

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ - ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МЕХАНИКИ
И ОПТИКИ»
(Университет ИТМО)

УДК № 535.131

№ госрегистрации 116012010147

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Проректор университета

по научной работе

д.т.н., профессор



В.О. Никифоров

2016

ОТЧЁТ

О ПРОВЕДЕНИИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники

по теме:

НАНОАНТЕННЫ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ БИООБЪЕКТОВ: РАЗРАБОТКА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ
(промежуточный)

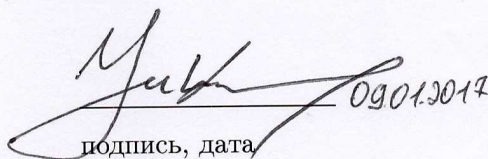
Этап 2

ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития
научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы"

Соглашение о предоставлении субсидии от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018

Руководитель проекта,

г.н.с., к.ф.- м.н.

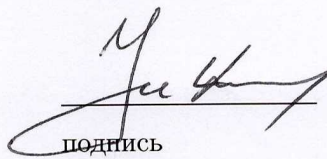

подпись, дата

Кившар Ю.С.

г. Санкт-Петербург 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

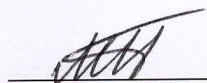
Руководитель про-
екта,
г.н.с., к.ф.- м.н.


09.01.2017
подпись

Кившар Ю. С
(введение, заключе-
ние, разделы 1-4)

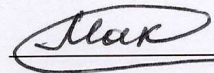
Исполнители:

научный сотру-
дник


09.01.2017
подпись

Петров М.И.
(раздел 1,4, Прило-
жение А)

научный сотру-
дник


09.01.2017
подпись

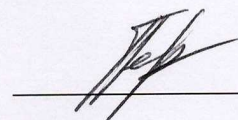
Макаров С.В.
(раздел 3)

научный сотру-
дник


09.01.2017
подпись

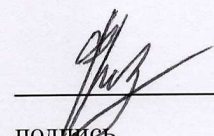
Иорш И.В.
(раздел 2)

инженер-
исследователь


09.01.2017
подпись

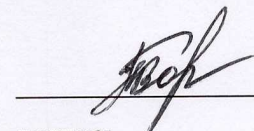
Пермяков Д.В.
(раздел 2-3)

лаборант


09.01.2017
подпись

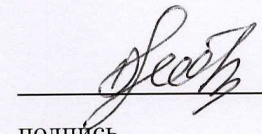
Фризюк К.С.
(раздел 2)

инженер-
исследователь


09.01.2017
подпись

Войтова Т.А.
(раздел 1)

Нормоконтролер


09.01.2017
подпись

Безzubик В.В.

Иностранный партнер:
Высшая техническая школа Цюриха

РЕФЕРАТ

Отчёт, 40 стр., 4 раздела, 14 рисунков, 1 приложение, 38 источников.

ОПТИКА, БИОФОТОНИКА, ПЛАЗМОНИКА, НАНОАНТЕННЫ, ДИЭЛЕКТРИК, ПОЛУПРОВОДНИК, ДИАГРАММА НАПРАВЛЕННОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТ НАПРАВЛЕННОСТИ.

В соответствии с планом-графиком исполнения обязательств по проекту от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018 по теме: «Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники», настоящий отчет содержит итоги работ по второму этапу выполнения проекта.

На 2 этапе работ по проекту “Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники”, выполняемой в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы” по проекту от 30.11.2015 г. 14.584.21.0018, заключенному между министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования “Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики” были разработаны образцы, нанодимеров на основе наночастиц кремния и титаната бария, а также титаната бария и золота, с размерами: Si-BaTiO₃ – 380/440 нм, Au-BaTiO₃ 200/240 нм. В таких нанодимерах резонансные магнитные и электрические мода наночастицы BaTiO₃ спектрально и пространственно перекрываются с модами наночастиц Si и Au, что приводит к эффективному их управлению оптическим откликом.

С помощью спектроскопии темного поля были изучены спектры рассеяния как отдельных наночастиц кремния и титана бария, так и димеров на их основе. Показано, что на слоистой подложке SiO₂/Si модовый состав сохраняет свою структуру. Также было установлено, что в спектральном отклике нанодимеров проявляется взаимодействие мод отдельных наночастиц, что приводит к усилениям рассеяния на резонансах.

Были проведены измерения интенсивности генерации нелинейного сигнала из кремниевых наночастиц, полученных методом лазерной абляции. Показано, что такие частицы имеют поликристаллическую структуру, что слабо сказывается на их линейных оптических свойствах, однако дает огромный вклад в нелинейный оптический отклик. На основании методом теоретического моделирования удалось установить, что основной вклад в нелинейный отклик вносят поверхностные эффекты, возникающие на границе зерен микрокристаллитов. Была измерена эффективность генерации второй гармоники с подобных наночастиц, которая составила около 1.5×10^{-6} , что является весьма высоким значением. С помощью теоретических методов исследований было показано, что на интенсивность генерации сигнала второй гармоники значительное влияние оказывает модовый состав созданных наночастиц кремния.

Результаты, полученные на данном этапе позволяют использовать разработанные наноструктуры для эффективного применения в биофотонных приложениях. Разработанные наноструктуры будут использованы на следующем этапе реализации проекта и позволят опреде-

лить оптимальные режимы для визуализации и детектирования биообъектов.

Результаты проведенных на 2 этапе совместных российско-швейцарских исследований были доложены на международной конференции, а также опубликованы в 2 научных работах, входящих в список Web of Science и Scopus.

Объекты исследования. Объектами исследования в данном проекте являются диэлектрические и гибридные наноантенны. Диэлектрические наноантенны представляют собой систему наноразмерных диэлектрических объектов искусственного происхождения, свойства которой определяются не только размером структурных элементов, но и их взаимным расположением в пространстве. Гибридные наноантенны представляют собой наноструктуры, состоящие из диэлектрических и металлических наноразмерных объектов.

Методология проведения исследований. Теоретический анализ наноструктур выполнялся путем сочетания современных аналитических и численных методов. Аналитическое описание взаимодействия системы кремниевых наночастиц было проведено с помощью программного пакета Matlab, используя метод системы связанных дипольных уравнений. Преимуществом этого метода является наиболее полное описание ближнепольного взаимодействия системы наночастиц обладающих электрическим и магнитным откликом.

Для численного расчета сложных задач дифракции электромагнитных волн мы использовали коммерческий программный продукт Comsol Multiphysics. Для проведения численных расчетов мы использовали методы конечных разностей во временной области, конечных элементов, вычисления собственных мод. Численное моделирование проводилось на уникальных в России кластере для параллельных вычислений и суперкомпьютере с графическим ускорителем nVidia (BladeCenter 4,5,6 Supercomputer SMN11+MBC-15000BM). Эти программные пакеты и методы зарекомендовали себя на мировом уровне как эффективные средства моделирования планарных и объемных структур, в том числе сложных метаматериалов. Они позволили нам точно рассчитывать характеристики исследуемых объектов.

В ходе выполненных исследований нами были использован центр коллективного пользования "Научно-образовательный центр по направлению "Нанотехнологии" для работ по созданию нанодимеров, представленных в разделе 1 данного отчета. Кроме того, для исследования оптических свойств полученных наночастиц были использованы уникальные научные установки, которыми располагает научно-исследовательский центр, в частности Система ввода-вывода излучения с тремя независимыми оптическими каналами и вспомогательными оптико-механическими элементами для стыковки сканирующего зондового микроскопа с микроспектрометром. Подобная система была использована в рамках выполнения работ по исследованию рассеяния создаваемых наноантенн, что отражено в разделах 1-3 данного отчета. Также была использована уникальная научная установка иностранного партнера, позволяющая проводить спектроскопию нелинейного излучения, а также обеспечивать визуализацию наноструктур и биологических объектов (см. Приложение А).

Основные характеристики созданной научной продукции.

Теоретическая модель, описывающая спектр рамановского рассеяния из наноструктур, сформулированная в терминах фактора Парселла, что упрощает анализ рамановского сигнала.

