Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 1, с. 38 – 44 10 июля

Метаструктуры для гигантского усиления рамановского рассеяния света в ближней ИК-области спектра

В. И. Кукушкин[1)], *В. Е. Кирпичев, Е. Н. Морозова, В. В. Соловьев, Я. В. Федотова, И. В. Кукушкин*

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 28 апреля 2020 г.
После переработки 28 мая 2020 г.
Принята к публикации 28 мая 2020 г.

Исследованы свойства периодических диэлектрических структур, покрытых толстым слоем металла, которые позволяют усиливать сигнал неупругого рассеяния света более чем на восемь порядков при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм. Показано, что гигантское резонансное усиление рамановского сигнала в ближней инфракрасной области спектра, помимо дополнительно усиленного плазменного резонанса, обеспечивается также геометрическим резонансом между размерами диэлектрической структуры и длиной волны лазерного излучения. Изучена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния света от высоты столбиков в периодических диэлектрических структурах, а также зависимость усиления от толщины слоя металлического покрытия. Обнаружены новые резонансные моды, для которых высота диэлектрических столбиков равна 1/4, 1/2 и 3/4 длины волны лазерного излучения. Показано, что в ближней инфракрасной области спектра могут быть достигнуты рекордно большие коэффициенты усиления рамановского рассеяния света, что связано также с высокой добротностью плазменных волн в металлах при этих частотах.

DOI: 10.31857/S1234567820130066

Одной из важнейших задач современной физики твердого тела и микроэлектроники является проблема усиления локального электромагнитного поля вблизи метаповерхностей, представляющих собой сочетание наноструктурированных металлических и диэлектрических резонаторов. Решение этой принципиально важной задачи позволит на порядки повысить чувствительность детекторов электромагнитного излучения. При этом особую актуальность эта задача имеет в далекой инфракрасной (ИК) и терагерцовой области частот, где уровень чувствительности детекторов пока не является достаточно высоким. Следует отметить, что в области частот, отвечающих видимому диапазону электромагнитных волн, имеется хорошо установленный пример колоссального усиления локального поля: SERS-эффект (Surface Enhanced Raman Scattering), который приводит к гигантскому усилению интенсивности рамановского рассеяния света за счет плазмонных эффектов в миллиарды раз. Цель настоящей работы заключается в разработке и исследовании свойств комбинированных плазмон-диэлектрических метаструктур, в которых возможно получать гигантское усиление локального поля в ИК-области частот. При этом измерение коэффициента усиления локального поля в ИК-области спектра будет проводиться с помощью изучения рамановского SERS-эффекта.

Традиционно рамановская спектроскопия с гигантским усилением интенсивности рассеяного света за счет плазмонных эффектов (SERS-эффект) [1–3] применяется на довольно коротких длинах волн лазерного возбуждения (450–750 нм), потому что эффект неупругого рассеяния света тем сильнее, чем короче длина волны лазерного возбуждения. Однако при использовании данного диапазона длин волн обычно возникает проблема, связанная с сильной фоновой люминесценцией, а также проявляется деградация органических молекул из-за сильного поглощения света. Кроме того, с увеличением частоты электромагнитного излучения практически во всех металлах (особенно в золоте) существенно уменьшается параметр добротности плазменных волн (отношение квадрата реальной части диэлектрической проницаемости к ее мнимой части) и, как следствие, значительно растет их затухание [4, 5]. Для решения обозначенных выше проблем можно использовать более длинноволновое ИК лазерное возбуждение, поскольку в этой области длин волн затухание плазменных волн резко снижается [5] и, кроме того, практически исчезают проблемы, связанные с интенсивной люминесценцией и деградацией молекул.

