-поляризации, вследствие эффекта запаздывания, происходит активация четных мод ЛППР. Помимо линейных наноантенн, в экспериментах по ИК-спектроскопии были исследованы плазмонные структуры с более сложными геометриями. Эти структуры включают в себя веерообразные наноантенны, H- и U-образные наноантенны, крестовые наноапертуры, нанокольца и нанослои. Подробное описание различных геометрий наноантенн можно найти в де-

тальном обзоре [22]. В работе [23] было предложено применение асимметричного креста для одновременной регистрации двух мод ЛППР и детектирования двуспектрального ИК-поглощения, однако экспериментально эта идея не была использована для изучения ИК-отклика каких-либо веществ.

В зависимости от морфологии металлических структур возможно реализовать ситуации, при которых максимальное увеличение ИК-отклика может быть получено либо от локальной области (например, в зазоре между линейными наноантеннами), либо интегрально от всей структуры. Получение максимального локального усиления ИК-ответа необходимо, например, при исследовании одиночных полупроводниковых наноструктур, находящихся в зазоре между наноантеннами, а получение максимального интегрального усиления принципиально важно для детектирования малых количеств веществ и создания на этой основе оптических сенсоров.

Зачастую ставится задача не только детектирования малых концентраций аналита, но и идентификации его химической структуры. Эта задача является актуальной для широкого круга органических веществ, имеющих схожее химическое строение, в частности стероидных гормонов, которые обладают специфичной реакционной активностью, но имеют близкие физико-химические свойства. В связи с этим разработка новых оперативных методов идентификации и анализа является весьма актуальной и своевременной задачей.

В рамках настоящей работы реализован подход для исследования мультиспектрального поверхностно-усиленного ИК-поглощения на полупроводниковых и органических наноструктурах одновременно на нескольких частотах колебательных мод.

Для избирательного детектирования определенных молекул необходимо знать частотное положение нескольких характеристических колебаний, поскольку аналиты сходного строения проявляют близкие частоты колебательных мод. Поэтому нами предложен новый дизайн массивов наноантенн, позволяющий реализовать на одном массиве наноантенн несколько плазмонных резонансов.

Новым подходом является и оптимизация дизайна наноантенн с целью получения максимального усиления локального электромагнитного поля вблизи наноантенн и, как следствие, усиления ИК-поглощения аналитом, находящимся в этом поле. Так, например, выбор периода наноантенн осуществлялся таким образом, чтобы энергия первой дифракционной моды, распространяющейся вдоль поверхности структуры, совпала с энергией ЛППР. Предложено и формирование наноантенн на подслое SiO_2 , что также обеспечивает дальнейшее увеличение сигнала.

Экспериментальная часть

Однородные массивы нанопластин Au (3×3 мкм²) со структурными параметрами, определенными из расчетов, были сформированы либо на подложках из чистого Si (001), либо на подложках, покрытых слоем SiO₂ различной толщины (8 и 77 нм), при использовании сканирующей электронной литографии на установках Raith 150 и Raith Pioneer lithography system (Германия), подобно тому, как описано в [24]. Ширина (высота) была выбрана равной 60 нм (50 нм), а длина антенн варьировалась в пределах 20–200 нм и 2–15 мкм соответственно. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) массивов наноструктур получены с использованием систем Hitachi SU 8220 и Raith-150 при ускоряющем напряжении 10 кВ, апертуре 30 мкм и рабочем расстоянии 6 мм.

Спектры ИК-пропускания массивов нанопластин Au измерялись в спектральном диапазоне от 100 до 4000 см⁻¹ с использованием фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v. Для дальнейших оценок вычислялось и анализировалось отношение спектров пропускания ИК-излучения, соответствующих поляризации света вдоль и перпендикулярно оси массивов нанопластин.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1а представлены типичные СЭМ-изображения фрагментов массивов нанопластин Au разной длины. Спектры ИК-пропускания изготовленных нанопластин разной длины показаны на рисунке 1б. Спектры

демонстрируют четкие глубокие минимумы, положение которых находится в широком спектральном диапазоне от 170 до 4000 см⁻¹ и соответствует энергии ЛППР. С увеличением длины антенны частота ЛППР уменьшается [17].

На рисунках 1с и 1д представлены СЭМ-изображения нанопластин H-типа, оптимизированных под частоты 250 и 340 см⁻¹ соответственно. Массивы линейных и H-образных нанопластин использовались как подложки для нанесения органических пленок и полупроводниковых нанопластин и нанопластин CdSe/CdS, сформированных с помощью коллоидной химии по типу ядро-оболочка. Толщина ядра CdSe составляла 0.6 нм, толщина оболочки CdS варьировалась от 1 до 4 монослоев (МС, 1 МС > 0.3 нм) и суммарная толщина наноструктуры составляла 1.5–2.5 нм. Пластинки размером 100–200 нм имеют преимущественно прямоугольную форму (рис. 1е). Подробное описание технологии создания полупроводниковых наноструктур представлено в работах [25, 26]. Для нанесения однородных покрытий нанопластин использовалась технология Ленгмюра – Блоджетт [27]. На рис. 1ф показано СЭМ-изобра-