ла и объясняет заметное усиление рамановского сигнала вблизи резонанса старших гармоник, таких как квадрупольные. Эффект Парселла делает рамановское рассеяния более чувствительным к модовому составу наночастиц, нежели упругое рассеяния, что может быть использована как для спектроскопии темных мод нанорезонаторов, так и для работы наноантенн для детектирования биообъектов за счет изменения интенсивности рамановского сигнала. Данные результаты подтверждены как аналитическими расчетами, так и результатами численного моделирования в среде Comsol Multiphysics.

Была разработана численная модель, позволяющая моделировать процесс некогерентного рассеяния в наноструктурах. Метод расчета основывается на использовании среды моделирования Comsol Multiphysics и позволяет исследовать некогерентное рассеяния или излучение света в наноструктурах произвольной геометрии. Этот метод расчета был апробирован при анализе рамановского рассеяния и дал хорошее согласие аналитическими результатами в случае рассеяния на сферической кремниевой наночастице.

Была разработана численная модель, позволяющая определять и исследовать линейные и нелинейные оптические свойства наноантенн, на основе диэлектрических или гибридных наноструктур. Данная модель основана на численном методе моделирования с помощью коммерческого пакета Comsol Multiphysics. Использование этой модели позволило установить, в частности, что генерация второй гармоники из нелинейных наночастиц титаната бария (BaTiO_3) может быть усилена за счет резонансов наночастиц и усиления эффекта Парселла на резонансе второй гармоники. Кроме того, анализ оптических свойств наноантенн на основе димеров наночастиц титаната бария - кремний ($\text{BaTiO}_3\text{-Si}$) показал возможность управления рассеянием и генерацией второй гармоники из нелинейной наночастицы с помощью кремниевой наночастицы.

Рекомендации по внедрению. Для внедрения результатов проекта рекомендуется выполнить следующий перечень дополнительных исследований:

Применение полученных теоретических моделей для разработки наноантенн оптимальных для применения в биофотонике и для детектирования биообъектов;

Проведение дополнительных патентных исследований в области наноантенн;

Построение модели взаимодействия существующих коммерческих флуоресцентных беклов с диэлектрическими и гибридными наноантеннами на основе фундаментальных моделей разработанных на данном этапе;

Выполнение этих исследований предполагается провести на следующем этапе работ по данному проекту.

Область применения полученных результатов. Результаты данного этапа и проекта в целом смогут найти применение в следующих областях: биофотоника, биология, биохимические технологии, нанофотоника.

Экономическая эффективность и значимость проекта. Данный научный проект обладает высокой значимостью благодаря перспективности применения новых фотонных систем для применения в области биофотоники и для детектирования биохимических объектов. Новое поколение нанофотонных устройств, разрабатываемое в данном проекте, использует диэлектрические и гибридные наноструктуры, что является абсолютно новым для рассматриваемой

области применений. Стоит отметить, что экономическая эффективность определяется гигантским объемом рынка продукции для детектирования биообъектов. По данным Frost&Sullivan общемировой объем рынка составляет около 15 млрд. долларов. По тем же оценкам российский рынок уже сегодня растет на 10% ежегодно, и к 2018 году его объем превысит 1 млрд. долларов. Появление на рынке новой технологии и систем детектирования биохимических объектов, а также новой методики визуализации биообъектов, на основе высокоэффективных оптических наносистем позволяет рассчитывать возможность успешного внедрения предлагаемой методики на рынок.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ	8
ВВЕДЕНИЕ	9
1 Разработка и создание образцов диэлектрических наноструктур для улучшения разрешающей способности оптической визуализации биообъектов	12
1.1 Получение наночастиц кремния.....	12
1.2 Разработка документации и создание нанодимеров	13
1.3 Выводы.....	14
2 Экспериментальное исследование линейных оптических свойств созданных диэлектрических наноструктур	17
2.1 Измерение спектральных характеристик наночастиц с помощью методов темнопольной микроскопии	17
2.2 Измерение спектральных характеристик нанодимеров с помощью методов темнопольной микроскопии	18
2.3 Рамановская спектроскопия мод диэлектрических и гибридных наночастиц	19
2.4 Выводы.....	24
3 Экспериментальное исследование нелинейных оптических свойств созданных диэлектрических наноструктур	26
3.1 Экспериментальное и теоретическое исследование генерации второй гармоники из диэлектрических наноструктур	26
3.2 Выводы.....	30
4 Подготовка и публикация научных статей	31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	32
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	34
ПРИЛОЖЕНИЕ А. РАБОТЫ, ПРОВЕДЕННЫЕ ИНОСТРАННЫМ ПАРТНЕРОМ	37
А.1 Экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических свойств гибридных наноструктур.....	37
А.2. Экспериментальное исследование визуализации биообъектов с помощью разработанных гибридных наноструктур.....	38
А.3 Подготовка и публикация научных статей.	39
А.4 Заключение	39

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

Микроволновый диапазон частот – от 300 Мц до 300 ц;

Наночастица – изолированный твёрдофазный объект, имеющий отчётливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трех измерениях составляют от 1 до 100 нм;

Нанометр (нм, nm) – единица измерения длины в метрической системе, равная одной миллиардной части метра (т. е. 10^{-9} метра);

Наноатенна – устройство, которое способно эффективно преобразовывать падающее на нее оптическое излучение в сильно локализованное ближнее поле, а так же в волноводные моды плазмонных нанопроводов;

Нанопотоника – раздел фотоники, изучающий физические процессы, возникающие при взаимодействии фотонов с нанометровыми объектами;

Олигомер – симметрично упорядоченный массив конечного числа наночастиц;

Оптический диапазон частот (видимый) – электромагнитные волны, воспринимаемые человеческим глазом. Находится между ультрафиолетовым и инфракрасным излучением в диапазоне 380 - 780 нм или $3,94 \cdot 10^{14} - 7,49 \cdot 10^{14}$ Гц.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий проект ставит перед собой задачу решения следующих научных задач:

- 1) отойти от использования сильно диссипативных металлических (плазмонных) наноантенн и использовать новое направление в нанофотонике под названием «диэлектрическая нанофотоника»;
- 2) спроектировать диэлектрические и гибридные наноантенны для использования их в системах визуализации биологических систем со сверхразрешением (меньшим дифракционного предела) и в сверхчувствительных датчиках одиночных молекул;
- 3) использовать магнитный отклик диэлектрических наноструктур для достижения управления возбуждением и флуоресцентным детектированием одиночных молекул в биологических системах.

Проект направлен на применение новых подходов диэлектрической нанофотоники в области биофотоники, в частности, в области визуализации и детектирования биообъектов. В области визуализации биообъектов предполагается использовать наноантенные свойства диэлектрических наноструктур. Основой визуализации биообъектов являются флуоресцентные белки, которые могут быть генетически закодированы в различные части организма, или избирательно прикрепляться к биотканям. Основным рабочим диапазоном флуоресцентных белков является область видимого света 500-650 нм. Однако, несмотря на бурное развитие этой области науки, существует ряд фундаментальных ограничений для наблюдений единичных биообъектов на микро- и нано-уровне. Одним из таких ограничений является сильное рассеяние света видимого диапазона в биологических тканях, что снижает как допустимую толщину исследуемой ткани, так и разрешающую способность микроскопии. Однако известно, что биологические ткани имеют «окно» в инфракрасном (ИК) и ближнем ИК диапазоне, в котором потери на рассеяние оказываются минимальны. Это позволяет преодолеть проблему сильного рассеяния используя нелинейные наночастицы на основе BaTiO_3 и LiNbO_3 , позволяющие локально преобразовать свет («накачку») из ИК диапазона в видимый свет за счет эффекта генерации второй гармоники. Тем самым, удастся преодолеть проблему ослабления возбуждающего пучка в биотканях. Однако, эффективность нелинейной конверсии оказывается достаточно низкой из-за малого сечения поглощения нелинейных наночастиц. Одной из целей этого проекта является использование диэлектрических и гибридных наноструктур в качестве наноантенн для усиления генерации сигнала от нелинейных наночастиц. В заявляемом проекте предполагается, что наличие двух резонансов у диэлектрических наночастиц - магнитного и электрического - позволит использовать их как для резонансного усиления накачки, так и для усиления генерации нелинейного отклика, настраивая магнитный и электрический резонанс на частоту накачки и второй гармоники соответственно. Кроме того, в ходе проекта предполагается изучить возмож-

ность применения гибридных - металл-диэлектрических наноантенн - для усиления генерации нелинейного сигнала. Наличие двух плазмонных резонансов в таких системах возможно за счет металл- диэлектрической природы наноантенн, что активно используется для усиления флуоресцентного сигнала, сигнала комбинационного рассеяния и ИК-поглощения, а также даже для усиления нелинейных свойств. Кроме того, уже разрабатывается новое поколение флуоресцентных белков, работающих в ИК диапазоне. Однако на сегодняшний день их квантовая эффективность весьма мала. Тем не менее, квантовый выход таких материалов может быть значительно увеличена с помощью наноантенн на основе кремния.