[1)]e-mail: kukush@issp.ac.ru

Необходимо отметить, что простое утверждение про интенсивность рамановского рассеяния, которая пропорциональна четвертой степени частоты возбуждения, является правильным только для случая нерезонансного "объемного" неупругого рассеяния света. Если же говорить о рассеянии с гигантским усилением рамановского сигнала на наноструктурированных металлических SERS-подложках, то ситуация может быть прямо противоположной. Дело в том, что в этом случае более важна зависимость коэффициента усиления от частоты, которая задается квадратом добротности плазменных волн в металле Q^2, определяющейся отношением квадрата действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей диэлектрической проницаемости: $Q = \epsilon_1^2/\epsilon_2$. Хорошо известно [5], что при увеличении длины волны от 500 до 1500 нм добротности плазменных волн в серебре и в золоте меняются на порядки, что компенсирует потери в интенсивности рассеяния, связанные с отмеченной выше биквадратичной частотной зависимостью интенсивности рассеяния света. Таким образом, SERS-усиление в ближней ИК-области частот может быть значительно больше, чем усиление в видимой области спектра. Кроме того, с увеличением длины волны лазерного возбуждения в случае SERS подложек возникает возможность усиливать сигнал на значительно большем расстоянии от подложки, что позволяет исследовать большие по размеру молекулы [6]. Также следует отметить, что для создания SERS-подложек, работающих на длинах волн более 1000 нм, можно использовать не электронную, а фотолитографию, что существенно уменьшает стоимость производства таких структур.

Таким образом, одна из важнейших задач бионанотехнологии заключается в разработке стабильных и дешевых SERS-активных наноструктур, работающих в ближней ИК-области (длина волны 1000–1500 нм) и имеющих максимальное усиление рамановского сигнала [7–9].

В одной из наших предыдущих работ [10, 11] были разработаны и исследованы свойства комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов, предназначенных для получения гигантского усиления сигнала неупругого рассеяния света. В этом случае диэлектрические резонаторы создавались на подложках $\mathrm{Si/SiO_2}$, в которых с помощью электронной литографии и плазменного травления изготавливались периодические структуры (диэлектрические квадратные столбики высотой 10–400 нм) с планарным размером a (и периодом $p = 2a$), 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 толстый слой металла. В работах [11, 12] нами было установлено, что для разных длин волн лазерного возбуждения при разных фиксированных высотах диэлектрических столбиков наблюдаются осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и планарного размера) столбиков. Обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами комбинированного резонатора, и максимальное усиление достигается, когда параметр a равняется половине длины волны излучения лазера.

В настоящей работе для случая лазерного излучения с длиной волны 1064 нм мы исследовали зависимости коэффициента усиления интенсивности рамановского рассеяния света от высоты столбиков в периодических диэлектрических структурах, а также от толщины слоя металлического покрытия. Обнаружены новые резонансные моды, для которых высота диэлектрических столбиков равна $1/4$, $1/2$ и $3/4$ длины волны лазерного излучения. Показано, что в ближней ИК-области спектра могут быть достигнуты рекордно большие коэффициенты усиления рамановского рассеяния света, что связано также с высокой добротностью плазменных волн в металлах при этих частотах.

Исследованные структуры создавались методом, подробно описанным в работах [10–12]: на термически оксидированной кремниевой подложке (размером 5×5 мм с толщиной окисла 1200 нм) были изготовлены активные (с диэлектрическими столбиками) поля размером 2×2 мм. Активные поля содержали квадратные столбики высотой h, размером $a = 500$ нм и периодом $p = 1000$ нм, что отвечало максимальному усилению рамановского сигнала при длине волны лазерного излучения 1064 нм [12]. Высота диэлектрических столбиков h изменялась в разных структурах от 10 до 1000 нм. Вся структура (все активные и неактивные поля) покрывалась толстым металлическим слоем (серебро с толщиной t от 10 до 160 нм) с помощью метода термического напыления. Исследования по пространственному распределению интенсивности рамановского рассеяния на таких структурах проводились с помощью рамановского микроскопа, который позволял получать пространственное разрешение до 1 мкм, однако в качестве оптимального диаметра пятна сфокусированного лазерного луча мы выбрали размер 10 мкм (шаг сканирования при этом также составлял 10 мкм). Рамановский микроскоп, который использовался в настоящей работе, позволял проводить измерения на длине волны 1064 нм, а также (для сравнения) на нескольких других длинах волн лазера: 488, 532, 568 нм. Было установлено, что на площади 2×2 мм, в которой были расположены 2000×2000 столбиков, после высыхания капли водного раствора аналита (тиофенола) с очень малой концентрацией (вплоть до 10^{-8}), наблюдался практически идентичный спектр рамановского рассеяния света. Отметим, что при сканировании большой площади SERS-подложки интенсивности всех линий этого спектра практически не изменялись (с точностью до 10 %).