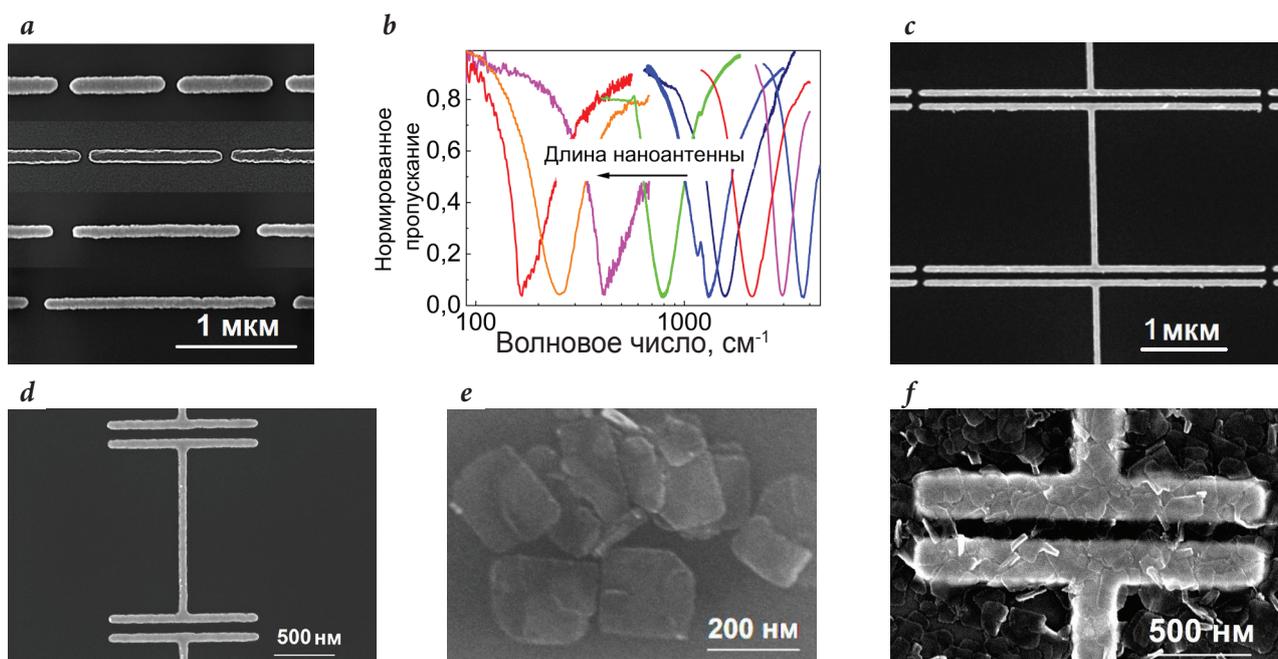


Рис. 1. а – Типичные СЭМ-изображения фрагментов массивов нанопластин Au. б – Нормированные ИК-спектры массивов нанопластин различной длины. с и d – Нанопластинки H-типа, оптимизированные для частот ЛППР при 250 и 340 см⁻¹ соответственно. е и f – Нанопластинки CdSe/CdS, нанесенные на поверхность пленки Au и массива золотых нанопластин H-типа, оптимизированного для частоты ЛППР 185 см⁻¹ соответственно.

жение покрытия толщиной в 1 монослой нанопластинок CdSe/4CdS на массиве нанопластинок Au, оптимизированных для частоты ЛППР 185 см⁻¹.

Электродинамическое моделирование

Для оптимизации структурных параметров массивов золотых нанопластинок на диэлектрических подложках, расчета спектров их пропускания и нахождения коэффициентов усиления поля применялся пакет полноволнового трехмерного электродинамического моделирования ANSYS Electromagnetics Suite v.19.2, использующий высокочастотный симулятор HFSS [28] для численного решения уравнения Максвелла в частотной области с использованием метода конечных элементов.

В ANSYS HFSS моделирование регулярного массива нанопластинок осуществлялось с использованием режима портов Флоке и периодических граничных условий Master-Slave, примененных к элементарной ячейке периодической структуры (рис. 2а). Данный режим предполагает возбуждение структуры плоской волной с представлением дифрагированного поля на портах в виде суперпозиции мод Флоке, из которых при расчете в интересующем интервале частот учитывались только свободно распространяющиеся (незатухающие) дифракционные гармоники. Выбор последних в HFSS осуществлялся исходя из значения верхней частоты исследуемого спектрального диапазона с использованием встроенного калькулятора мод, который позволяет определить эванесцентный или незатухающий тип моды Флоке на основе положительной определенности правой части дисперсионного соотношения периодической структуры, связывающей квадрат z-компоненты волнового вектора $k_{z,mn}$ моды с целочисленными пространственными индексами (m, n) и квадрата ее угловой частоты ω [29]:

$$k_{z,mn}^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c_0^2} - \left(\frac{2\pi m}{G_x}\right)^2 - \left(\frac{2\pi n}{G_y}\right)^2,$$

где c_0 – скорость света в вакууме, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, в которой рассматривается мода

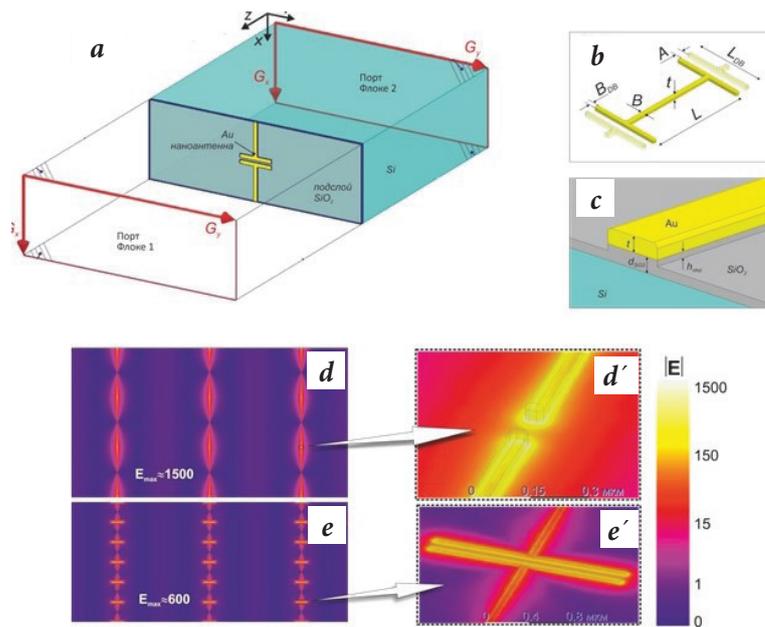


Рис. 2. а – Задание расчетной области при моделировании массива нанопластинок в ANSYS HFSS. б – Геометрия нанопластинок H типа. Линейные антенны соответствуют случаю $L_{DB} \equiv B$. В модели сглаживание кромки металла осуществлялось посредством операции Fillet с радиусом скругления 15 нм. в – Иллюстрация геометрии подложки SiO₂ и ступеньки в нем. д, е – Визуализация распределения электрического поля на открытой поверхности подложки с линейными нанопластинами и антеннами H типа соответственно (на подрисунках д' и е' показана увеличенная область вблизи торцов антенн) на примере оптимизированного случая максимального усиления для частоты плазмонного резонанса 190 см⁻¹ при $d_{SiO_2} = h_{step} = 0$. Можно видеть, что линейные антенны дают большие пиковые значения |E| (1 500 против 600).

Флоке, G_x, G_y – латеральные периоды структуры по x- и y-осям соответственно. Отметим, что один из портов Флоке (порт 2 на рис. 2а) принципиально задавался расположенным на поверхности кремния. Это позволило избежать проблемы с интерференцией в подложке Si конечной толщины, тем самым моделируя случай полубесконечной среды без использования на порте искусственного согласующего слоя типа PLM (perfectly matched layer). Расстояние от портов Флоке до плоскости расположения нанопластинок выбиралось равным не менее $\max(G_x, G_y)$.

В расчетах значения диэлектрической проницаемости кремния и SiO₂ подставлялись из литературных данных [30]. В частности, в интересующем спектральном диапазоне кремний фактически не обнаруживает частотной дисперсии, его показатель преломления близок к $n_{Si} = 3.4196$, а тангенс потерь в расчетах может закладываться равным нулю. Для диэлектрической проницаемости золота ϵ_{Au} использовалась хорошо зарекомендовавшая себя при описании большинства металлов классическая модель Друде [31]:

$$\epsilon_{Au}(\nu) = 1 - \frac{\nu_p^2}{\nu \cdot (\nu + j \cdot \nu_c)},$$

где ν – линейная частота излучения, $\nu_p \cong 72500$ см⁻¹ и $\nu_c \cong 216$ см⁻¹ – линейные плазменная частота и частота столкновений соответственно.

