

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

Бабич Екатерина Сергеевна

Оптические свойства плазмонных структур

Направление подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

Направленность 03.06.01_05 Физика конденсированного состояния

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Бабич Е. С.
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Липовский А.А.

Санкт Петербург – 2019

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре ФиТН Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

- Зав.каф.ФиТН : *– Липовский Андрей Александрович,
доктор физико-математических наук,
профессор*
- Научный руководитель: *– Липовский Андрей Александрович
доктор физико-математических наук,
профессор*
- Рецензент: *– Редьков Алексей Викторович
кандидат физико-математических наук,
ИПМаш РАН, старший научный
сотрудник лаборатории структурных и
фазовых превращений в
конденсированных средах*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Плазмоника является одной из молодых, но стремительно развивающихся областей науки, в задачи которой входит изучение оптических свойств металлических наноструктур, которые находят широкое применение в оптоэлектронике [1], фотовольтаике [2] и спектроскопии [3]. Эта применимость обусловлена возможностью возбуждения в таких наноструктурах плазмонов – когерентных осцилляций свободных электронов металла. При возбуждении плазмонов наноструктуры выполняют роль оптических антенн: усиливают электромагнитное поле вблизи своей поверхности, а также резонансно поглощают или рассеивают электромагнитное поле на частоте, соответствующей возбуждению плазмонов - частоте поверхностного плазмонного резонанса (ППР), $\omega_{\text{ППР}}$. Резонансное поведение конкретной плазмонной структуры зависит от многих факторов: материала, размера, формы, контраста диэлектрической проницаемости с окружением, наличия дефектов и т.п. С одной стороны это позволяет варьировать спектральные характеристики структуры в широких пределах и подстраивать их под конкретные нужды, а с другой усложняет анализ её оптических свойств. Отсутствие аналитического описания плазмонных свойств наноструктур сложной конфигурации и многочастичных систем требует детального экспериментального изучения таких структур. Возможность прогнозирования оптических характеристик и воспроизводимость металлических наноструктур, изготовленных по конкретной методике, являются определяющими факторами возможности их дальнейшего применения.

Одной из приоритетных современных научно-технических задач является разработка высокочувствительных химических и биологических сенсоров. Их применение в сферах медицины, экологии и безопасности позволяет своевременно и оперативно выявлять экологические [4] и террористические [5] угрозы, риски заболеваний [6] и лекарственные контрафакты [7]. К таким сенсорам в первую очередь относятся безмаркерные оптические сенсоры

поверхностного плазмонного резонанса (ППР сенсоры) [8] и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР сенсоры) [9], действия которых основаны на измерении оптического отклика чувствительного (плазмонного) элемента при адсорбции на него анализируемого вещества.

ППР сенсоры детектируют изменение спектрального положения ППР металлической наноструктуры, а ГКР сенсоры детектируют спектр комбинационного рассеяния (КР) анализируемого вещества, усиленный металлической наноструктурой. Этот спектр несет информацию о собственных частотах колебаний молекул, $\omega_{\text{стокс}}$, и уникален для каждого вещества. Таким образом, ГКР сенсоры способны идентифицировать вещество в пробе (смеси, растворе, расплаве и т.д.). Поскольку КР является нелинейным процессом, увеличение локального электрического поля вблизи поверхности металлической наноструктуры при возбуждении в ней ППР существенным образом повышает его эффективность, что позволяет детектировать ГКР сенсорами сверхмалые количества вещества. При подстройке ППР так, что выполняется условие $\omega_{\text{стокс}} < \omega_{\text{ППР}} < \omega_{\text{лазер}}$ [10], где $\omega_{\text{лазер}}$ – частота возбуждающего лазера, либо $\omega_{\text{стокс}} \approx \omega_{\text{ППР}}$ [11], реализуется максимальное усиление КР сигнала металлическими наноструктурами, которое, согласно теоретическим оценкам, может достигать величин порядка 10^{10} [12]. Подстройку ППР можно осуществлять изменением морфологии плазмонных структур и нанесением дополнительных металлических или диэлектрических слоев, последние, однако, приводят к значительному снижению чувствительности [13].

Стандартные чувствительные элементы, на базе которых реализованы ППР сенсоры, представляют собой металлические плёнки, а для ГКР сенсоров – микро- или нанощероховатые металлические/металлизированные поверхности [14], демонстрирующие усиление 10^5 - 10^6 , а также наноструктурированные или самоорганизованные островковые металлические плёнки [15], демонстрирующие усиление 10^6 - 10^8 . Отметим, что металлические структуры, изготовленные с помощью фото- или электронной литографии, практически не используются в

качестве ГКР подложек, так как это значительно удорожает изготовление структур.

Интегрирование чувствительных элементов сенсоров (металлических наноструктур) с микро- или нанофлюидными чипами открывает возможность организовать «лабораторию на чипе» [16], способную проводить комплексный экспресс-анализ следового количества вещества. Эффективность подобных структур достигается сочетанием ГКР анализа, который является неразрушающим и безмаркерным методом, и высокого быстродействия за счёт движения жидкости по микрофлюидным каналам, а также возможности организовать фильтрацию, сортировку и смешивание пробы [17]. На сегодняшний день концепция лаборатории на чипе и методики её изготовления находятся в активной разработке [18]. Необходимо отметить, что предложенные методики реализации лаборатории на чипе также, как и для ГКР подложек, базируются преимущественно на самоорганизованных методиках изготовления.

Таким образом, актуальна разработка методик формирования металлических наноструктур на основе самоорганизованного роста и их интегрирование в микроканальные структуры. При этом оптические и морфологические характеристики наноструктур должны быть воспроизводимы и обеспечивать максимальное усиления ГКР сигнала. Разработке такой методики формирования, описанию и апробированию сформированных по разработанной методике серебряных островковых плёнок и посвящена диссертационная работа автора. За основу методики формирования серебряных наноструктур взят метод обратной диффузии металла из матрицы натриево-кальциевого стекла [19]: стекло допируют ионами серебра в результате Ag-Na ионного обмена, а затем восстанавливают ионы до нейтрального серебра термообработкой в атмосфере водорода в результате чего происходит самоорганизованный рост наночастиц на поверхности стекла. Включение в процесс формирования наноструктур электро-полевого структурирования (поляризации) [20] позволяет профилировать распределение ионов в ионообменном стекле и формировать изолированные наноструктуры: одиночные металлические nanoостровки, димеры, тримеры и т.п. – а также

проводить селективное химическое травление немодифицированных областей и формировать микроканальные структуры из стекла.