Обнаружено, что в местах с гладким металлическим покрытием, которые располагались между областями с периодически модулированными структурами, не наблюдалось никакого усиления интенсивности рамановского рассеяния, а вместо этого происходило подавление сигналов люминесценции и неупругого рассеяния света. Напротив, в местах, где присутствовали периодические диэлектрические структуры с толстым металлическим покрытием, наблюдалось гигантское (более 8 порядков) усиление сигнала рамановского рассеяния, причем коэффициент усиления зависел как от высоты диэлектрических столбиков периодической структуры, так и от толщины металлического покрытия. Показано, что наблюдаемое резонансное усиление рамановского сигнала связано с преобразованием электромагнитного излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды, и эффективность такого преобразования определяется соизмеримостью длины волны плазмон-поляритонной моды и высоты диэлектрических столбиков периодической структуры.

При исследовании SERS-эффекта на длине волны лазерного возбуждения 1064 нм мы использовали в качестве аналитов различные органические вещества (4-аминобензентиол, тиофенол и др.) и было установлено, что полученные ответы по усилению рамановского рассеяния практически совпадали для всех использованных веществ. Далее представлены результаты, полученные для тиофенола, поскольку рамановские спектры, измеренные на SERS-подложке и в объеме, содержали много одинаковых линий, спектральные положения которых практически совпадали. Этот факт позволял проводить наиболее прямые сравнения интенсивностей рассеяния и получать надежные результаты по величине гигантского усиления рамановского сигнала. На рисунке 1 показаны рамановские спектры тиофенола (C_6H_6S), измеренные для лазерного фотовозбуждения с длиной волны 1064 нм в случае объемного жидкого тиофенола (концентрация 100 %) и в случае, когда капля раствора тиофенола с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ высыхала на SERS-подложке. Видно, что спектры неупругого рассеяния хорошо соответствуют друг другу, демонстрируя близкие рамановские моды, и при этом уровень сигнала от SERS-подложки был сопоставим с объемным сигналом, несмотря на то, что концентрация аналита отличалась почти на семь порядков. При этом SERS-спектр, показанный на рис. 1, был

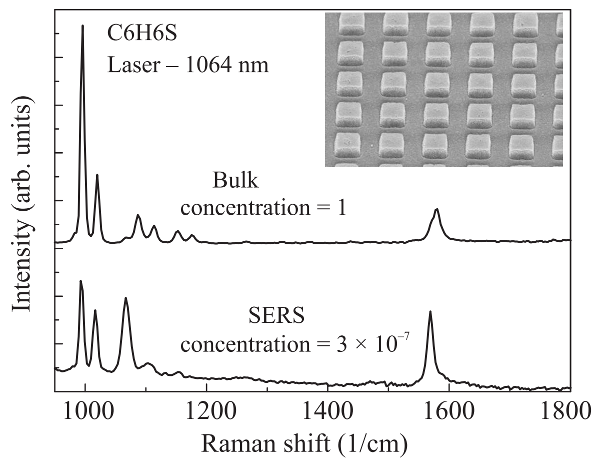

Рис. 1. Рамановские спектры тиофенола (C_6H_6S), измеренные для лазерного фотовозбуждения с длиной волны 1064 нм в случае объемного жидкого тиофенола (концентрация 100 %) и в случае, когда капля раствора тиофенола с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ высыхала на SERS-подложке. На вставке представлена фотография одной из исследованных SERS-структур, полученная на электронном микроскопе, в которой геометрические параметры отвечали значениям: $a = 500$ нм, $p = 1000$ нм, $h = 200$ нм, $t = 80$ нм