В моделировании рассматривались как линейные на-ноантенны (рис. 2, d, d'), так и антенны Н-типа, кото-рые получались из линейных путем введения попереч-ных перемычек на торцах линейной части наноантенн (рис. 2а, b, e, e'). Интерес к антеннам Н-типа обуслов-лен тем фактом, что наличие поперечной перемычки позволяет эффективно увеличить до некоторого пре-дела пространственную область усиления поля вблизи торцов, когда, несмотря на падение пиковых значений модуля электрического поля $|E(x,y,z)|$ в сравнении со случаем чисто линейных антенн, получается выигрыш в терминах интегрального коэффициента усиления (E^2). Последний рассчитывается на частоте плазмон-ного резонанса как интегральное среднее по площади элементарной ячейки структуры в пределах высоты нанокристалла $h=6$ нм с использованием встроенного калькулятора полей ANSYS HFSS:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\int_0^h \int_{-\frac{1}{2}G_y}^{\frac{1}{2}G_y} \int_{-\frac{1}{2}G_x}^{\frac{1}{2}G_x} |E(x,y,z)|^2 dx dy dz}{\int_0^h \int_{-\frac{1}{2}G_y}^{\frac{1}{2}G_y} \int_{-\frac{1}{2}G_x}^{\frac{1}{2}G_x} dx dy dz}$$

Задача оптимизационного анализа при полномерно-м моделировании состояла в нахождении оптималь-ных значений длины антенн L , поперечного периода G_y , длины перемычки L_{DB} , а также высоты ступеньки h_{step} в подслое SiO_2 , обеспечивающих требуемое частотное положение плазмонного резонанса и максимальный коэффициент усиления $\langle E^2 \rangle$ при заданных (ограничен-ных технологией изготовления) структурных параме-трах $A=100$ нм, $B=B_{DB}=100$ нм, $t=50$ нм, $d_{SiO_2}=0, 50$ нм.

На примере наноантенн на кремнии установлено, что усиление максимально, когда поперечный период наноантенн соответствует совпадению длины волны плазмонного резонанса с длиной волны первой точки дифракции, то есть точки возбуждения первой дифрак-ционной гармоники, отнесенной к Si (распространяю-щейся в кремнии, как приповерхностная волна). Пока-зано, что коэффициент усиления возрастает с падени-ем эффективного показателя преломления диэлектри-ческого окружения наноантенны. При этом, как было установлено в результате расчетов и подтверждено экспериментально, антенны, сформированные на под-ложке Si с подслоем SiO_2 , демонстрируют увеличение сигнала ИК-поглощения модами SO фононов в 3.5 раза по сравнению со случаем без подслоя (рис. 2e). Более того, можно использовать антенны со ступенькой из SiO_2 (пьедесталом) вместо сплошного слоя SiO_2 . Рас-четы коэффициента усиления при различной высоте ступеньки показали, что усиление ИК-поглощения мо-жет в 7.5 раз превышать усиление наноантенн исполь-зованного нами ранее дизайна. Определены струк-турные параметры наноантенн, при которых энергия

ЛППР на пьедестале совпадает с энер-гией оптических фононов в нанокри-сталлах. Наноантенны для нескольких значений частоты ЛППР с оптимизи-рованными структурными параметра-ми приведены на рис. 1с, d, f . СЭМ-и-зображение наноантенн с пьедесталом представлено на рис. 3а, b .

Поверхностно-усиленная ИК-спектроскопия

Массивы наноантенн с энергией ЛППР в дальнем ИК-диапазоне позво-лили обнаружить моды поверхностных оптических (SO) фононов монослойных покрытий нанопластинок CdSe/4CdS (рис. 4). Для этого были сформированы массивы наноантенн Н-типа на под-ложке Si, на подложке Si с подслоем SiO_2 толщиной 50 нм и на пьедестале SiO_2 высотой 6 нм. Структурные пара-метры двух наборов наноантенн были выбраны на основе моделирования таким образом, чтобы реализовать ЛППР на частотах, близких к частотам оптических фононов ядра и оболочки. На рис. 4а и b представлены ИК-спек-тры пропускания наноантенн на слое SiO_2 и на пьедестале с минимумами, соответствующими частотам ЛППР, при 250 и 200 cm^{-1} . Эти значения нахо-дятся в диапазоне между частотами продольных и поперечных оптиче-ских фононов оболочки CdS и ядра CdSe соответственно. При одновре-менном нанесении монослойных по-крытий из нанопластинок CdSe/4CdS в ИК-спектрах структур возникает особенность при 244 cm^{-1} , интенсив-ность которой растет от антенн, сфор-мированных на Si, на подслое SiO_2 , и достигает максимальной величины к антеннам на пьедестале. Особенность при 244 cm^{-1} соответствует значению ТО фонона в оболочке CdS. В ИК-спек-трах структур, рассчитанных на усиле-ние сигнала от ядра CdSe, особенность вблизи 200 cm^{-1} , интерпретированная как мода поверхностных оптических (SO) фононов ядра. Подобная мода наблюдалась нами ранее для сферических НК CdSe [18].

Заметим, что эта мода возникает только в случае нанесения нанопла-

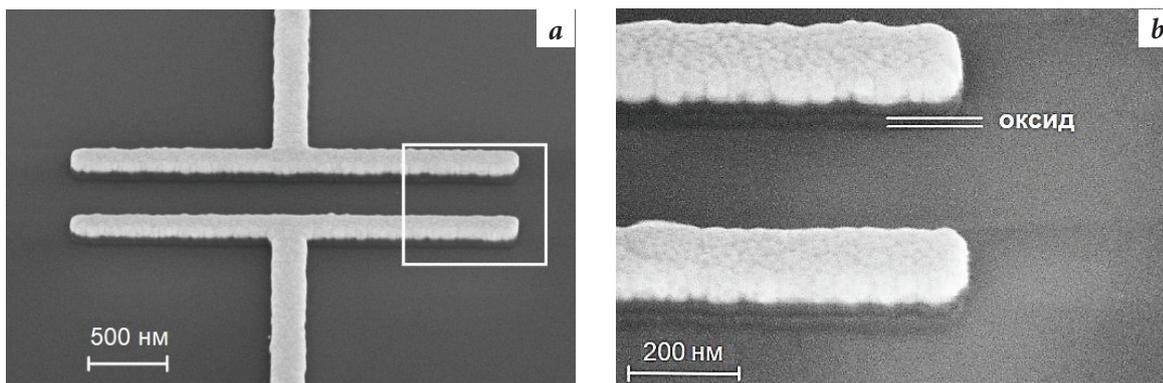


Рис. 3. СЭМ-изображения: а – фрагмента H-образных nanoантенн Au на пьедестале SiO₂ (зазор между антеннами) для усиления ИК-отклика оптическими фонами нанопластинок CdSe/CdS; б – увеличенного зазора между антеннами (белый прямоугольник на рис. 3а).