Целью работы является исследование оптических свойств самоорганизованных серебряных островковых плёнок и изолированных наноструктур серебра, изготовленных методом обратной диффузии металла из стеклянной матрицы в сочетании с ее электро-полевым структурированием, и оптимизации этих структур для их применения в ГКР-спектроскопии, и в разработке методики изготовления стеклянных микроканальных структур с ГКР активным слоем для применения в лабораториях на чипе.

В ходе исследования решались **следующие задачи**:

1) Изучение морфологии, поглощения и рассеяния светового излучения изолированными наноструктурами серебра различной конфигурации, изготовленными методом обратной диффузии в сочетании с электро-полевым структурированием стекла;

2) Изучение морфологии и поглощения светового излучения серебряными островковыми плёнками, изготовленными а) методом обратной диффузии и б) методом обратной диффузии в сочетании с электро-полевым структурированием стекла при различных параметрах процесса изготовления;

3) Изучение динамики селективного химического травления стёкол, подвергшихся а) электро-полевному структурированию и б) обратной диффузии в сочетании с электро-полевым структурированием, и изготовление стеклянных микроканальных структур, содержащих серебряные островковые плёнки;

4) Апробирование изолированных наноструктур серебра, серебряных островковых плёнок, и микроканальных структур, содержащих серебряные островковые плёнки, в качестве ГКР активных подложек, проведение оценки коэффициентов усиления;

5) Исследование влияния морфологии и дополнительного металлического (золотого) покрытия на коэффициент усиления КР сигнала серебряными наноструктурами.

Научная новизна

1) Для одиночных серебряных наноструктур, димеров и тримеров, изготовленных методом обратной диффузии в сочетании с электро-полевым структурированием стекла, впервые продемонстрировано управление спектральным положением ППП и распределением локального электрического поля вблизи структур, а также возбуждение резонансов высших порядков. Это обеспечено изменением конфигурации структур за счет варьирования режимов их изготовления;

2) Впервые оценен коэффициент усиления КР серебряными островковыми плёнками, изготовленными методом обратной диффузии;

3) Впервые продемонстрировано повышение усиления сигнала КР серебряными островковыми плёнками, изготовленными методом обратной диффузии, посредством нанесения тонкого, 1-3 нм, золотого покрытия на серебряные островковые плёнки;

4) Разработана методика изготовления стеклянных микроканальных структур с усиливающими КР серебряными островковыми плёнками на дне каналов.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе экспериментально продемонстрирована возможность подстройки ППП и морфологии одиночных наноструктур серебра, димеров, тримеров и серебряных островковых плёнок для максимизации усиления КР и определен коэффициент усиления КР такими структурами, что позволяет применять разработанные наноструктуры в качестве чувствительных элементов химических и биологических ГКР сенсоров. Автором разработана методика изготовления микроканальных структур с ГКР активным слоем, применимая для создания лабораторий на чипе.

Работа также имеет методологическую значимость для плазмоники, так как содержит детальное описание оптических свойств и морфологии одиночных наноструктур серебра, димеров и тримеров, сформированных на поверхности

стекла сочетанием методик обратной диффузии и электро-полевого структурирования.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих региональных, всероссийских и международных конференциях:

- 1) Научно-практическая конференция с международным участием XLVII Неделя науки СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия, 19 – 24 ноября 2018
- 2) 10th Anniversary International Conference on Nanomaterials – research and Applications «Nanocop-2018», Брно, Чехия, 17 – 19 октября 2018
- 3) 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 2 – 5 апреля 2018
- 4) 13th International Young Scientist conference Developments in Optics and Communications, Рига, Латвия, 6 – 7 апреля 2017
- 5) 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 3 – 6 апреля 2017
- 6) 19th International Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb), Санкт-Петербург, Россия, 1 – 3 ноября 2016
- 7) II Всероссийский научный форум “Наука будущего - наука молодых”, Казань, Россия, 20 – 23 сентября 2016
- 8) 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), Салоники, Греция, 5 – 8 июля 2016
- 9) 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 28 – 30 марта 2016
- 10) 18th International Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb), Санкт-Петербург, Россия, 26 – 29 октября 2015
- 11) International Conference «Days on Diffraction-2015», Санкт-Петербург, Россия, 25 – 29 мая 2015

12) 2nd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 6 – 8 апреля 2015

Публикации

Опубликовано 10 статей в изданиях, рецензируемых ВАК и 14 тезисов докладов.

Представление научного доклада: основные положения

1) Геометрия электрода, используемого для электро-полевого структурирования стекла в сочетании с обратной диффузией, определяет латеральный размер одиночных наностроек серебра и расстояние между наностройками серебра в димере/тримере, а температурный режим и длительность термообработки Ag-Na ионообменного стекла в атмосфере водорода в методе обратной диффузии определяют средний размер наностроек в серебряных островковых плёнках и долю площади подложки, занимаемой наностройками (фактор заполнения).

2) Изготовленные методом обратной диффузии, в том числе в сочетании с электро-полевым структурированием стекла, одиночные наностройки серебра и группы из двух, трех и более наностроек обеспечивают усиление сигнала КР не менее 10^5 ;

3) Нанесение на серебряные островковые плёнки, изготовленные методом обратной диффузии, дополнительного золотого покрытия толщиной от 1 до 3 нм приводит к формированию наночастиц типа «ядро-оболочка» и к увеличению усиления комбинационного рассеяния плёнками не менее, чем вдвое;

4) Последовательность этапов: Ag-Na ионный обмен натриево-кальциевого стекла в расплаве серебра, электро-полевого структурирование ионообменного стекла с использованием профилированного анодного электрода, травление в водном растворе фторида аммония, термообработка в водородной атмосфере – позволяет формировать в стекле микроканалы заданной геометрии с серебряной островковой плёнкой на дне каналов, которая усиливает сигнал комбинационного рассеяния света не менее чем в 10^5 раз.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объект и методы исследования

Объектами исследования являются серебряные островковые плёнки, изолированные наноструктуры серебра и микроканальные структуры в стекле с серебряной островковой плёнкой.