получен с SERS-подложки, которая не была полностью оптимизирована по параметрам структуры h и t. Для нахождения максимума SERS-усиления мы производили перебор по следующим параметрам: (а) высота диэлектрических столбиков h; (б) толщина серебряной пленки t.

На вставке к рис. 1 показана фотография одной из SERS-структур с диэлектрическими столбиками (полученная на электронном микроскопе), которая была покрыта толстым слоем серебра. В этой структуре геометрические параметры отвечали значениям: $a = 500$ нм, $p = 1000$ нм, $h = 200$ нм, $t = 80$ нм.

В наших прошлых исследованиях [10–12] было показано, что максимальное усиление рамановского сигнала в таких периодических SERS-структурах достигается в условиях, когда период структуры равен длине волны лазерного возбуждения. В случае лазерного возбуждения с длиной волны 1064 нм при величинах параметров $a = 500$ нм, $p = 1000$ нм, $h =$

$= 200$ нм, $t = 80$ нм нам удавалось достигать рекордных значений коэффициента усиления интенсивности рамановского сигнала вплоть до $2 \cdot 10^8$ [12]. На рисунке 2 показано, как изменяются спектры неупру-

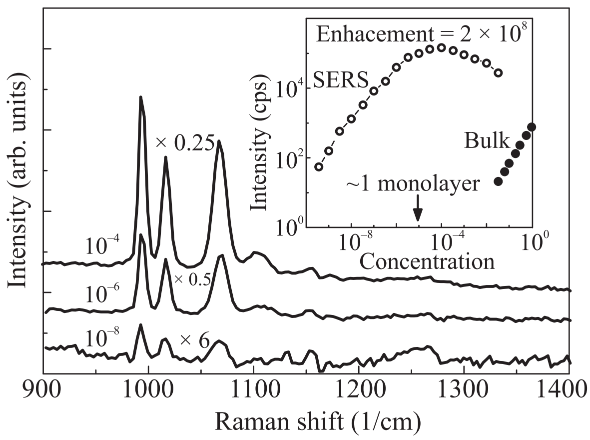

Рис. 2. Рамановские SERS-спектры тиофенола (C_6H_6S), измеренные для лазерного фотовозбуждения с длиной волны 1064 нм для трех концентраций 10^{-4}, 10^{-6} и 10^{-8}. На вставке представлена зависимость интенсивности SERS-сигнала от концентрации тиофенола. Темными символами также показана измеренная зависимость (линейная) рамановского сигнала от концентрации в случае объемного тиофенола

гого рассеяния света, измеренные на SERS-подложке с указанными выше геометрическими параметрами при вариации концентрации раствора тиофенола от 10^{-4} до 10^{-8}. Из этого рисунка видно, что даже при самых малых концентрациях в рамановском спектре отчетливо наблюдаются три основные линии рассеяния света, причем соотношение сигнал/шум остается приемлемым вплоть до концентраций 10^{-8}. Увеличение времени накопления позволяет записывать SERS-сигнал вплоть до концентраций $3 \cdot 10^{-10}$.

Из вставки к рис. 2 следует, что, используя SERS-подложку, удается измерять рамановский сигнал от тиофенола с концентрацией вплоть до 10^{-9} и ниже. Этот факт однозначно свидетельствует о гигантской величине коэффициента усиления рамановского сигнала на исследованных SERS-подложках, которая при накачке 1064 нм заметно превышала 100 миллионов раз. Заметим, что дальнейшая оптимизация металлического покрытия из комбинации металлических слоев разной толщины позволила увеличить SERS-усиление еще на порядок и получить усиление вплоть до $2 \cdot 10^9$. Результаты этих исследований будут опубликованы отдельно.