стинок на массивы nanoантенн, сформированные на пьедестале, в то время как заметного сигнала для антенн на Si и подслое SiO₂ не наблюдается. По всей видимости, это связано с влиянием диэлектрического окружения оболочки на интенсивность фоновый отклик ядра, приводящего к уменьшению электромагнитного поля в ядре. Таким образом, использование двух типов массивов с nanoантеннами, структурные параметры которых оптимизированы таким образом, что их энергии ЛППР совпадают с энергией оптических фононов CdS и CdSe, является новым перспективным подходом для изучения фоновый отклик ядра и оболочки.

Этот подход можно распространить для изучения колебательных состояний малых концентраций органических веществ. Частоты колебатель-

ных состояний в большинстве органических материалов расположены в среднем ИК-диапазоне, для которого разработан широкий набор интенсивных источников излучения и эффективных фотодетекторов. Это позволило нам реализовать на одном чипе 4 массива линейных nanoантенн с разной длиной, структурные параметры рассчитаны таким образом, чтобы энергии четырех ЛППР совпадали с энергией основных колебательных мод в выбранном органическом материале.

На рис. 5а и б представлены СЭМ-изображения фрагментов 4 сформированных массивов линейных nanoантенн разной длины для усиления ИК-поглощения в 4 спектральных диапазонах. Выбор частот ЛППР обусловлен выбором в качестве модельной структуры бегеновой кислоты и наличием в этих спектральных областях основных полос поглощения на собственных колебаниях бегеновой кислоты. Площадь, занимаемая массивом nanoантенн с определенной длиной, была различной, чтобы обеспечить одинаковую интенсивность полос ЛППР. На рис. 5с приведен ИК-спектр пропускания такого чипа, который проявляет 4 интенсивные

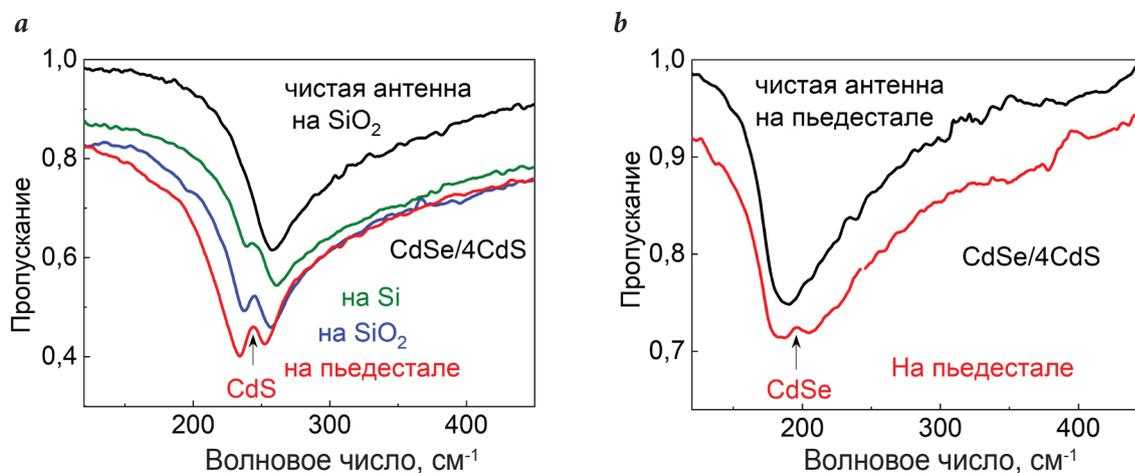


Рис. 4. а – ИК-спектры пропускания в области частот оптических фононов CdS чистого массива nanoантенн на подслое SiO₂ в сравнении с массивами nanoантенн на Si, подслое SiO₂ и пьедестале после нанесения покрытия нанопластинок CdSe/4CdS толщиной 2 монослоя. б – ИК-спектры пропускания в области частот оптических фононов CdSe массива nanoантенн на пьедестале до и после нанесения покрытия нанопластинок CdSe/4CdS толщиной 1 монослоя. Спектры структур после нанесения сдвинуты по вертикали для удобства восприятия.