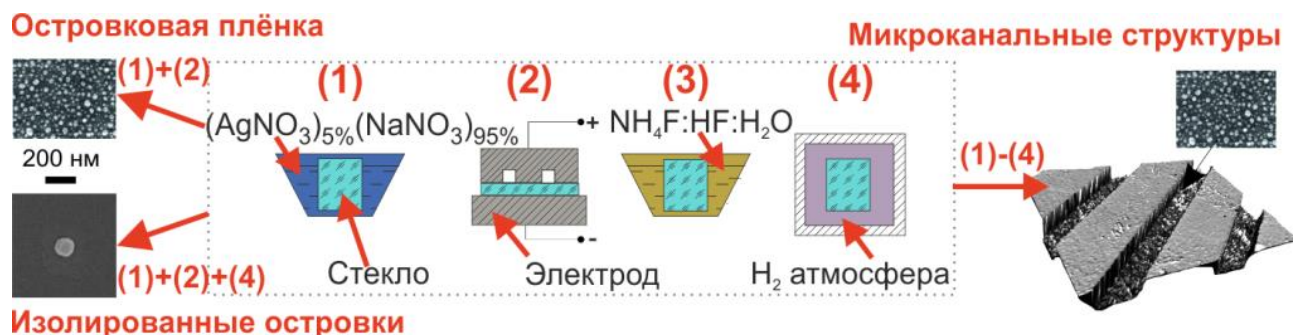


Рисунок 1 – Этапы изготовления наноструктур: (1) ионный обмен, (2) электро-полевое структурирование, (3) травление, (4) отжиг; и типичные изображения опытных образцов, получаемых при сочетании различных этапов - изолированные наноструктуры серебра, серебряные островковые плёнки и микроканальные структуры в стекле с серебряной островковой плёнкой на дне.

Как видно на рисунке 1, метод формирования серебряных островковых плёнок включал в себя Ag-Na ионный обмен натриево-кальциевого стекла в расплаве смеси нитратов серебра и натрия и термообработку ионообменного стекла в атмосфере водорода, при необходимости дополнительное золотое покрытие наносилось методом магнетронного распыления. При формировании изолированных серебряных наноструктур (одиночные наноструктуры, димеры, тримеры) дополнительно применялось электро-полевое структурирование стекла с использованием профилированного анодного электрода заданной геометрии. Микроканальные структуры в стекле были сформированы методом селективного химического травления стекла, поляризованного с использованием профилированного анодного электрода.

Морфологические исследования структур были выполнены методами атомно-силовой (АСМ), сканирующей электронной (СЭМ), просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ), а также зондовой и оптической профилометрии. Исследование оптических характеристик металлических наноструктур проводилось методами спектроскопии оптического поглощения, темнопольной спектроскопии рассеяния, сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (БОМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Результаты и их обсуждение

Определены условия роста различных конфигураций изолированных островков: при фиксированных напряжении, подаваемом на анодный электрод, времени поляризации и температуре и времени отжига в водородной атмосфере формирование одиночных наноструктур происходило, преимущественно, при использовании электрода, конфигурация которого включала ячейки-углубления размерами 200x200, 200x300, 300x300 нм², для димеров – ячейки 200x500, 300x500 и 300x400 нм², а для тримеров – ячейки 200x600, 300x600 и 400x400 нм². Островки представляют собой полуэллипсоиды диаметром 50-150 нм, вытянутые в направлении, перпендикулярном поверхности стекла. Димеры и тримеры состоят из двух и трех островков, соответственно.

Оптические свойства одиночных наноструктур серебра и димеров были охарактеризованы по результатам спектроскопии темнопольного рассеяния. Спектральные характеристики таких структур, как видно на рисунке 2, разнообразны и вариабельны в широком диапазоне длин волн ~300 нм. Автором были установлены способы манипулирования положением ППР и продемонстрирована возможность использования таких структур в ГКР спектроскопии.