Разработанные на первом этапе теоретические модели были использованы на втором этапе выполнения проекта для создания прототипов наноантенн. Второй этап работ по проекту посвящен созданию и экспериментальному исследованию наноантенн на основе диэлектрических и металлических наночастиц. В соответствие с планом работ и техническим заданием, целями данного этапа являлись:

- разработка и создание образцов диэлектрических наноструктур для улучшения разрешающей способности оптической визуализации биообъектов;
- экспериментальное исследование линейных оптических свойств созданных диэлектрических наноструктур;
- экспериментальное исследование нелинейных оптических свойств созданных диэлектрических наноструктур;
- подготовка и публикация научных статей.

Кроме того, по ходу выполнения работ по проекту иностранным партнером были поставлены цели создания и экспериментального исследования наноантенн на основе гибридных наноструктур, состоящих из диэлектрических и металлических наночастиц. В частности, были выполнены следующие задачи:

- экспериментальное исследование линейных и нелинейных оптических свойств созданных гибридных наноструктур;
- экспериментальное исследование визуализации биообъектов с помощью разработанных гибридных наноструктур;
- подготовка и публикация научных статей.

В качестве диэлектрических компонент наноантенн были использованы наночастицы BaTiO_3 и Si , а в качестве металлических компонент гибридных наноантенн - золотые наночастицы. Диэлектрические димерные наноантенны были созданы с помощью методов наноманипуляции в системе сканирующего электронного микроскопа. Гибридные наночастицы были созданы с помощью метода самоорганизации с использованием литографического шаблона. Данный метод был разработан на предыдущем этапе выполнения проекта.

Достижение заявленных целей позволяет реализовать подходы, предложенные на первом

этапе исследования, и создать наноструктуры, эффективные для визуализации биобъектов.

1 Разработка и создание образцов диэлектрических наноструктур для улучшения разрешающей способности оптической визуализации биообъектов

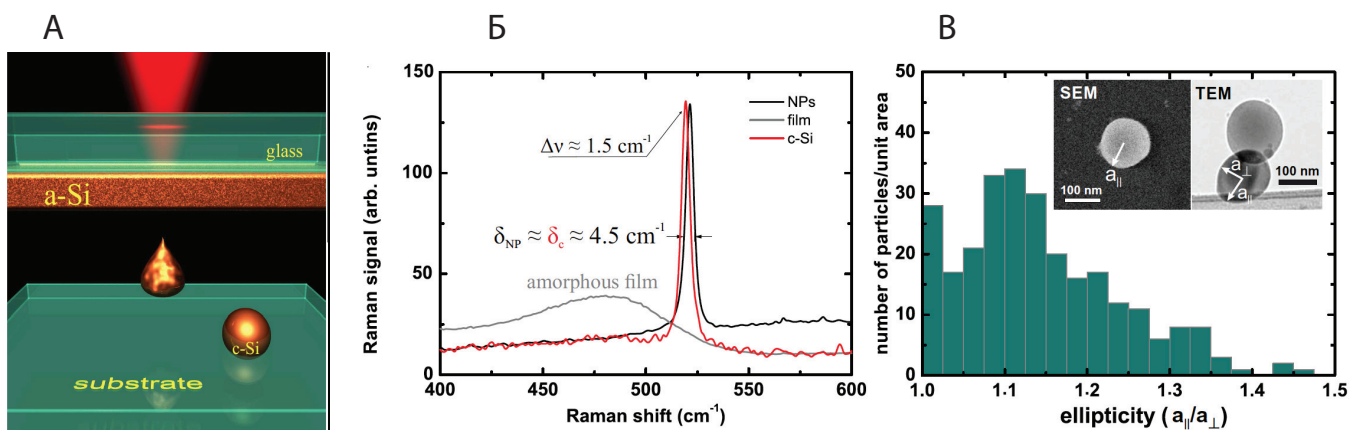
В ходе выполнения проекта были использованы диэлектрических димерные наноантенны на основе наночастиц кремния (Si) и титаната бария (BaTiO_3) в первом случае и гибридные наноантенны на основе BaTiO_3 и золота (Au). Создание наноантенн происходило в два этапа: 1) получение наночастиц; 2) создание нанодимеров на их основе. Наночастицы Au и BaTiO_3 являются коммерчески доступными и поставляются в растворах, однако коммерческие предложение по наночастицам кремния весьма ограничено, одна на базе научного-исследовательского центра Нанофотоники и Метаматериалов был разработан метод получения наночастиц кремния с помощью метода лазерной абляции.

1.1 Получение наночастиц кремния

Создание наночастиц кремния осуществляется с помощью коммерческого фемтосекундного лазера (фемтосекундный осциллятор TiF –100F, Avesta Project), генерирующего лазерные импульсы на центральной длине волны $\lambda \approx 800$ нм и длительностью импульса 100 фс при скорости повторения 80 МГц. Модулированная с помощью ячейки Поккельса (Avesta ПРОЕКТУ), лазерные импульсы были сфокусированы с помощью иммерсионного объектива (Olympus 100x) с числовой апертурой (NA) 1.4. Приблизительный диаметр пучка составляет около 0.7 мкм.

Пленка аморфного кремния толщиной 80 нм (начальная концентрация водорода $\sim 10\%$), напыляется на подложку из плавленого кварца плазмо-химическим осаждения из паровой фазы из SiH_3 как прекурсора. Образцы были помещены на системе прецизионного трехмерного позиционирования с приводом от бесщеточных серводвигателей (ABL1000, AeroTech), что позволяет перемещать образец с точностью выше, чем 100 нм. Во всех экспериментах наночастицы были получены при иллюминации гладкой поверхности пленки (в режиме одиночных импульсов) в геометрии передачи вперед (рис. 1.1 (а)), когда принимающая подложку помещают под лазерный пучок на расстоянии 50 мкм. Эта геометрия имеет преимущество по сравнению с геометрией обратной передачи вследствие возможности переноса наночастиц на самые разнообразные подложки, в том числе и на непрозрачные структурированные образцы. Наночастицы кремния были изготовлены при энергии лазера $E < 2$ нДж, обеспечивая поток < 550 мДж / см^2 . Наночастицы имеют почти сферическую форму и их диаметры лежат в диапазоне от 50 до 200 нм, в зависимости от величины потока.

Для того, чтобы охарактеризовать кристаллическую структуру первоначальной пленки и получаемых отдельных наночастиц, мы обеспечили измерения комбинационного рассеяния света (Рамановского рассеяния). Спектры рамановского рассеяния были записаны с помощью



- а) Схема получения наночастиц кремния с помощью метода лазерной абляции
 б) Спектр рамановского рассеяния аморфной пленки кремния, а также полученных наночастиц. Приведено сравнение с сигналом монокристаллического кремния
 в) Распределение по размерам полученных наночастиц. На вставке – изображение наночастиц, полученное с помощью ПЭМ.

Рисунок 1.1 – Получение кремниевых наночастиц методом фемтосекундной абляции.