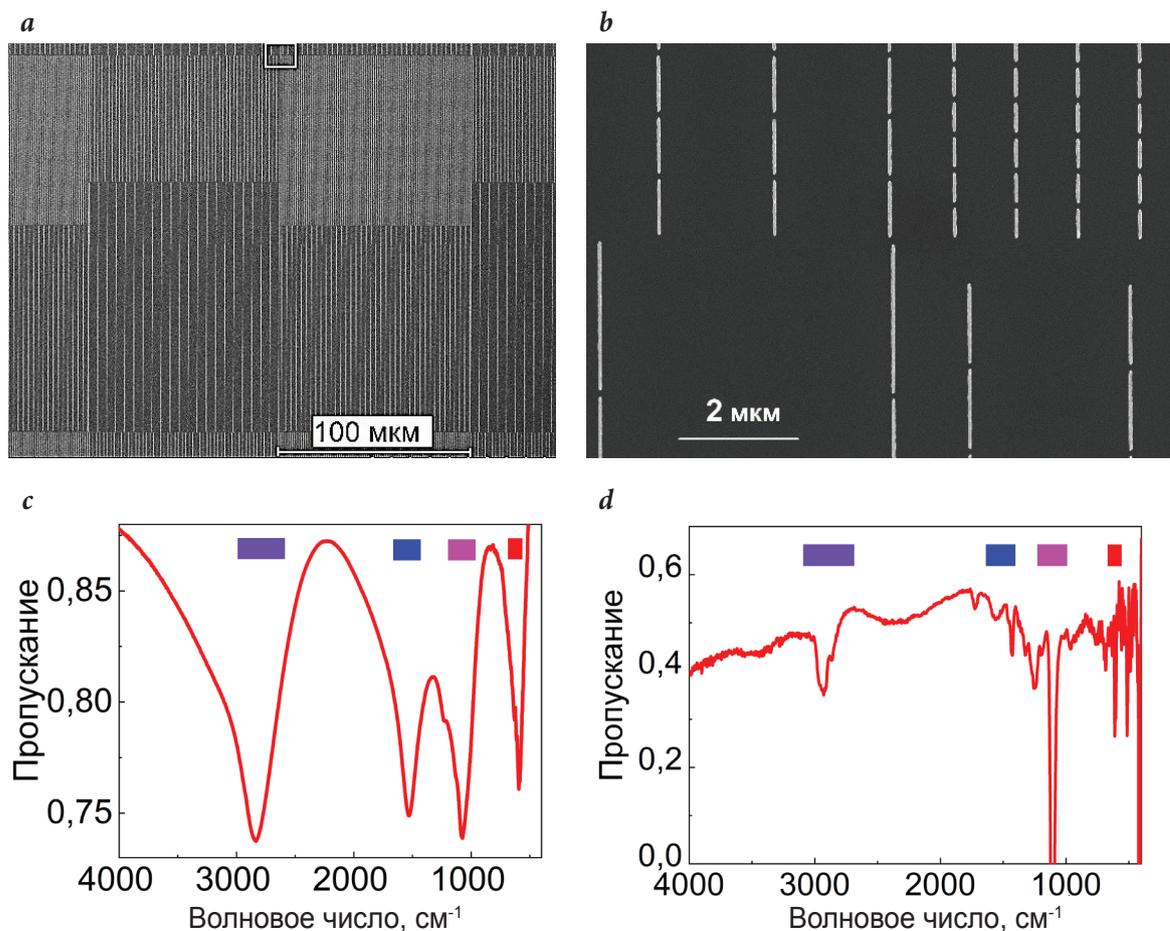


Рис. 5. *a, b* – СЭМ-изображения фрагмента чипа с 4 сформированными массивами линейных наностержней разной длины для усиления ИК-поглощения в 4 спектральных диапазонах. *c* – Типичные ИК-спектры пропускания линейных антенн с четырьмя резонансами ЛППР. Цветными прямоугольниками схематично показаны ширины полосы поглощения на ЛППР на полувысоте. *d* – ИК-спектр пропускания монослоя бегеновой кислоты, нанесенного на структуру с наностержнями, нормированный на спектр пропускания чипа до нанесения.

полосы ЛППР. На чип методом Ленгмюра–Блоджетт была нанесена пленка бегеновой кислоты толщиной 1 монослой. ИК-спектр пропускания чипа с пленкой, нормированный на спектр пропускания чипа без пленки, представлен на рис. 5*d*. Как видно из рисунка, ИК-спектр проявляет ряд линий, обусловленных колебательными состояниями в монослое бегеновой кислоты, что подтверждает эффективность работы чипа.

Заключение

Развитие методов нанолитографии и электродинамического моделирования способствовало ренессансу поверхностно-усиленной инфракрасной спектроскопии. Возможность контролируемого изменения энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса в широком спектральном диапазоне от видимого до терагерцевого путем вариации структурных параметров и морфологии плазмонных наностержней обеспечила возможность значительного усиления характерных колебательных мод в органических и неорганических наноструктурах. Созданные массивы наностержней позволили

наблюдать оптические фоновые моды в полупроводниковых нанокристаллах – нанопластинок CdSe/CdS, сформированных по типу ядро–оболочка. Причем становится возможным изучать фононы как ядра, так и оболочки в монослойных покрытиях нанопластинок за счет подстройки резонанса энергии плазмона наностержней к энергии фононов CdSe и CdS в полупроводниковых наноструктурах. Использование одновременно массивов наностержней с разными структурными параметрами на одном чипе позволяет реализовать несколько плазмонных резонансов в среднем ИК-диапазоне с энергией, близкой к энергии основных колебательных мод органических наноструктур. Экспериментально показано на примере одного монослоя бегеновой кислоты, нанесенного на поверхность такого чипа, что массивы с четырьмя

модами ЛППР демонстрируют усиление сигнала ИК-поглощения колебательными модами бегеновой кислоты и могут быть использованы для детектирования и идентификации малых концентраций органических веществ.

Авторы благодарят ЦКП «Наноструктуры» ИФП СО РАН и ЦКП ВТАН НГУ за проведение измерений на научном оборудовании.

Литература

1. **L.H. Little**
Infrared Spectra of Adsorbed Species, UK, London, Academic Press Inc., 1966. 428 pp. DOI: 10.1016/0022-2860(68)87063-2.
2. **F.M. Hoffmann**
Surf. Sci. Rep., 1983, **3**, 109. DOI: 10.1016/0167-5729(83)90001-8.
3. **M. Osawa**
B Handbook of Vibrational Spectroscopy, Eds J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, USA, NY, New York, John Wiley and Sons, 2002, 785 pp.
4. **R. Aroca**
Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, USA, New Jersey, John Wiley & Sons, 2006, 233 pp. DOI: 10.1002/9780470035641.
5. **A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang**
Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.201.
6. **M. Osawa**
B Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Ser. Topics in Applied Physics, Vol. 81, Ed. S. Kawata, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2001, pp. 163–187. DOI: 10.1007/3-540-44552-8_9.
7. *Nanoantenna: Plasmon-Enhanced Spectroscopies for Biotechnological Applications*, Eds M.L. de la Chapelle, A. Pucci, USA, NY, New York, Jenny Stanford Publishing, 2013, 452 pp. DOI: 10.1201/b14594.
8. **P. Biagioni, J.-S. Huang, B. Hecht**
Rep. Prog. Phys., 2012, **75**, 024402-1-40. DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
9. **L. Razzari, A. Toma, M. Clerici, M. Shalaby, G. Das, C. Liberale, M. Chirumamilla, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, M. Peccianti, R. Morandotti, E. Di Fabrizio**
Plasmonics, 2013, **8**, 133. DOI: 10.1007/s11468-012-9439-0.
10. **C. D'Andrea, J. Bochterle, A. Toma, C. Huck, F. Neubrech, E. Messina, B. Fazio, O.M. Maragò, E. Di Fabrizio, M. Lamy de La Chapelle, P.G. Gucciardi, A. Pucci**
ACS Nano, 2013, **7**, 3522. DOI: 10.1021/nn4004764.
11. **S. Aksu, A.A. Yanik, R. Adato, A. Artar, M. Huang, H. Altug**
Nano Lett., 2010, **10**, 2511. DOI: 10.1021/nl101042a.
12. **F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, J. Aizpurua**
Phys. Rev. Lett., 2008, **101**, 157403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157403.
13. **R. Adato, A.A. Yanik, J.J. Amsden, D.L. Kaplan, F. Omenetto, M.K. Hong, S. Erramilli, H. Altug**
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2009, **106**, 19227. DOI: 10.1073/pnas.0907459106.
14. **D. Dregely, F. Neubrech, H. Duan, R. Vogelgesang, H. Giessen**
Nat. Commun., 2013, **4**, 2237-1-9. DOI: 10.1038/ncomms3237.
15. **D.-K. Lee, J.-H. Kang, J.-S. Lee, H.-S. Kim, C. Kim, J. H. Kim, T. Lee, J.-H. Son, Q.-H. Park, M. Seo**
Sci. Rep., 2015, **5**, 15459. DOI: 10.1038/srep15459.
16. **A. Toma, S. Tuccio, M. Prato, A. De Donato F. Perucchi, P. Di Pietro, S. Marras, C. Liberale, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, L. Manna, S. Lupi, E. Di Fabrizio, L. Razzari**
Nano Lett., 2015, **15**, 386. DOI: 10.1021/nl503705w.
17. **A.G. Milekhin, O. Cherkasova, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, S. Banerjee, G. Salvan, D.R.T. Zahn**
Beilstein J. Nanotechnol., 2017, **8**, 975. DOI: 10.3762/bjnano.8.99.
18. **A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, V.M. Dzhanan, D.R.T. Zahn**
J. Phys. Chem. C, 2017, **121**(10), 5779. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11431.
19. **I.A. Milekhin, S.A. Kuznetsov, E.E. Rodyakina, A.G. Milekhin, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn**
Beilstein J. Nanotechnol., 2016, **7**, 1519. DOI: 10.3762/bjnano.7.145.
20. **F. Neubrech, S. Beck, T. Glaser, M. Hentschel, H. Giessen, A. Pucci**
ACS Nano, 2014, **8**(6), 6250. DOI: 10.1021/nn5017204.
21. **D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci**
Opt. Express, 2011, **19**(16), 15047. DOI: 10.1364/OE.19.015047.
22. **F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, H. Giessen**
Chem. Rev., 2017, **117**, 5110. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00743.
23. **K. Chen, R. Adato, H. Altug**
ACS Nano, 2012, **6**(9), 7998. DOI: 10.1021/nn3026468.
24. **N.A. Yeryukov, A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, M. Ludemann, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn**
Thin Solid Films, 2013, **543**, 35. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.070.
25. **N.N. Kurus, A.G. Milekhin, R.I. Sklyar, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn**
J. Phys. Chem. C, 2022, **126**(16), 7107. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00276.
26. **Д.А. Куртина, Л.Д. Козина, А.В. Гаршев, Р.Б. Васильев**
Вестник РФФИ, 2019, **3**(103), 26. DOI: 10.22204/2410-4639-2019-103-03-26-34.
27. **A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Hincinschi, E.I. Zenkevich, W.-B. Jian, D.R.T. Zahn**
J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 17164. DOI: 10.1021/jp210720v.
28. **ASYS HFSS**
(<https://www.ansys.com/products/electronics/ansys-hfss>).
29. **B.A. Munk**
Frequency Selective Surfaces: Theory and Design, USA, NY, New York, John Wiley & Sons, 2000, 440 pp.
30. *Handbook of Optical Constants of Solids in 5 Vols, Vol. 3*. Ed. E.D. Palik, USA, MA, Cambridge, Elsevier Inc., Academic Press, 1998, 999 pp.
31. **M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander, C.A. Ward**
Appl. Opt., 1983, **22**, 1099. DOI: 10.1364/ao.22.001099.