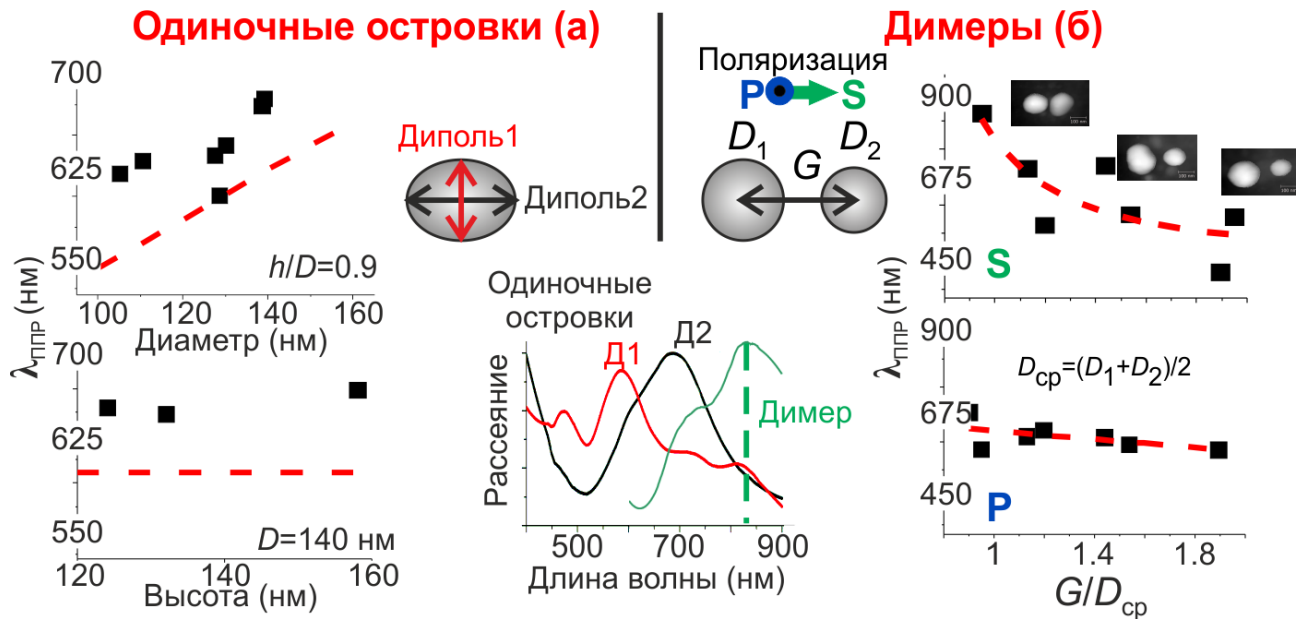


Рисунок 2 – (а) Схематическое изображение возбуждения двух диполей в одиночном островке с эллиптическим основанием, соответствующие спектры темнопольного рассеяния и зависимости длины волны ППР, $\lambda_{ППР}$, от диаметра, D , и высоты, h , для наноструктуры с симметричным основанием. (б) Изображение пары наноструктур (димера) и зависимости $\lambda_{ППР}$ от нормированного расстояния между наноструктурами в случае их возбуждения s- и p-поляризованным светом.

В частности, продемонстрировано, что в стандартной геометрии нормального падения возбуждающего излучения, в которой проводятся измерения рассеяния, в том числе ГКР, независимо от поляризации возбуждающего излучения основными параметрами, влияющими на спектральное положение ППР одиночного наноструктуры, являются его латеральные размеры и форма в плоскости подложки. Высота островка не влияет на спектральное положение ППР. В случае симметричной формы, увеличение размеров островка приводит к длинноволновому смещению ППР (от 600 до 700 нм) и появлению квадрупольного резонанса на спектрах рассеяния. Наличие выделенного направления роста в плоскости стеклянной подложки приводит к расщеплению резонанса. Расщепление резонанса связано с разложением внешнего электрического поля на латеральные компоненты вдоль выделенных направлений роста, каждая из которых возбуждает собственное дипольное излучение (см.

рисунок 2а). Сближение двух наночастиц на расстояние (между центрами, G) меньшее ~ 1.5 среднего диаметра двух островков, D_{cp} , приводит к их оптическому взаимодействию, причем наибольшее взаимодействие наблюдается при освещении системы излучением с вектором поляризации, направленным вдоль оси, соединяющей центры этих островков (рисунок 2б). Систему взаимодействующих частиц называют «горячей точкой». Резонанс горячей точки можно варьировать, изменяя расстояние между островками, в диапазоне длин волн от 500 нм (слабовзаимодействующие, $G=1.5 \cdot D_{cp}$) до 900 нм (сильновзаимодействующие, $G=D_{cp}$).

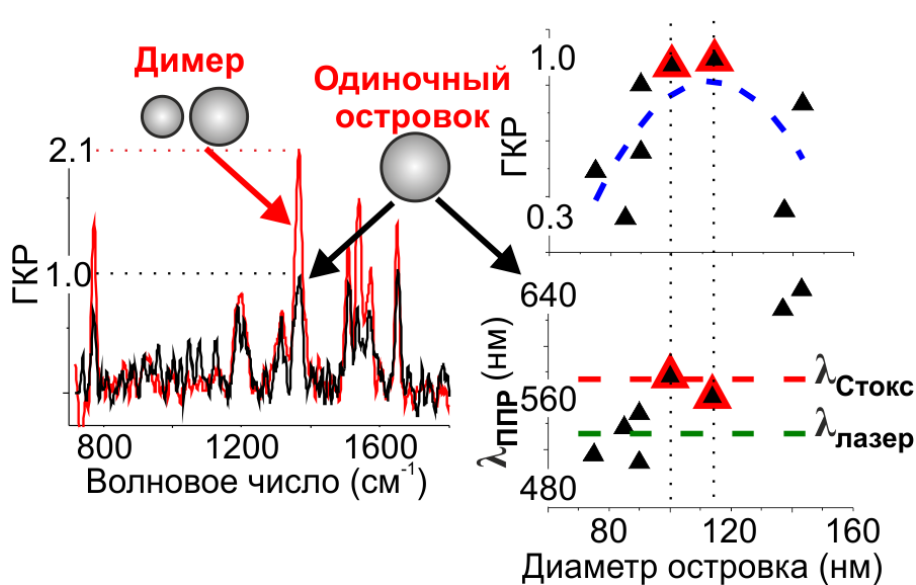


Рисунок 3 – ГКР спектры Родамина 6Ж, полученные от димера (красный) и одиночного островка (черный). Зависимости интенсивности ГКР сигнала и длины волны ППР от диаметра одиночного островка.

Вариабельность спектральных характеристик одиночных островков и димеров дает возможность селективного усиления КР сигнала на частотах, соответствующих собственным колебаниям молекулы аналита, так как наибольшее усиление наблюдается при совпадении спектрального положения ППР с этими частотами (см. рисунок 3). Коэффициент усиления КР одиночным островком при его возбуждении на 532 нм можно оценить в $\sim 4 \cdot 10^6$, а длина локализации электрического поля вблизи островка составляет ~ 50 нм.

Формирование горячей точки приводит к 2 - х кратному увеличению усиления КР по сравнению с усилением, обеспечиваемым одиночным островком (рисунок 3). Наибольшее усиление наблюдается для пары наностроек, отличающихся по размерам, но не более, чем в 2 раза: в асимметричной паре меньший островок находится в локальном электрическом поле большего островка, что приводит к сложению локальных полей («каскадный эффект» [21]), но различие в размере островков более чем в два раза приводит к существенному различию ППР частиц и их меньшему взаимодействию.

Автором также были получены, используя БОМ микроскопию, и проанализированы карты распределения интенсивности ГКР сигнала вблизи системы из трех островков (тример). При условии близкого расположения островков в тримере и возбуждения системы излучением, вектор поляризации которого имеет компоненту в направлении оси, соединяющей как минимум два из трех островков, усиление КР тримером можно оценить в $\sim 3 \cdot 10^8$.

Было проведено исследование морфологии и резонансных свойств многочастичных систем, а именно серебряных островковых плёнок. Плёнка представляет собой нерегулярный ансамбль из наностроек диаметром до 40 нм с плотностью частиц на поверхности стекла 400-900 мкм^{-2} (рисунок 1). Поверхностная плотность частиц и средний диаметр зависят от времени и температуры отжига ионообменного стекла в атмосфере водорода. Изучаемые плёнки были получены в результате 5-20 мин отжига при температуре 250°C. Соответствующие образцы отмечены на рисунках как S5-S20.