устройства AIST-NT системы SmartSPM с Раман спектрометром HORIBA LabRam HR при возбуждении Гелий-неоновым лазером 632,8 нм лазер через 100х объектив микроскопа ($NA = 0,9$). Сигнал детектировался с помощью термоэлектрически охлажденного прибора с зарядовой связью (Андор DU 420A-OE 325) с дифракционной решеткой 600 штр./мм. Результаты рамановской спектроскопии кремниевых пленок полностью подтвердили их аморфное состояние, что определяется уширенным рамановским спектром с центром в районе 480 см^{-1} (рис. 1.1 б). Измеренные спектры комбинационного рассеяния от отдельных наночастиц имеют узкие пики при $521,5 \text{ см}^{-1}$, что соответствует кристаллической кубической структуре алмаза. При этом рамановский сигнал, генерируемый монокристаллическим кремнием имеет положение 520 см^{-1} . Измерения рамановского рассеяния согласуются с характеристикой полученных наночастиц посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Размер, структура и состав собранных наночастиц были определены с использованием светопольной и темнопольной ПЭМ (вставка на рис. 1.1 (в)). Кроме того, было получено гистограмма распределения по размерам наночастиц, что также изображено на рис. Видно, что с хорошей точностью частицы являются сферическими либо обладают небольшой сфероидальностью.

1.2 Разработка документации и создание нанодимеров

Перед началом работ по созданию нанодимеров, в соответствии с проведенными теоретическими расчетами, были определены требуемые параметры размеров наночастиц, а также параметров диэлектрической подложки. На основе этих выводов была разработана эскизная конструкторская документация в соответствии с требованиями ГОСТ. Схематическое изображение образцов нанодимеров приведено на рис. 1.2 а). Кроме того, для проведения исследований по

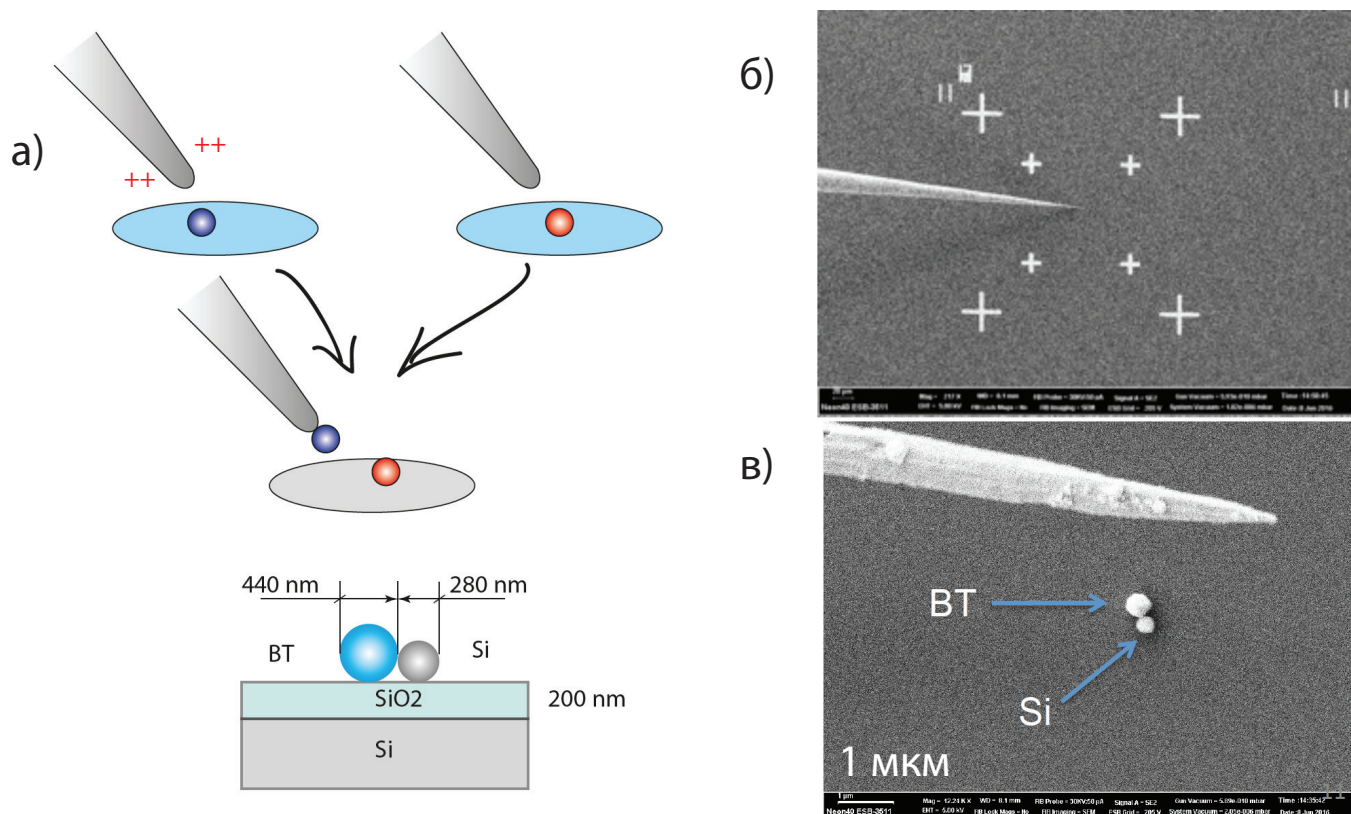
дальнейшим этапам выполнения проекта была также разработана документация по изготовлению диэлектрических метаповерхностей на основе кремниевых нанопилиндров. Данные образцы метаповерхностей будут использованы на этапе 3 проекта, для выполнения исследований по детектированию биообъектов с помощью метаповерхностей. Для непосредственного создания образцов в соответствие с разработанной документацией был использован *центр коллективного пользования* "Научно-образовательный центр по направлению "Нанотехнологии".

Наночастицы кремния были осаждены на проводящую подложку с помощью описанного выше метода лазерной абляции. Для формирования нанодимеров мы использовали метод зондового манипулятора для механического переноса и укладки наночастиц и формирования димеров. Так осажденные на проводящую подложку наночастицы Si и наночастицы BaTiO₃ были захвачены с помощью металлического нанозонда под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ). На рис. 1.2 а) схематически показан процесс механического перемещения образцов наночастиц с одной подложки на другую. Под действием электронного пучка в СЭМ зонд (показан на рис. 1.2 б)) заряжается, что позволяет притянуть наночастицу к зонду с подложки. После этого зонд перемещается на другую область подложки или на другую подложку, где касается наночастицей подложки. За счет того, что используются проводящие и заземленные подложки, заряд стекает с зонда и наночастица "прилипает" к подложке. Таким методом трансфера удается уложить рядом несколько наночастиц, в том числе создать диэлектрические нанодимеры, состоящие из наночастиц Si/BaTiO₃, и гибридные нанодимеры на основе наночастиц Au/BaTiO₃. На рис. 1.2 в) показан пример созданного димера. Размеры наночастиц Si/BaTiO₃ составляют около 300/440 нм. Наночастицы золота, а также наночастицы BaTiO₃ и гибридные димеры на их основе изображены на рис. 2.3.

Размеры наночастиц в димерах были подобраны таким образом, чтобы обеспечить максимальную эффективность взаимодействия каждой из наночастиц в димере. Так, в частности, в случае гибридных димеров Au/BaTiO₃ удается подобрать размеры наночастиц таким образом, что наблюдается перекрытие электрического дипольного резонанса металлической наночастицы и магнитного дипольного резонанса частицы титаната бария, как показано на рис. 2.3 г). Пунктирными линиями показаны спектры рассеяния каждой из наночастиц димера в отдельности, в то время как сплошная кривая показывает рассеяние нанодимера как целого. Видно, что в результате взаимодействия мод наночастиц появляется дополнительный резонанс в рассеянии, связанный с гибридизацией собственных мод наночастиц в нанодимере.