Наблюдаемый при лазерном возбуждении с длиной волны 1064 нм колоссальный коэффициент SERS-усиления, превышающий значение $2 \cdot 10^8$, является довольно неожиданным результатом и требует объяснения. Как уже отмечалось в начале статьи, коэффициент SERS-усиления определяется квадратом добротности металлической пленки $Q = \epsilon_1^2/\epsilon_2$. Оба значения диэлектрической проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 существенно зависят от частоты [5]. Например, для золота при длине волны лазера 532 нм $\epsilon_1 = -4.68$, $\epsilon_2 = 2.42$, поэтому добротность золотой пленки при 532 нм будет около 9.0. В то же время, при длине волны лазера 1064 нм для золота $\epsilon_1 = -48.4$, $\epsilon_2 = 3.60$, что обеспечивает добротность золотой пленки при 1064 нм величиной 650, что в 72 раза больше, чем при длине волны 532 нм. Поскольку SERS-усиление пропорционально квадрату добротности, то для золота следует ожидать увеличения коэффициента SERS-усиления при переходе от длины волны 532 нм к 1064 нм почти на 4 порядка. Аналогичное рассмотрение зависимостей параметров компонент диэлектрической проницаемости для серебра показывает, что в этом случае следует ожидать увеличения коэффициента SERS-усиления при переходе от длины волны 532 к 1064 нм более, чем на 2 порядка.

Представленные выше зависимости интенсивности рамановского SERS-сигнала от концентрации тиофенола, из которых следовал рекордно высокий коэффициент SERS-усиления ($2 \cdot 10^8$), были получены при фиксированной высоте диэлектрических столбиков $h = 200$ нм. В работе [12] было установлено, что эта высота столбиков близка к оптимальной, однако тогда не была изучена зависимость SERS-усиления от высоты столбиков h. Следует отметить, что подробных измерений зависимости SERS-усиления от высоты столбиков в метаструктурах, необходимых для определения оптимальных параметров структуры, не были сделаны ни в одной из работ. Вместо этого, обычно при изготовлении метаструктур их параметры (период, высота столбиков и толщина металлического покрытия) выбирались на основе теоретических вычислений. Однако, как следует из нашего эксперимента, в реальности геометрические параметры структур, при которых наблюдается максимальное усиление SERS-эффекта, совершенно не соответствует вычислениям. Например, в работах [13, 14], где похожая структура использовалась для исследования SERS-эффекта в случае лазерного излучения с длиной волны 488 и 514 нм соотвественно, оптимальная высота столбиков была выбрана из теоретических вычислений и составляла 70 нм (порядка $\lambda/7$) [13] и 50 нм (порядка $\lambda/10$) [14]. Как будет показано ниже, эти "теоретические" значения высоты столбиков совершенно не отвечают оптимальной величине h. Для определения оптимального значения параметра h и для изучения механизма дополнительного SERS-усиления, связанного с образованием стоячих плазмон-поляритонных волн в столбиках, мы исследовали набор из 16 SERS-подложек, отличающихся лишь высотой столбиков, которая менялась от 10 до 1000 нм. Все 16 подложек были покрыты одинаковым слоем серебра с толщиной $t = 80$ нм. На рисунке 3 представлена зависимость интенсивности рамановского рассеяния, измеренная в одинаковых условиях (при одинаковых концентрациях аналита и одинаковой мощности лазера) на всех 16 SERS-подложках. Из этой зависимости видно, что реализуются, по крайней мере, три геометрических резонанса, связанных с образованием стоячих плазмон-поляритонных волн в этих структурах. Первый (основной) геометрический резонанс проявляется при $h = 250$ нм, второй – при $h = 500$ нм, третий – при $h = 800$ нм. Эти три резонанса отвечают отношениям высоты к длине волны лазерного излучения как: $1/4$, $1/2$ и $3/4$. Следует заметить, что такой набор резонансов является довольно необычным. Стандартное условие на образование стоячих волн подразумевает соотношение между размером L и длиной волны λ:

$$L = \lambda \cdot (N + 1/2), \quad \text{где} \quad N = 0, 1, 2, \ldots$$

Вместе с тем, в работе [15] было показано, что это стандартное соотношение выполняется лишь в случае симметричных граничных условий. В этой же работе было показано также, что в асимметричных условиях, когда один конец полоски закорочен металлом, а второй – не закорочен и является свободным, то резонансное условие меняется:

$$L = \lambda \cdot (N + 1/2)/2, \quad \text{где} \quad N = 0, 1, 2, \ldots$$

Этот факт связан с тем, что на свободном конце полоски нет условия зануления амплитуды поля, и, значит, резонанс отвечает старому условию, но с удвоенной длиной полоски. Поскольку в нашем случае с диэлектрическими столбиками, покрытыми металлом с одной стороны, реализуется именно случай с асимметричными граничными условиями, то следует ожидать, что геометрические резонансы будут наблюдаться при отношениях высоты к длине волны лазерного излучения: $1/4$, $3/4, \ldots$ Именно такие резонансы и наблюдаются в эксперименте в качестве основных (см. рис. 3). Проявление дополнительного резонанса при $h/\lambda = 1/2$, очевидно, отвечает стоячей волне, которая образуется на гранях столбиков, и при этом резонанс устанавливается между

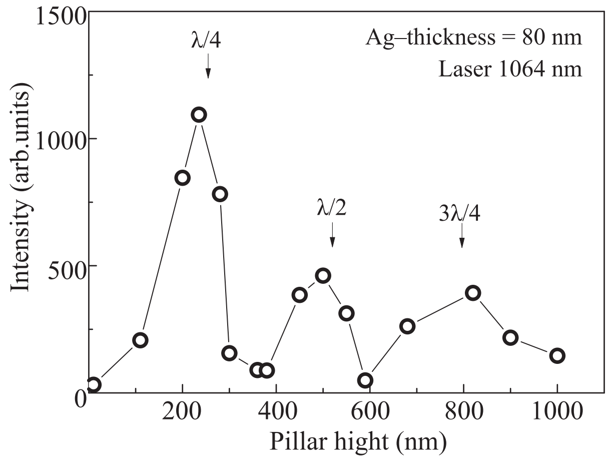

Рис. 3. Зависимость интенсивности рамановского рассеяния от высоты диэлектрических столбиков, измеренная на серии из 16 SERS-структур с фиксированными параметрами $a = 500$ нм, $p = 1000$ нм, $t = 80$ нм. В структурах менялся лишь параметр h от 10 до 1000 нм. Все измерения проводились при одинаковых концентрациях аналита и одинаковой мощности лазера

двумя металлическими поверхностями, находящимися на верхней и нижней части столбиков. Этот случай отвечает симметричным граничным условиям, и поэтому соотношение $h/\lambda = 1/2$ является естественным результатом.