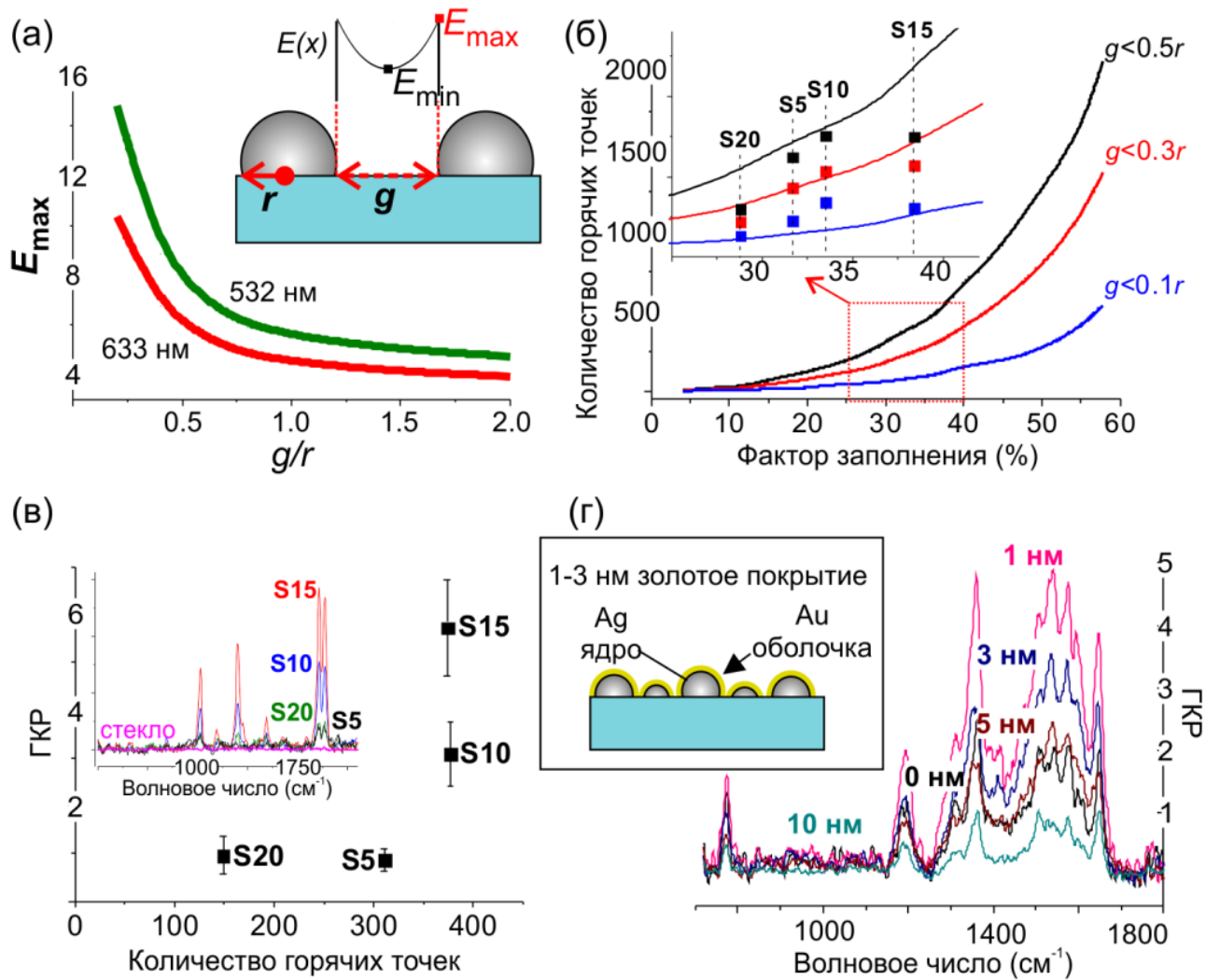


Рисунок 4 – (а) Расчетная зависимость максимального локального электрического поля от относительной ширины зазора, g , между двумя наночастицами радиуса r . (б) Зависимость количества горячих точек от фактора заполнения подложки наночастицами. Вставка: экспериментальные данные. (в) Зависимость интенсивности ГКР сигнала ВРЕ, полученного от островковых плёнок, от количества горячих точек в плёнках. (г) Влияние толщины 1-10 нм золотого покрытия на обеспечиваемое серебряной островковой плёнкой усиление КР.

В отличие от изолированных наноструктур, положение ППР островковых плёнок варьируется в узком диапазоне длин волн от 435 нм до 455 нм, но электрическое поле вблизи поверхности плёнок, усредненное по ансамблю наночастиц, характеризуется большим усилением. Усиление обеспечивают горячие точки, формирующиеся в плёнке произвольно за счёт большой

поверхностной плотности частиц. Их количество и распределение по величине зазора g между краями взаимодействующих частиц (по величине поля) можно оценить по известному значению фактора заполнения, т.е. доли площади подложки, занимаемой островками (см. рисунок 4а,б). До наступления коалесценции плёнок усиление КР линейно растёт с увеличением числа горячих точек, так как доля горячих точек с максимальным ($g < 0.1r$, где r радиус наименьшей частицы в паре) и минимальным полем ($0.3r < g < 0.5r$) пропорциональны. Коалесценция приводит к сближению островков и, соответственно, формированию максимального количества горячих точек с максимальным полем. Как видно на рисунке 4в, для островковых плёнок, изготовленных методом обратной диффузии, порог коалесценция наступает при 15 мин водородного отжига ионообменного стекла при температуре 250°C (S15). Такая плёнка обеспечивает наибольшее усиление, оцениваемое в $\sim 8 \cdot 10^6$ при возбуждении на 532 нм, и $\sim 4 \cdot 10^6$ при возбуждении на 633 нм. Она чувствительна к субмонослоям вещества $1.4 \cdot 10^{-15}$ моль/мм² даже при возбуждении на длине волны вдали от ППП, длина локализации поля составляет ~ 2 нм. Островковая плёнка демонстрирует повторяемость ГКР сигнала на масштабах нескольких десятков микрометров и обеспечивает усиление КР как при высушивании на её поверхности раствора аналита, так и при погружении плёнки в объем с раствором, что делает возможным её использование в сенсорных устройствах и лабораториях на чипе.