1.3 Выводы

В данном разделе изложены результаты работ по разработке и созданию образцов диэлектрических и гибридных наноструктур для улучшения разрешающей способности визуализации биообъектов. Была создана эскизная конструкторская документация, необходимая для созда-



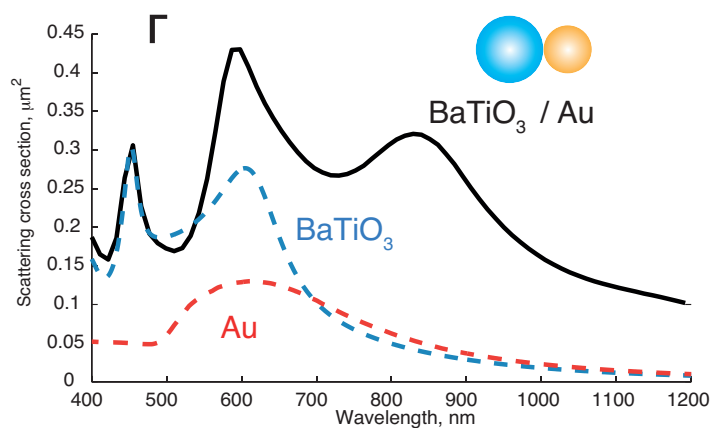
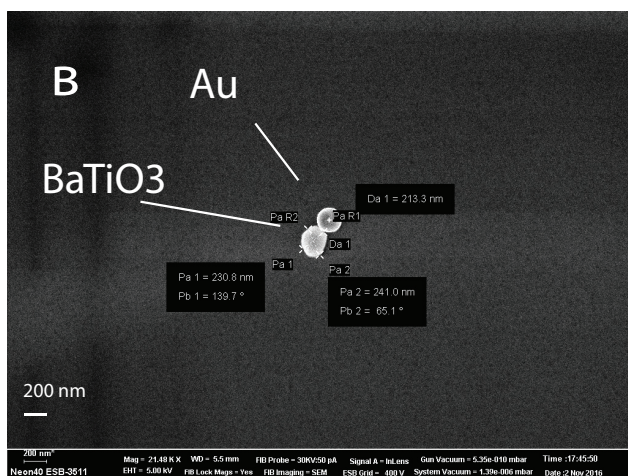
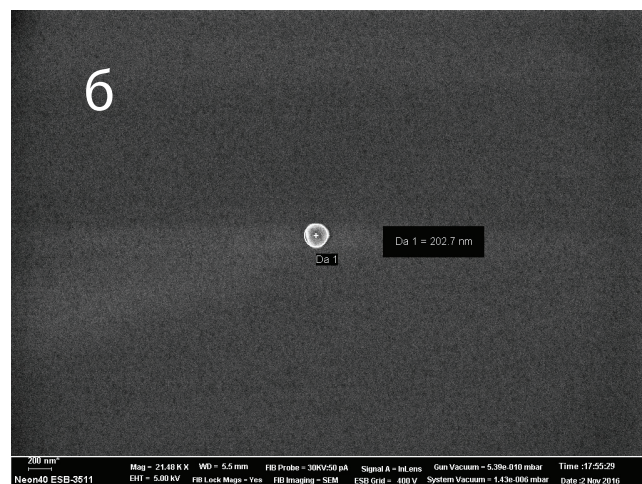
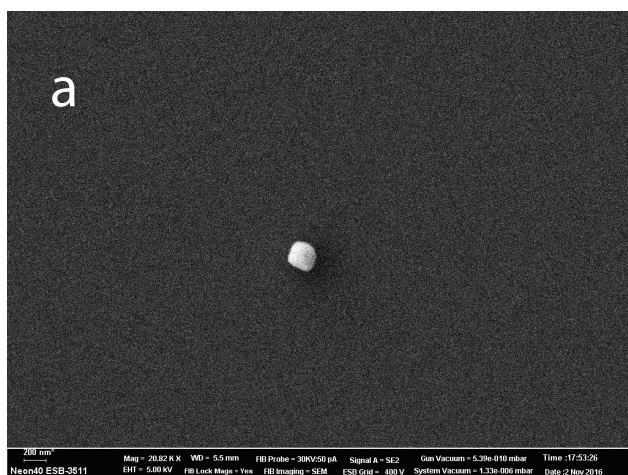
- а) Схема процесса захвата и переноса наночастиц и схематичное изображение димера
- б) Изображение зонда-манипулятора, полученное с помощью растровой электронной микроскопии
- в) Изображение нанодимера, полученное с помощью растровой электронной микроскопии

Рисунок 1.2 – Методика создания нанодимеров с помощью наноманипуляции

ния диэлектрических и гибридных наноструктур, а также диэлектрических метаповерхностей. На основе разработанной документации с помощью ресурсов центра коллективного пользования были созданы гибридные и диэлектрические нанодимеры. Основой этих нанодимеров являются наночастиц BaTiO_3 , предоставленные иностранным партнером в рамках реализации проекта.

В ходе разработки наноантенн для усиления флюоресценции биообъектов в рамках этапа были проведены теоретические исследования по взаимодействия квантовых излучателей света (источников флюоресценции) с диэлектрическим нановолновода, как инструмента для вывода сигнала из биотканей. Проведенные исследования были опубликованы в престижном международном журнале *Physical Reviews B*.

Полученные результаты говорят о том, что цели по разработке и созданию образцов диэлектрически наноструктур для улучшения разрешающей способности биообъектов полностью достигнуты в соответствии с ТЗ проекта.



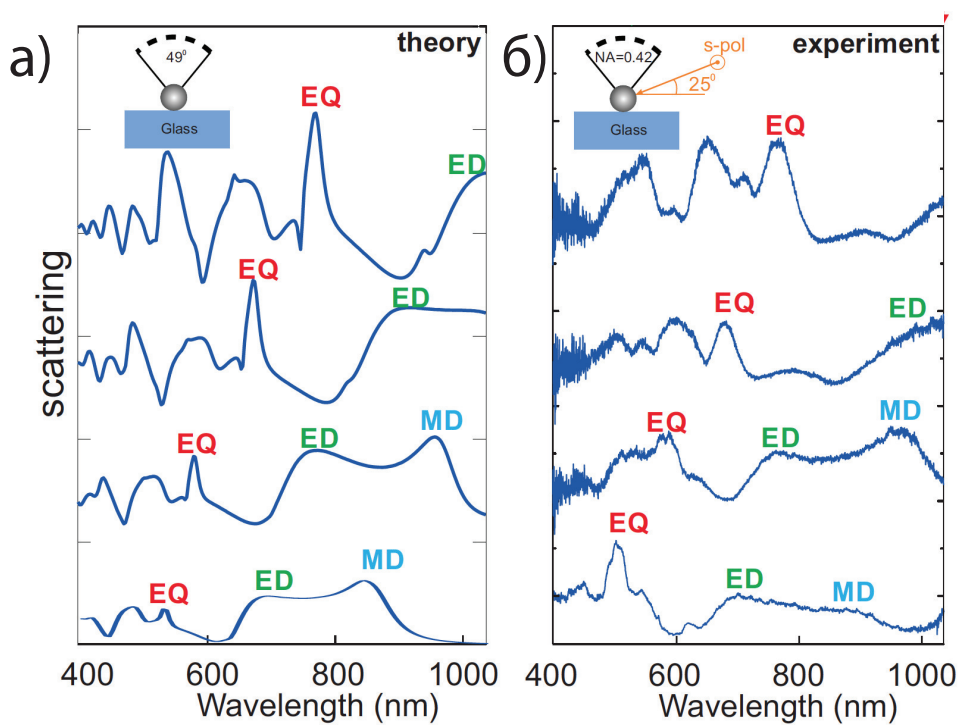
- а) Наночастица BaTiO₃ диаметром около 240 нм
 б) Наночастица Au диаметром около 200 нм
 в) Гибридный нанодимер, созданный с помощью зондовой манипуляцией

Рисунок 1.3 – Примеры созданных гибридных нанодимеров.