Images & Tables

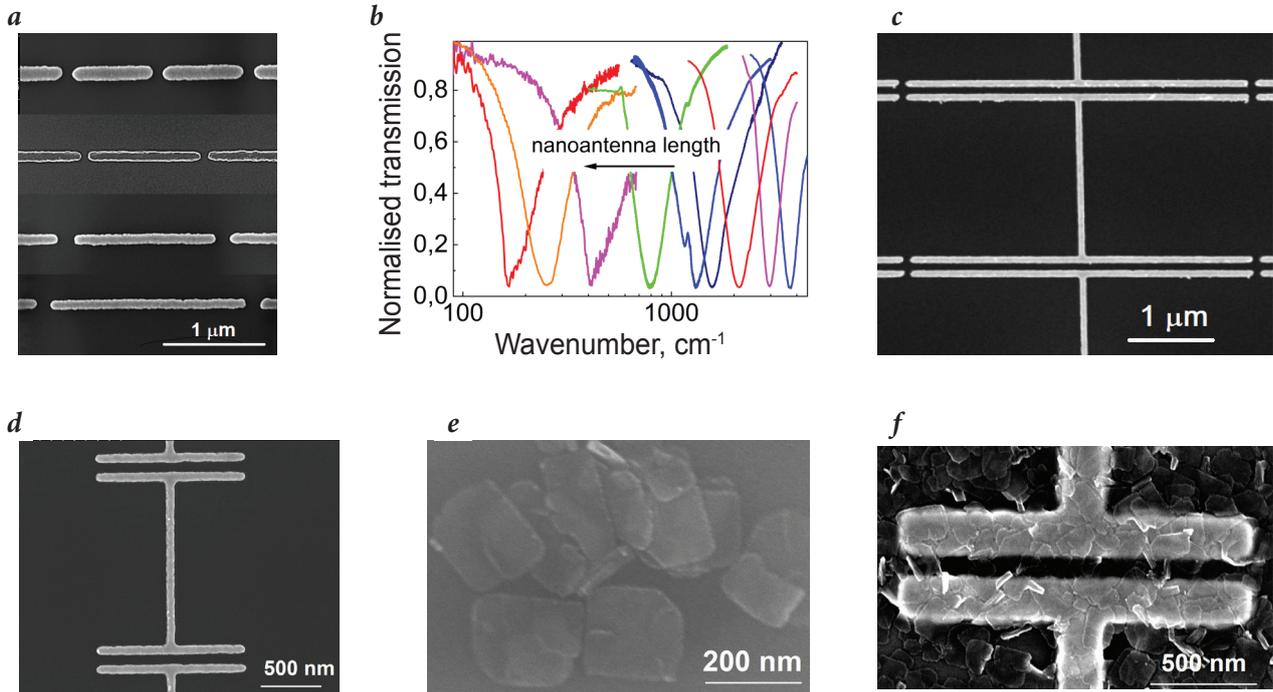


Fig. 1. a – Typical SEM images of Au nanoantenna array fragments. b – Normalised IR spectra of Au nanoantenna arrays with different length. c and d – H-type nanoantennas optimized for LSPR frequencies at 250 and 340 cm^{-1} respectively. e and f – CdSe/CdS nanoplatelets, deposited on Au film surface and H-type nanoantenna arrays optimized for LSPR frequencies at 185 cm^{-1} respectively.