Автором было рассмотрено влияние дополнительного металлического покрытия на морфологию и резонансные свойства серебряных островковых плёнок. Продемонстрировано, что при малых толщинах золотого покрытия от 1 до 3 нм островки служат стоком для атомов золота при их поверхностной диффузии. Формируются наночастицы типа «ядро-оболочка» с серебряным ядром диаметром ~ 15 нм и золотой оболочкой толщиной ~ 1 нм. Спектральная область максимальной чувствительности такой структуры расширяется вследствие возбуждения двух резонансных мод: моды на границе двух металлов

(коротковолновый резонанс, 450-470 нм) и на границе оболочка-воздух (длинноволновый резонанс, 610-670 нм). Бирезонансная структура обеспечивает в два раза большее усиление КР (см. рисунок 4г), так как и длина волны возбуждения, и частота собственных колебаний тестового анализа попадают в спектральный диапазон двух резонансов. Таким образом, коэффициент усиления серебряной островковой плёнки, покрытой 1 нм слоем золота можно оценить в $\sim 2 \cdot 10^7$.

Автором была разработана методика формирования микроканальных структур в стекле на основе электро-полевого структурирования и росту серебряной островковой плёнки внутри каналов посредством обратной диффузии.

Изучена динамика заглабления каналов при различной последовательности этапов (1)-(3) их изготовления, схематически изображенных на рисунке 1. В случае, когда первым этапом является электро-полевого структурирование (2) происходит профилирование распределения щелочных ионов стекла в соответствии с геометрией анодного электрода. В области контакта электрода со стеклом ионы заглабляются (процесс поляризации), структурная сетка стекла полимеризуется (приобретает кварцеподобную структуру) и становится химически более устойчивой к кислотному травлению, выполняя роль маски. Толщина полимеризованного слоя определяется моментом компенсации заряда: процесс поляризации завершается, когда поле накопленного пространственного заряда полностью скомпенсировало внешнее электрическое поле [22]. В стекле под открытыми областями электрода не происходит существенной полимеризации сетки, но происходит диффузия водорода из атмосферы. В случае последующего проведения ионного обмена (1) данные области приобретают химическую стойкость из-за появления механических напряжений в результате замещения щелочных ионов стекла на большие по размеру ионы серебра и восстановления серебра продиффундировавшим в стекло водородом [23]. В результате, как видно на рисунке 5 (образец S2), травление (3) протекает медленно, 0.02 мкм/мин, а глубина каналов не превышает 0.7 мкм. Необходимо

отметить, что формирование каналов заканчивается, когда полимеризованная маска полностью стравливается.

Скорость травления и максимальная глубина каналов увеличиваются до 0.04 мкм/мин и 0.8 мкм, соответственно, при изменении порядка выполнения последних двух этапов (1) и (3), так как в этом случае травится стекло не обогащенное серебром (рисунок 5, образец S1).

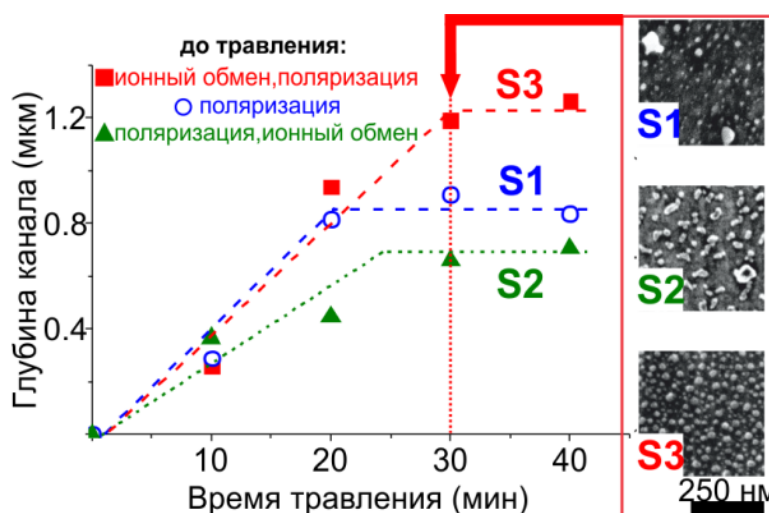


Рисунок 5 – Динамика формирования микроканалов в процессе травления электроструктурированного /ионообменного стекла. Вставка: СЭМ изображения серебряных островковых плёнок, сформированных на дне каналов после водородного отжига стекла.

Существенного увеличения глубины каналов, до 1.2 мкм, удалось добиться при следующей последовательности этапов изготовления: ионный обмен (1) – поляризация (2) – травление(3). В этом случае допирование ионами серебра натрий-кальциевого стекла способствует полимеризации стекла. Полимеризация сопровождается освобождением носителей заряда, что приводит к формированию более толстой маски в процессе электро-полевого структурирования (рисунок 5, образец S3).

Серебряная островковая плёнка была сформирована на дне всех изготовленных микроканалов (рисунок 5). Плёнка с наибольшей поверхностной плотностью частиц была сформирована в образце S3, при этом для всех образцов,

кроме S3 было характерно уменьшение фактора заполнения при увеличении времени травления, связанное со стравливанием насыщенного серебром слоя стекла. В результате, как и ожидалось, образец S3 продемонстрировал наибольший ГКР сигнал при апробации микроканальных структур монослоем тестового аналита. Коэффициент усиления КР серебряной плёнкой, сформированной на дне микроканала, составил $\sim 10^6$ при её возбуждении на 532 нм.

Необходимо отметить, что разработанная методика изготовления микроканальных структур с островковой плёнкой позволяет мультиплицировать структуры и изготавливать каналы шириной от 10 мкм до 1 мм.

Заключение

1) Установлено, что геометрия электрода, используемого для электрополевого структурирования стекла в сочетании с обратной диффузией, определяет латеральный размер одиночных наностроек серебра и расстояние между наностройками серебра в димере/тримере.