2 Экспериментальное исследование линейных оптических свойств созданных диэлектрических наноструктур

2.1 Измерение спектральных характеристик наночастиц с помощью методов темнопольной микроскопии

Для измерения спектральных свойств полученных наноструктур была использована методика темнопольной спектроскопии с угловой поляризационно селективной засветкой. Это оказывается возможным при использовании уникальной научной установки, которой располагает научно-исследовательский центр, в частности система ввода-вывода излучения с тремя независимыми оптическими каналами и вспомогательными оптико-механическими элементами для стыковки сканирующего зондового микроскопа с микроспектрометром. Подложка с наночастицами засвечивалась сбоку под наклонным падением под углом 65° коллимированным светом от галогеновой лампы HL-2000-FHSA. Рассеянный сигнал собирался в векртикальном направлении с помощью объектива Mitutoyo M Plan APO NIR x50 с численной апертурой $NA=0.42$. Спектральное разложение производилось с помощью дифракционной решетки 150 штр./мм.



а) Наночастица $BaTiO_3$ диаметром около 240 нм.

б) Наночастица Au диаметром около 200 нм.

в) Гибридный нанодимер, созданный с помощью зондовой манипуляций.

Рисунок 2.1 – Спектр рассеяния света кремниевых наночастиц различного размера.

С помощью этой методики сначала были изучены спектральные свойства кремниевых на-

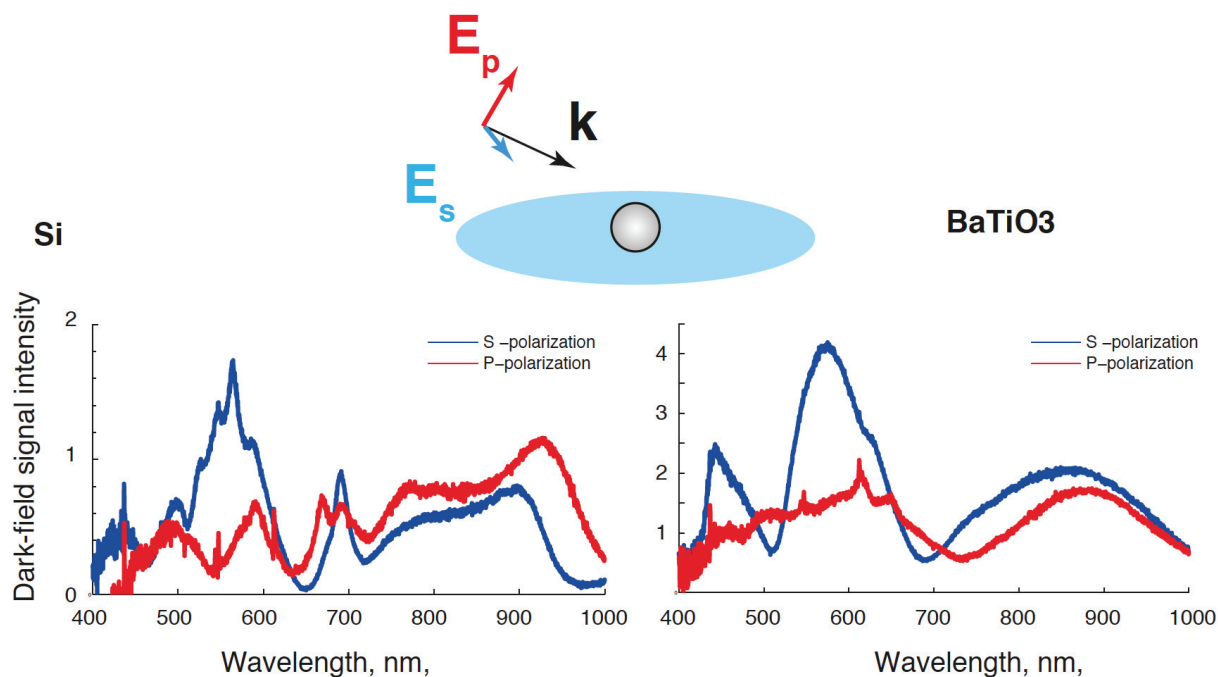
ночастиц различных размеров. С помощью методов численного моделирования были рассчитаны спектры рассеяния кремниевых наночастиц в заданной экспериментальной геометрии. Обозначенные на рисунке резонансы соответствуют различным собственным модам кремниевых наночастиц: магнитной дипольной (MD), электрической дипольной (ED), электрической квадрупольной (EQ). Результаты экспериментальных измерений также показаны на рис. 2.1 б). Видно, что получено хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными данными.

2.2 Измерение спектральных характеристик нанодимеров с помощью методов темнопольной микроскопии

Темнопольная микроскопия была использована для проведения исследований резонансной структуры созданных нанодимеров. Предварительно были исследованы спектры наночастиц кремния и титаната бария, из которых впоследствии были сформированы нанодимеры. Спектральные характеристики в случае одиночных частиц снимались в двух поляризациях: s-поляризации (вектор электрического поля параллелен подложке) и p-поляризации (вектор магнитного поля параллелен подложке). Спектры наночастицы кремния диаметром около 280 нм показаны на рис. 2.2 а), на котором хорошо видны магнитные и электрические резонансы кремниевых частиц. Аналогичные спектры для наночастиц BaTiO_3 диаметром 440 нм представлены на рис. 2.2 б). Видно, что наночастицы BaTiO_3 также имеют характерные резонансы Ми, однако они менее сильно выражены и имеют более низкую добротность в силу более низкого по сравнению с кремнием показателя преломления.

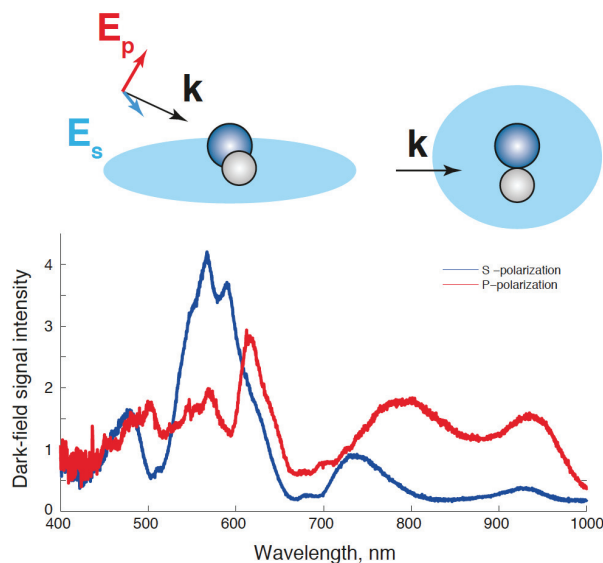
При исследовании димеров количество возможных геометрий возбуждения образца возрастает благодаря появлению выделенного направления, задаваемого осью димера. В экспериментальных исследованиях была использована геометрия, в которой направление падения возбуждающей волны перпендикулярно оси нанодимера. В такой геометрии также могут быть использованы две поляризации волны s- и p-. Из приведенных на рис. 2.3 видно, что нанодимеры, также как и отдельные наночастицы, обладают резонансным характером рассеяния. Однако в спектрах димеров наблюдается иное соотношение между максимумами электрического и магнитного дипольного резонанса, что говорит о наличии взаимодействия между наночастицами. Видно также, что в p-поляризации наблюдается более сильное рассеяние, что связано с более сильным взаимодействием магнитных мод, возбуждаемых в такой поляризации, по сравнению с электрическими модами.

Исследование линейных оптических свойств и свойств рассеяния света на гибридных нанодимерах, состоящих из наночастицы Au и BaTiO_3 , было проведено на стороне иностранного партнера и отражено в разделе Приложение А, где приведены все основные полученные результаты.



а) наночастиц Si диаметром около 280 нм б) наночастиц BaTiO₃ диаметром около 440 нм

Рисунок 2.2 - Результаты темнопольной спектроскопии



Результаты темнопольной спектроскопии диэлектрических нанодимеров в геометрии падения перпендикулярно оси димера. Показаны спектры для двух различных поляризаций падающей волны.