Несмотря на то, что использованная в нашей работе геометрия резонаторов является простой и традиционной, результаты по зависимости от высоты столбиков представляются интересными и неожиданными. Например, в аналогичных серебряных структурах, сделанных под длину волны лазерного излучения 532 нм (с периодом около 500 нм), зависимость SERS-усиления от высоты содержала лишь один максимум на высоте 130 нм (около $\lambda/4$) и не содержала дополнительного усиления при 260 нм ($\lambda/2$). Этот факт означает, что в зависимости от длины волны лазерного излучения эффективность различных механизмов усиления электромагнитного поля оказывается разной. Как уже отмечалось, существуют два вклада в усиление SERS-эффекта, один из которых связан с локализованными поверхностными плазмон-поляритонными модами, а второй вклад определяется распространяющимися плазмон-поляритонными модами. При этом первый механизм можно связать с резонансом при $h = \lambda/4$, а второй механизм отвечает за резонанс при $h = \lambda/2$. Из полученных результатов следует, что по мере увеличения длины волны лазерного излучения все большее значение начинают играть распространяющиеся плазмон-поляритонные моды. К аналогичному выводу можно прийти, если сравнить две зависимости SERS-усиления от высоты столбиков, которые были измерены для одинаковых метаструктур, сделанных под длину волны лазерного излучения 1064 нм, но покрытых разными металлами. В случае серебряного покрытия в этой зависимости наблюдаются максимумы усиления как при $h = \lambda/4$, так и при $h = \lambda/2$, а в случае золотого покрытия наблюдается только один максимум при $h = \lambda/4$. Этот результат связан с тем, что при длине волны 1064 нм добротность плазменных волн в золоте значительно меньше, чем в серебре, и поэтому в случае структур, покрытых золотом, вклад распространяющихся плазмон-поляритонных мод подавлен, по сравнению с локализованными модами.

Дополнительно мы исследовали влияние толщины металлического покрытия t на величину SERS-усиления в случае SERS-подложки, в которой параметры диэлектрической структуры a, p и h оптимизированы и отвечают максимальному усилению. С этой целью были созданы две SERS-подложки, в которых параметры a и p были равны 500 и 1000 нм соответственно, а высота h в одной из структур была 250 и 500 нм – в другой структуре. В структуре первого типа можно было изучить свойства моды, для которой $h/\lambda = 1/4$, а вторая структура позволяла исследовать свойства моды $h/\lambda = 1/2$. Отметим, что при вариации толщины серебряного покрытия от 10 до 1000 нм, оказалось возможным полностью удалить серебряный слой, вернуться к исходной диэлектрической структуре и затем напылить свежий слой серебра другой толщины.

На рисунке 4 представлены зависимости интенсивности рамановского рассеяния от толщины серебряного покрытия, измеренные в одинаковых условиях (при одинаковых концентрациях аналита и одинаковой мощности лазера) на этих двух SERS-подложках. Видно, что по мере увеличения толщины серебра коэффициент SERS-усиления значительно растет и достигает максимального значения $t = 80$ нм. Этот рост, несомненно, связан с улучшением добротности плазменных волн в металлическом слое, поскольку совершенство (однородность) металлической пленки улучшается.

Падение эффективности SERS-эффекта при $t > 80$ нм представляется неожиданным, поскольку такой же результат (с максимумом при толщине около 80 нм) наблюдался в наших экспериментах не только в случае серебряного покрытия, но и в случае, когда структура покрывалась слоем золота. Учитывая, что морфология поверхности пленок золота и серебра совершенно разная, можно заключить, что причина па

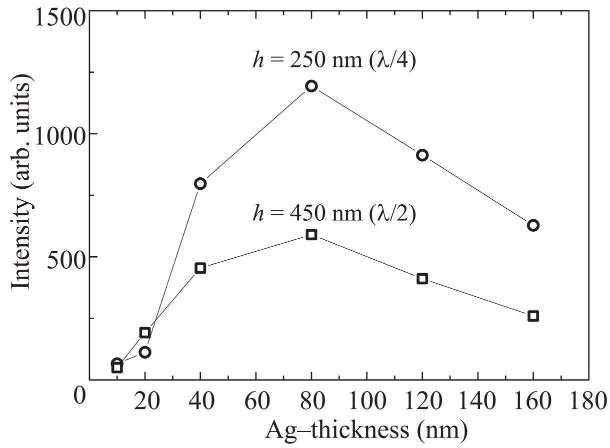

Рис. 4. Зависимость интенсивности рамановского рассеяния от толщины серебряного покрытия, измеренная в двух SERS-структурах с фиксированными параметрами $a = 500$ нм, $p = 1000$ нм, $h = 250$ нм (структура 1) и $h = 500$ нм (структура 2). В структурах менялся лишь параметр t от 10 до 160 нм. Все измерения проводились при одинаковых концентрациях аналита и одинаковой мощности лазера

дения эффективности усиления SERS-эффекта при толщине металлической пленки более 80 нм не связана с изменением шероховатости поверхности. Отметим, что зависимости коэффициента SERS-усиления с максимумом при $t = 80$ нм наблюдаются для обеих резонансных мод (как при $h/\lambda = 1/4$, так и при $h/\lambda = 1/2$).