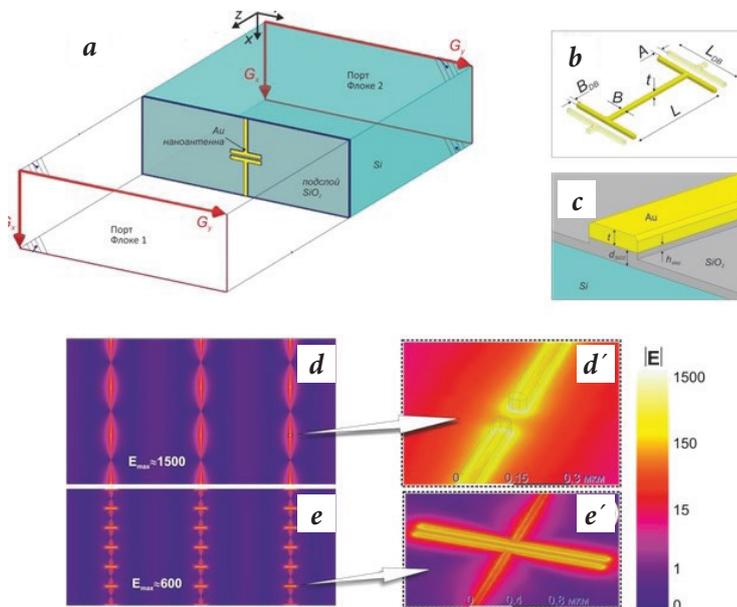


Fig. 2. a – Calculation area for simulation of nanoantenna array with ANSYS HFSS. b – Geometry of H-type nanoantennas. For linear antennas $L_{DB} \equiv B$. In the model the option Fillet was used to round off the metal edges with a radius of 15 nm. c – Geometry of SiO_2 sublayers and the pedestal. d, e – Distribution of electric field near the surface of substrate with linear and H-type nanoantennas (Figs d' u e' show the enlarged areas near the nanoantenna edges) for the case of optimized nanoantenna with LSPR frequency of 190 cm^{-1} and $d_{\text{SiO}_2} = h_{\text{step}} = 0$. As one can see, the linear nanoantennas provide larger maximal values $|E|$ (1 500 vs 600).

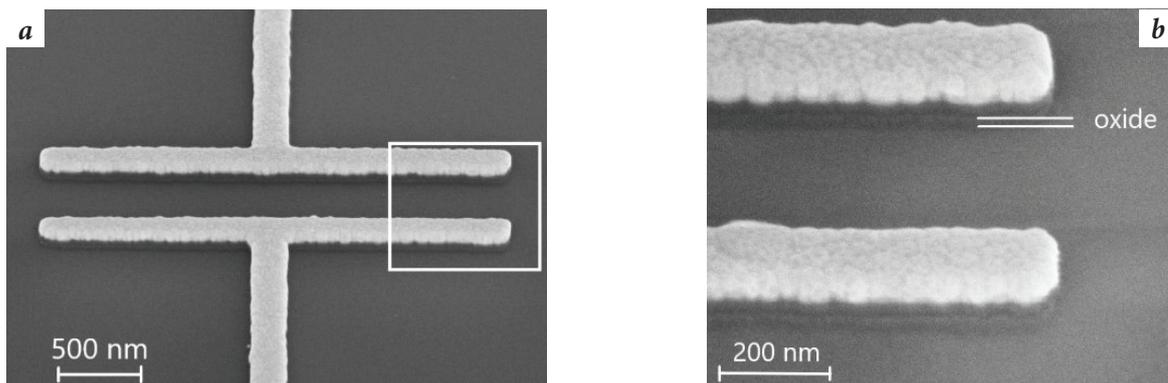


Fig. 3. SEM images of a – fragment of H-type Au nanoantennas on a SiO₂ pedestal (a gap between nanoantennas) used for enhancement of IR response by optical phonons in CdSe/CdS nanoplatelets. b – enlarged image of the gap between nanoantennas (white rectangular in Fig. 3a).

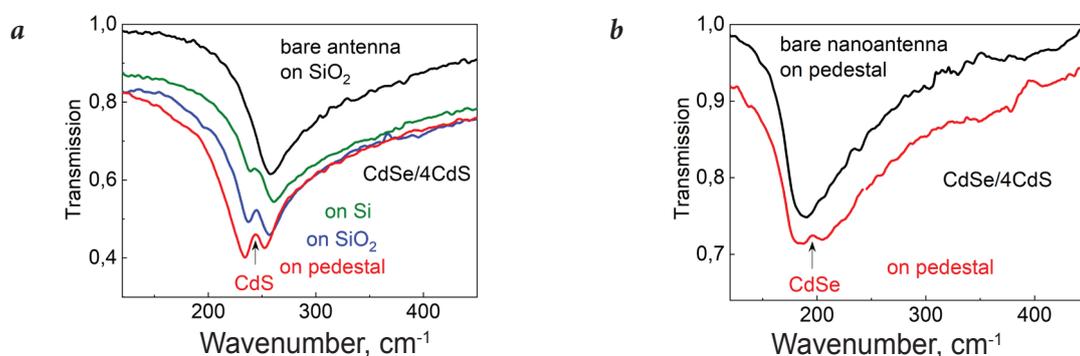


Fig. 4. a – IR transmission spectra of bare nanoantenna arrays on SiO₂ sublayer measured in the spectral range of CdS optical phonons in comparison to nanoantenna arrays on Si, SiO₂ sublayer, and pedestal after deposition CdSe/CdS nanoplatelets with 2 monolayer thickness. b – IR transmission spectra of bare nanoantenna arrays on SiO₂ pedestal before and after deposition CdSe/CdS nanoplatelets with 1 monolayer. The spectra recorded after deposition are shifted along vertical axis for the convenience.

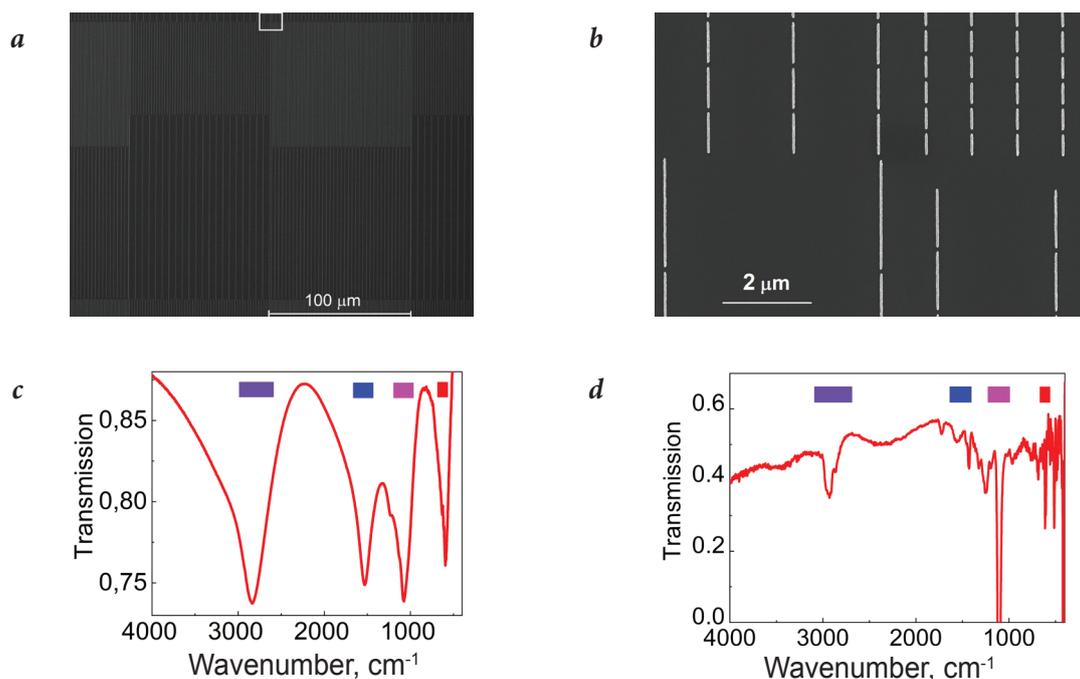


Fig. 5. a, b – SEM images of the chip fragment with 4 fabricated arrays of linear nanoantennas with different length for IR absorption enhancement in 4 spectral ranges. c – typical IR transmission spectra of linear nanoantennas with 4 LSPR. Colored rectangulars show the spectral ranges of absorption band at half-height. d – IR transmission spectrum of a monolayer of behenic acid deposited of the structure with nanoantennas normalized to the spectrum of the chip measured before deposition