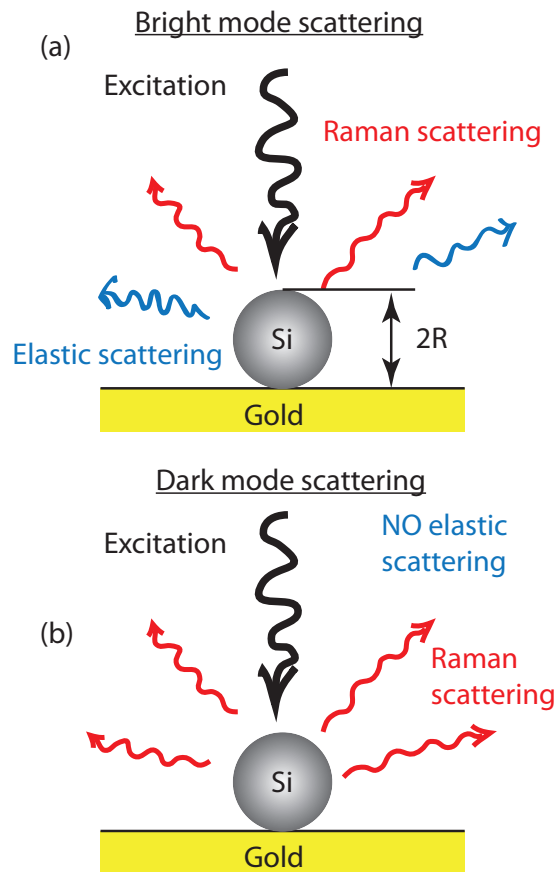
Рисунок 2.3 - Результаты темнопольной спектроскопии диэлектрических нанодимеров.

2.3 Рамановская спектроскопия мод диэлектрических и гибридных наночастиц

Резонансные свойства оптических наноструктур играют одну из главных ролей в современной нанофотонике. Металлические, полупроводниковые и диэлектрические наноструктуры с

локализованными резонансами являются основными компонентами множества приборов фотоники. Однако, понимание модального состава резонансных наноструктур - нетривиальная задача в силу их субволновых размеров и сложных геометрий. Более того, эта проблема едва ли может быть решена обычными методами оптической спектроскопии, поскольку некоторые из мод слабо взаимодействуют с плоскими волнами, и поэтому являются *темными модами*. Так, понимание модального спектра оптических наноструктур с учетом темных мод становится трудной задачей. Решение обычно основано на лишенных простоты оптических методах, таких как микроскопия полного внутреннего отражения (TIRM) [1] и ее сочетание с атомно-силовой микроскопией [2, 3]. Однако, возможность обнаружения темных мод при помощи затухающих оптических волн, используемых в TIRM, является открытым вопросом. Методы, основанные на резонансном возбуждении мод с помощью рассеяния ускоренных электронов показали свою эффективность в наблюдении темных мод наноструктур. В частности, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS) - очень действенный метод детектирования структуры мод плазмонных резонаторов [4-7] с помощью измерения как и радиационных так и нерадиационных потерь электронов, взаимодействующих с электронными возбуждениями в наноструктурах. Другой электронный метод - катодолюминисценция (CL), которая так же как и EELS использует ускоренные электроны, но возбуждает темную моду посредством CL спектра, сгенерированного внутри нанорезонатора под воздействием электрона. Недавно была показана применимость катодолюминисценции как для плазмонных [8-10] так и для диэлектрических [11, 12] структур. В этой технике, возбужденный с помощью электронов сигнал люминисценции внутри наноструктур усиливается резонансными модами, позволяя определить пространственное и спектральное положение темных мод. Эффективное взаимодействия сигнала катодолюминисценции с темными модами обеспечивается распределением фотонных источников по объему наноструктуры. Однако, физическая природа оптического сигнала, генерируемого внутри наноструктуры, может быть другой. В этой статье мы предлагаем детектировать собственный рамановский сигнал, который является неупругим рассеянием фотонов на оптических фононах кристаллической решетки материала наноструктуры. Рамановский сигнал, связанный с колебаниями решетки, распределен по объему наноструктуры и эффективно взаимодействует со всеми резонансными модами, включая темные моды. При помощи возбуждения оптических фононов и их последующего спонтанного распада, мы генерируем некогерентный стоксов сигнал внутри нанорезонатора. Интенсивность рамановского сигнала будет зависеть от оптической плотности состояний внутри резонатора на частоте рамановского излучения, а также будет усиливаться на частоте падающего излучения благодаря резонансному возбуждению темных мод.

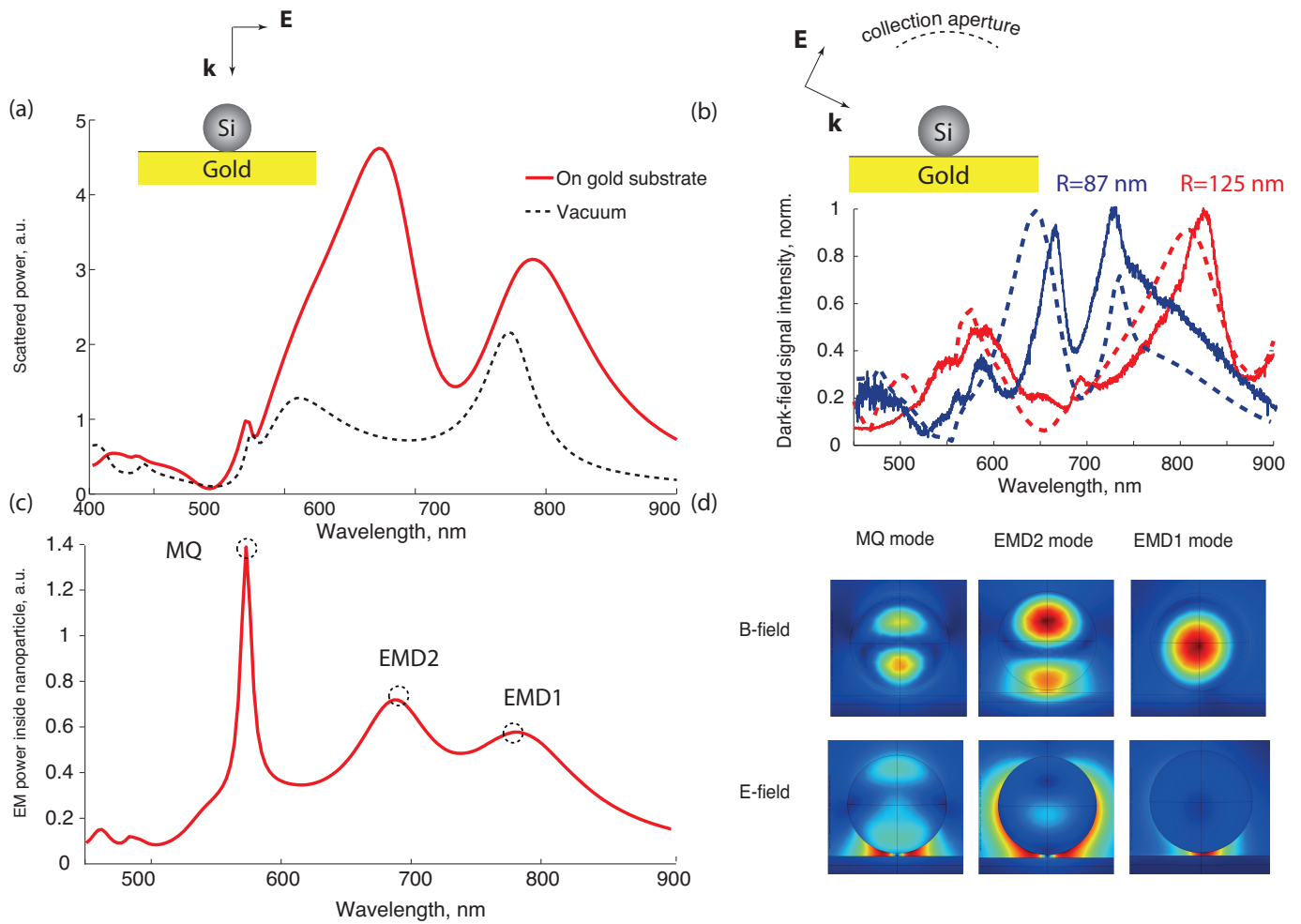
Кристаллическая структура благородных металлов не позволяет наблюдать сильный рамановский сигнал, так как простая ячейка содержит только один атом, в силу чего оптические



(a) Возбуждение наночастицы на частоте светлой моды приводит как к упругому, так и к неупругому (рамановскому) рассеянию. (b) Возбуждение на частоте темной моды не вносит вклад в упругое рассеяния, однако все еще детектируемо в рамановском сигнале.