2) Продемонстрировано длинноволновое смещение ППР одиночных наностроек при увеличении их латеральных размеров и появление квадрупольного резонанса. Отмечено, что изменение высоты островка не влияет на спектральное положение ППР.

3) Показано, что при расстоянии между центрами наностроек в димере меньше 1.5 среднего диаметра происходит оптическое взаимодействие островков. Спектральное положение ППР такой системы зависит от расстояния между наностройками.

4) Впервые оценены коэффициенты усиления КР одиночным наностройком $\sim 4 \cdot 10^6$, димером $\sim 8 \cdot 10^6$ и тримером $\sim 3 \cdot 10^8$. Экспериментально установлено, что наибольшее усиление наблюдается при совпадении ППР структуры с частотой собственных колебаний молекул исследуемого вещества. Большее усиление обеспечивают ассиметричные по размерам пары наностроек.

5) Впервые экспериментально и расчетно продемонстрировано, что поверхностную плотность горячих точек и усиление КР серебряной островковой плёнкой, изготовленной методом обратной диффузии, можно оценить по известному значению фактора заполнения. Фактор заполнения островковых плёнок зависит от температуры и длительности водородного отжига ионообменного стекла. Наибольшее усиление $\sim 8 \cdot 10^6$ обеспечивает островковая плёнка на пороге коалесценции.

6) Впервые продемонстрировано повышение усиления КР серебряными островковыми плёнками в 2 раза, при нанесении на них тонкого, 1-3 нм, золотого покрытия в результате формирования наноструктур типа «ядро-оболочка».

7) Установлена последовательность этапов изготовления, которая приводит к формированию микроканальных структур в стекле с серебряной островковой плёнкой на дне каналов: ионный обмен – электро-полевое структурирование – травление – отжиг в водородной атмосфере.

8) Впервые продемонстрировано, что стеклянные микроканальные структуры с серебряными островковыми плёнками на дне каналов обеспечивают усиление КР $\sim 10^6$.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

- 1) Babich E.S. Self-assembled silver nanoparticles in glass microstructured by poling for SERS application/ E.S. Babich [et al.] // *Current Applied Physics*. – 2019. – Vol. 19. – № 10. – P. 1088-1095.
- 2) Babich E.S. Four-step fabrication of SERS-active microfluidic channels / E.S. Babich [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1124. – P. 051020.
- 3) Babich E.S. Self-Assembled Silver–Gold Nanoisland Films on Glass for SERS Applications / E. S. Babich [et al.] // *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. – 2018. – Vol. 12. – № 1. – P. 1700226.
- 4) Babich E.S. Resonant properties of coupled silver hemispheroids / E.S. Babich [et al.] // *Journal of Nanophotonics*. – 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 032503.
- 5) Babich E.S. Raman enhancement by individual silver hemispheroids / E.S. Babich [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 397. – P. 119-124.
- 6) Babich E.S. Near-field mapping of three-particle plasmonic structures / E.S. Babich [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 917. – № 6. – P. 062012.
- 7) Kapralov N. V. Molecular dynamics simulation of metal nanoislands growth / N. V. Kapralov [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 929. – № 1. – P. 012056.
- 8) Babich E.S. Dark-field spectroscopy of plasmon resonance in metal nanoislands: Effect of shape and light polarization / E.S. Babich [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 769. – № 1. – P. 012040.
- 9) Heisler F. Resonant Optical Properties of Single Out-Diffused Silver Nanoislands / F. Heisler [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 47. – P. 26692-26697.

10) Piliugina E.S. Control of surface plasmon resonance in out-diffused silver nanoislands for surface-enhanced Raman scattering / E.S. Piliugina [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 661. – № 1. – P. 012034.

Публикации в других изданиях

1) Гангрская Е.С., Бабич Е.С., Редутто И.В., Изготовление микроканалов, с ГКР-активными серебряными наночастицами с помощью электро-полевого структурирования стекла // XLVII Неделя науки СПбПУ: Материалы научной конференции с международным участием, Лучшие доклады. (Санкт-Петербург, 19-24 ноября 2018 г.). – С.139-142.

2) Гангрская Е.С., Бабич Е.С., Редутто И.В., Журихина В.В., Методика формирования микроканалов, интегрированных с ГКР-активными серебряными наноструктурами // XLVII Неделя науки СПбПУ: Материалы научной конференции с международным участием, Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. (Санкт-Петербург, 19-24 ноября 2018 г.). – С.263-265.

3) Babich E., Béal J., Gangrskaya E., Maurer T., Lipovskii A., Raman scattering enhancement by silver nanoislands in glass microchannels for microfluidics // Proceedings of 10th Anniversary International Conference on Nanomaterials – research and Applications “Nanocon-2018”. (Brno, Czech Republic, 17-19 October 2018). – P.78.

4) Babich E., Brunkov P., Chervinskii S., Kirilenko D., Konyakhin S., Lipovskii A., Schmakov S., Zhurikhina V., The properties of the self-assembled out-diffused silver nanoislands // Proceedings of 10th Anniversary International Conference on Nanomaterials – research and Applications “Nanocon-2018”. (Brno, Czech Republic, 17-19 October 2018). – P.123.

5) Gangrskaya E.S., Babich E.S., Reduto I.V., Lipovskii A.A., Four-step fabrication of SERS-active microfluidic channels // Book of abstracts of 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure. (Saint-Petersburg, Russia, 2-5 April 2018). – P.323-324.

6) Babich E., Polubavkina J., Kryzhanovskaya N., Lipovskii A., Near-field mapping of three-particle plasmonic structures // Book of abstracts 4th International

School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure. (Saint-Petersburg, Russia, 3-6 April 2017). – P.362-363.

7) Babich E., Scherbak S., Redkov A., Polubavkina, J., Kryzhanovskaya N., Lipovskii A., Optical studies of electrically patterned groups of silver nanoparticles // Book of abstracts of 13th International Young Scientist conference Developments in Optics and Communications. (Riga, Latvia, 6-7 April 2017). – P.19-20.

8) Kapralov N., Babich E., Redkov A., Modeling of the metal nanoparticles growth on a glass substrate via molecular dynamic // Book of abstracts of 19th International Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb). (Saint-Petersburg, Russia, 1-3 November 2016). – P.139-140.