References

1. **L.H. Little**
Infrared Spectra of Adsorbed Species, UK, London, Academic Press Inc., 1966. 428 pp. DOI: 10.1016/0022-2860(68)87063-2.
2. **F.M. Hoffmann**
Surf. Sci. Rep., 1983, **3**, 109. DOI: 10.1016/0167-5729(83)90001-8.
3. **M. Osawa**
In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Eds J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, USA, NY, New York, John Wiley and Sons, 2002, 785 pp.
4. **R. Aroca**
Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, USA, New Jersey, John Wiley & Sons, 2006, 233 pp. DOI: 10.1002/9780470035641.
5. **A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang**
Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.201.
6. **M. Osawa**
In *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Ser. Topics in Applied Physics*, Vol. 81, Ed. S. Kawata, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2001, pp. 163–187. DOI: 10.1007/3-540-44552-8_9.
7. *Nanoantenna: Plasmon-Enhanced Spectroscopies for Biotechnological Applications*, Eds M.L. de la Chapelle, A. Pucci, USA, NY, New York, Jenny Stanford Publishing, 2013, 452 pp. DOI: 10.1201/b14594.
8. **P. Biagioni, J.-S. Huang, B. Hecht**
Rep. Prog. Phys., 2012, **75**, 024402-1-40. DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
9. **L. Razzari, A. Toma, M. Clerici, M. Shalaby, G. Das, C. Liberale, M. Chirumamilla, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, M. Peccianti, R. Morandotti, E. Di Fabrizio**
Plasmonics, 2013, **8**, 133. DOI: 10.1007/s11468-012-9439-0.
10. **C. D'Andrea, J. Bochterle, A. Toma, C. Huck, F. Neubrech, E. Messina, B. Fazio, O.M. Maragò, E. Di Fabrizio, M. Lamy de La Chapelle, P.G. Gucciardi, A. Pucci**
ACS Nano, 2013, **7**, 3522. DOI: 10.1021/nn4004764.
11. **S. Aksu, A.A. Yanik, R. Adato, A. Artar, M. Huang, H. Altug**
Nano Lett., 2010, **10**, 2511. DOI: 10.1021/nl101042a.
12. **F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, J. Aizpurua**
Phys. Rev. Lett., 2008, **101**, 157403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157403.
13. **R. Adato, A.A. Yanik, J.J. Amsden, D.L. Kaplan, F. Omenetto, M.K. Hong, S. Erramilli, H. Altug**
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2009, **106**, 19227. DOI: 10.1073/pnas.0907459106.
14. **D. Dregely, F. Neubrech, H. Duan, R. Vogelgesang, H. Giessen**
Nat. Commun., 2013, **4**, 2237-1-9. DOI: 10.1038/ncomms3237.
15. **D.-K. Lee, J.-H. Kang, J.-S. Lee, H.-S. Kim, C. Kim, J. H. Kim, T. Lee, J.-H. Son, Q.-H. Park, M. Seo**
Sci. Rep., 2015, **5**, 15459. DOI: 10.1038/srep15459.
16. **A. Toma, S. Tuccio, M. Prato, A. De Donato F. Perucchi, P. Di Pietro, S. Marras, C. Liberale, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, L. Manna, S. Lupi, E. Di Fabrizio, L. Razzari**
Nano Lett., 2015, **15**, 386. DOI: 10.1021/nl503705w.
17. **A.G. Milekhin, O. Cherkasova, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, S. Banerjee, G. Salvan, D.R.T. Zahn**
Beilstein J. Nanotechnol., 2017, **8**, 975. DOI: 10.3762/bjnano.8.99.
18. **A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, V.M. Dzhagan, D.R.T. Zahn**
J. Phys. Chem. C, 2017, **121**(10), 5779. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11431.
19. **I.A. Milekhin, S.A. Kuznetsov, E.E. Rodyakina, A.G. Milekhin, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn**
Beilstein J. Nanotechnol., 2016, **7**, 1519. DOI: 10.3762/bjnano.7.145.
20. **F. Neubrech, S. Beck, T. Glaser, M. Hentschel, H. Giessen, A. Pucci**
ACS Nano, 2014, **8**(6), 6250. DOI: 10.1021/nn5017204.
21. **D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci**
Opt. Express, 2011, **19**(16), 15047. DOI: 10.1364/OE.19.015047.
22. **F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, H. Giessen**
Chem. Rev., 2017, **117**, 5110. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00743.
23. **K. Chen, R. Adato, H. Altug**
ACS Nano, 2012, **6**(9), 7998. DOI: 10.1021/nn3026468.
24. **N.A. Yeryukov, A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, M. Ludemann, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn**
Thin Solid Films, 2013, **543**, 35. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.070.
25. **N.N. Kurus, A.G. Milekhin, R.I. Sklyar, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn**
J. Phys. Chem. C, 2022, **126**(16), 7107. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00276.
26. **D.A. Kurtina, L.D. Kozina, A.V. Garshev, R.B. Vasilyev**
RFBR Journal [Vestnik RFFI], 2019, **3**(103), 26. DOI: 10.22204/2410-4639-2019-103-03-26-34.
27. **A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Hincinschi, E.I. Zenkevich, W.-B. Jian, D.R.T. Zahn**
J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 17164. DOI: 10.1021/jp210720v.
28. **ANSYS HFSS** (<https://www.ansys.com/products/electronics/ansys-hfss>).
29. **B.A. Munk**
Frequency Selective Surfaces: Theory and Design, USA, NY, New York, John Wiley & Sons, 2000, 440 pp.
30. *Handbook of Optical Constants of Solids in 5 Vols, Vol. 3*. Ed. E.D. Palik, USA, MA, Cambridge, Elsevier Inc., Academic Press, 1998, 999 pp.
31. **M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander, C.A. Ward**
Appl. Opt., 1983, **22**, 1099. DOI: 10.1364/ao.22.001099.