Следует подчеркнуть, что полученные нами результаты важны не только (и не столько) для SERS-эффекта, но и для решения проблемы, связанной с повышением чувствительности приемников, работающих в далекой ИК области частот, вплоть до ТГц, где уровень чувствительности детекторов пока не является достаточно высоким. Важно, что пока по мере продвижения в область меньших частот от 564 ТГц (длина волны 532 нм) до 282 ТГц (длина волны 1064 нм) коэффициент усиления локального поля не падает, а даже растет в несколько раз. Этот эффект в первую очередь связан с тем, что в этой области частот при уменьшении частоты увеличивается добротность плазменных волн в металле и растет длина пробега распространяющихся плазмон-поляритонных мод. Однако очевидно, что такое поведение не может быть постоянным и, начиная с некоторых частот, эффект усиления будет уменьшаться. Детальное изучение частотной зависимости усиления локального поля на подобных метаструктурах в интервале от ближнего ИК- до дальнего ИК-излучения представляет собой важную нерешенную задачу.

Таким образом, в настоящей работе были исследованы свойства периодических диэлектрических структур, покрытых толстым слоем металла, которые позволяют усиливать сигнал неупругого рассеяния света более, чем на восемь порядков при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм. Показано, что гигантское резонансное усиление рамановского сигнала в ближней ИК-области спектра, помимо дополнительно усиленного плазменного резонанса, обеспечивается также геометрическим резонансом между размерами диэлектрической структуры и длиной волны лазерного излучения. Изучена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния света от высоты столбиков в периодических диэлектрических структурах, а также зависимость усиления от толщины слоя металлического покрытия. Обнаружены новые резонансные моды, для которых высота диэлектрических столбиков равна $1/4$, $1/2$ и $3/4$ длины волны лазерного излучения. Показано, что в ближней ИК-области спектра могут быть достигнуты рекордно большие коэффициенты усиления рамановского рассеяния света, что связано также с высокой добротностью плазменных волн в металлах при этих частотах.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ-19-72-30003).

1. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. **26**(2), 163 (1974).
2. R. B. M. Schasfoort and A. J. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, Royal Society of Chemistry, London, UK (2008).
3. J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer, Berlin, Germany (2006).
4. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, Nature **424**, 824 (2003).
5. P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
6. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **98**, 72 (2013).
7. M. G. Blaber and G. C. Schatz, Chem. Commun. **47**, 3769 (2011).
8. N. G. Greeneltch, M. G. Blaber, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. C **117**, 2554 (2013).
9. A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B **109**, 11279 (2005).
10. В. И. Кукушкин, Я. В. Гришина, С. В. Егоров, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **103**, 508 (2016).
11. В. И. Кукушкин, Я. В. Гришина, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **105**, 637 (2017).
12. Ya. V. Fedotova, V. I. Kukushkin, V. V. Solov'ev, and I. V. Kukushkin, Opt. Express **27**, 32578 (2019).
13. H. Schneidewind, K. Weber, M. Zeisberger, U. Hubner, A. Dellith, D. Cialla-May, R. Mattheis, and J. Popp, Nanotechnology **25**, 445203 (2014).
14. U. Hubner, K. Weber, D. Cialla, H. Schneidewind, M. Zeisberger, H. Meyer, and J. Popp, Microelectronic Engineering **88**, 1761 (2011).
15. В. М. Муравьев, А. А.Фортунатов, А. А. Дремин, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **92**, 513 (2010).