9) Бабич Е.С., Щербак С.А., Оптические исследования резонансных характеристик малых групп металлических наночастиц // II Всероссийский научный форум «Наука будущего - наука молодых». (Казань, 20-23 сентября 2016г.). – С.308-310.

10) Lipovskii A., Babich E., Reduto I., Scherbak S., Chervinskii S., Surface enhancement of Raman scattering by individual silver nanoislands // Book of Abstracts of 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16) (Thessaloniki, Greece, 5-8 July 2016). – P.37.

11) Babich E., Redkov A., Kamenskii A., Lipovskii A., Direct observation of Raman enhancement by individual silver nanoparticles // Book of abstracts 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure. (Saint-Petersburg, Russia, 28-30 March 2016). – P.326-327.

12) Babich E., Scherbak S., Heisler F., Chervinskii S., Optical study of metal nanoisland resonant properties: shape and polarization effect // Book of abstracts of 18th International Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb). (Saint-Petersburg, Russia, 26-29 October 2015). – P.367-368.

13) Piliugina E., Scherbak S., Heisler F., Samusev A., Lipovskii A., Plasmonic properties of silver single nanoislands: size and shape effect // Book of abstracts 2nd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure. (Saint-Petersburg, Russia, 6-8 April 2015). – P.164-165.

14) Heisler F., Hasan M., Piliugina E., Chervinskii S., Samusev A., Lipovskii A., Characterization and application of resonant properties of out-diffused silver nanoislands // Book of abstracts of International conference Days on Diffraction. (Saint-Petersburg, Russia, 25-29 May 2015). – P.145-146.

Список цитируемой литературы

1. Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals / A. Agrawal [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118. – № 6. – P. 3121-3207.
2. Enrichi F. Plasmonic enhanced solar cells: Summary of possible strategies and recent results / F. Enrichi, A. Quandt, G.C. Righini // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 2433-2439.
3. Integrated plasmon-enhanced Raman scattering (iPERS) spectroscopy / H. Wang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 14630.
4. Kelestemur S. Raman and Surface-Enhanced Raman Scattering for Biofilm Characterization / S. Kelestemur, E. Avci, M. Culha // *Chemosensors*. – 2018. – Vol. 6. – № 1. – P. 5.
5. Portable and Reliable Surface-Enhanced Raman Scattering Silicon Chip for Signal-On Detection of Trace Trinitrotoluene Explosive in Real Systems / N. Chen [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 89. – № 9. – P. 5072-5078.
6. Fabrication and Characterization of a Highly-Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering Nanosensor for Detecting Glucose in Urine / Y. Lu [et al.] // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8. – № 8. – P. 629.
7. Mosier-Boss P. Review of SERS Substrates for Chemical Sensing / P. Mosier-Boss // *Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 7. – № 6. – P. 142.
8. Tabasi O. Recent advancements in the methodologies applied for the sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensors / O. Tabasi, C. Falamaki // *Analytical Methods*. – 2018. – Vol. 10. – № 32. – P. 3906-3925.
9. SERS Sensors: Recent Developments and a Generalized Classification Scheme Based on the Signal Origin / X. Gu [et al.] // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 11. – № 1. – P. 147-169.
10. Plasmon-sampled surface-enhanced raman excitation spectroscopy on silver immobilized nanorod assemblies and optimization for near infrared ($\lambda_{\text{ex}} = 1064$ nm) studies / N.G. Greeneltch [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – № 6. – P. 2554-2558.
11. Liao P.F. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering / P.F. Liao, A.

- Wokaun // *The Journal of Chemical Physics*. – 1982. – Vol. 76. – № 1. – P. 751-752.
12. Label and label-free based surface-enhanced Raman scattering for pathogen bacteria detection: A review / Y. Liu [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – Vol. 94. – P. 131-140.
 13. Out-diffused silver island films for surface-enhanced Raman scattering protected with TiO₂ films using atomic layer deposition. / S. Chervinskii [et al.] // *Nanoscale research letters*. – 2014. – Vol. 9. – № 1. – P. 398.
 14. In Situ Creation of Surface-Enhanced Raman Scattering Active Au–AuO_x Nanostructures through Electrochemical Process for Pigment Detection / H.-C. Chen [et al.] // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – № 12. – P. 16576-16584.
 15. Superabsorbing Metasurfaces with Hybrid Ag-Au Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Sensing of Drugs and Chemicals / J. Gao [et al.] // *Small Methods*. – 2018. – Vol. 2. – № 7. – P. 1800045.
 16. Stone H.A. ENGINEERING FLOWS IN SMALL DEVICES / H.A. Stone, A.D. Stroock, A. Ajdari // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2004. – Vol. 36. – № 1. – P. 381-411.
 17. Review of Microfluidic Devices for On-Chip Chemical Sensing / T. WATANABE [et al.] // *Electronics and Communications in Japan*. – 2017. – Vol. 100. – № 4. – P. 25-32.
 18. Kant K. Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy and Microfluidics: Towards Ultrasensitive Label-Free Sensing / K. Kant, S. Abalde-Cela // *Biosensors*. – 2018. – Vol. 8. – № 3. – P. 62.
 19. Self-assembled silver nanoislands formed on glass surface via out-diffusion for multiple usages in SERS applications / V. V. Zhurikhina [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – № 1. – P. 1-5.
 20. 2D-patterning of self-assembled silver nanoisland films / S. Chervinskii [et al.] // *Faraday Discussions*. – 2016. – Vol. 186. – P. 107-121.
 21. Li K. Self-Similar Chain of Metal Nanospheres as an Efficient Nanolens / K. Li, M.I. Stockman, D.J. Bergman // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91. –

№ 22. – P. 227402.

22. Photocurrent, space-charge buildup, and field emission in alkali halide crystals / A. Von Hippel [et al.] // *Physical Review*. – 1953. – Vol. 91. – № 3. – P. 568-579.
23. Rothermel D.L. Effect of Stress on Durability of Ion-Exchanged Surfaces / D.L. Rothermel // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1967. – Vol. 50. – № 11. – P. 574-577.

Аспирант _____ **Бабич Е.С.**