Рисунок 2.4 – Общая схема рассматриваемой проблемы: кремниевая наночастица помещенная на золотую подложку.

фононные моды отсутствуют. Это ограничивает применение рамановской спектроскопии для плазмонных структур. В то же время, рамановская спектроскопия предлагает перспективную возможность для анализа неметаллических фотонных наноструктур, которые являются составными элементами быстро развивающегося направления диэлектрической нанофотоники [13,14]. Кремний, как один из основных материалов диэлектрической нанофотоники, обладает хорошо различимым пиком в рамановском спектре на $\Omega \approx 510 \text{ см}^{-1}$ [15], который происходит от взаимодействия оптических фононов со светом в центре зоны Бриллюэна. В настоящей работе, для иллюстрации применимости метода, мы изучаем кремниевую наночастицу, помещенную на золотую подложку, как показано на рисунке 2.4. Эффект влияния металлической подложки на Ми-резонансы кремниевой наночастицы привлекает внимание в последнее время [16,17], в силу эффективной оптической би-анизотропии такой системы. Наночастицы получены при помощи техники лазерной абляции [18,19] и помещены на золотую подложку. Спектроскопия темного поля производилась в геометрии наклонного падения, где первый объектив (Mitutoyo M Plan Apo NIR 10 0.26 NA) использовался для освещения образца поляризованным светом под углом 65 градусов к нормали к поверхности металла, и второй (Mitutoyo M Plan Apo NIR



(a) Спектры рассеянной энергии кремниевой наночастицей радиуса $R = 100$ нм, помещенной на золотую подложку и в вакуум при нормальном падении. (b) Экспериментально измеренный спектр темного поля для двух различных наночастиц радиусов 87 и 125 нм. Угол падения - 65° . Апертура сбора показана на рисунке. (c) Спектр полной электромагнитной энергии внутри наночастицы. (d) Распределение электрического и магнитного поля внутри наночастицы для трех различных длин волн, обозначенных в (c).

Рисунок 2.5 – Спектр рассеянной энергии и энергии накопленной внутри наночастицы

50 0.42 NA) использовался для сбора рассеянного излучения. При изучении неупругого или рамановское рассеяния на кремниевых наночастицах используется та же установка, но в качестве источника используется гелий-неоновый лазер на частоте 632.8 нм, которая срезается фильтром для получения рамановского сигнала.

Мы начинаем наше рассмотрение спектральными свойствами упругого рассеяния. Спектр рассеянной энергии кремниевой наночастицы на золотой подложке показан на рис. 2.5 (a) и обладает определенной резонансной структурой. Двойная резонансная структура на 650 и 780 нм относится к электрическому дипольному резонансу, где магнитная дипольная мода на 700 нм и подавлена электрическим дипольным рассеянием. Магнитная квадрупольная мода расположена на 550 нм, и практически не участвует в рассеянии. Больше деталей касательно анализа мод см. [17], в дальнейшем мы будем обозначать дипольные резонансы как EMD1 и EMD2, и

магнитный квадрупольный как MQR. Несмотря на слабое рассеяние магнитной квадрупольной модой, электромагнитная энергия заключена внутри наночастицы и максимально усилена на MQR, как показано на рис. 2.5 (b). Эта величина имеет ключевую важность для увеличения рамановского сигнала, поскольку его интенсивность пропорциональна полной электрической энергии. В самом деле, рамановское рассеяние может быть описано полуклассически, если ввести рамановский тензор $\hat{R}^{x,y,z}$ [15]. Верхние индексы x, y и z относятся к трем независимым поляризациям фононных мод, которые в общем случае некогерентны. Вектор поляризации в точке $\mathbf{r}$, который генерирует рамановский сигнал:

$$\mathbf{p}_R^{x,y,z}(\mathbf{r}, \omega) = \hat{R}^{x,y,z} \cdot \mathbf{E}_0(r, \omega), \quad (2.1)$$

где $\mathbf{E}_0(r, \omega)$ - возбуждающее поле внутри наночастицы. Рамановский тензор имеет форму

$$R_z = R_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R_y = R_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

$$R_x = R_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

где R_0 - амплитуда рамановского тензора.

Рамановское излучение - спонтанный процесс, и таким образом, определяется не только амплитудой рамановской поляризации, но так же и оптической плотностью состояний, то есть может быть усилено благодаря эффекту Парселла [20]. Тогда рамановская эффективность может быть записана как $I_s \sim \sum_{s=x,y,z} |\mathbf{p}_R^s(r, \omega)|^2 \cdot F_p(\mathbf{r}, \omega_S)$, где F_p - фактор Парселла, рассчитанный на частоте стоксовской линии $\omega_S = \omega - \Omega$, которая сдвинута по спектру относительно возбуждающей частоты ω на частоту оптического фонона Ω . Рассматриваемая наночастица на золотой подложке является открытым резонатором. и эффект Парселла в таких системах был широко обсуждаем в последнее время [21–23], а F_p может быть рассчитан, например, с помощью использования диадной функции Грина [24]. Мы применили численные расчеты в программе Comsol Multyphysics для моделирование спектра рамановского излучения. Результаты для частицы радиуса 100нм построены на рис. 2.6 (а) для различных длин волн падающего излучения. Можно заметить, что рамановский спектр во многом повторяет спектр электромагнитной энергии и усилен на резонансах наночастицы. В частности, сигнал значительно усилен на частоте магнитного квадрупольного резонанса, который является темным резонансом в смысле упругого рассеяния. Однако, в спектре пик MQR обладает двойной формой. Один из пиков относится к усилению на частоте падающей волны $\omega = \omega_{MQR}$, а второй - к усилению за счет фактора парселла, в случае когда частота рамановского сигнала совпадает с резонансом частицы $\omega_S = \omega_{MQR}$. Для данного

спектрального диапазона частота оптических фононов Ω приводит к ~ 20 нм сдвигу, что сравнимо с шириной MQR, и провоцирует расщепление пика в рамановском спектре. Этот эффект не наблюдается для дипольных резонансов, поскольку EMR1 и EMR2 значительно шире, чем рамановский сдвиг.

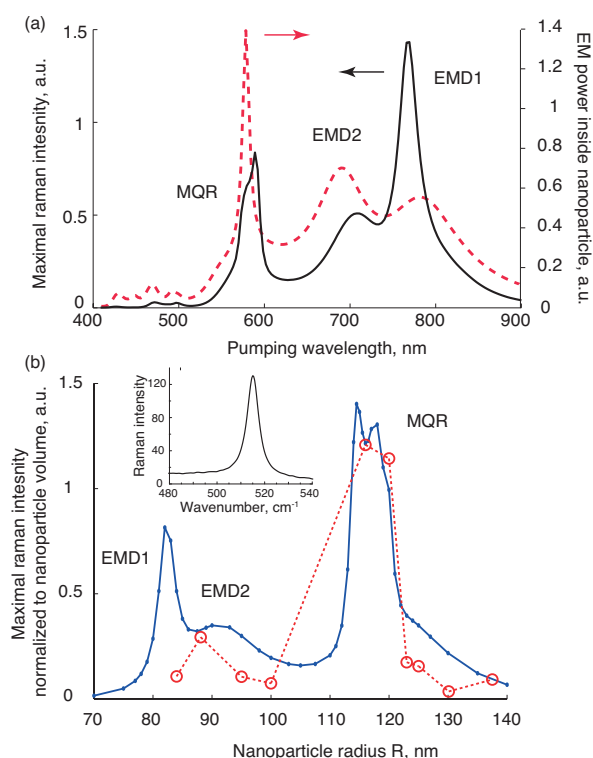
Мы экспериментально измерили интенсивность рамановского излучения от кремниевых наночастиц на золотой подложке. Типичный рамановский спектр от кремниевой наночастицы обладает острым максимумом приблизительно на 510 см^{-1} , как показано на вставке к рис. 2.6 (b). Длина волны возбуждающего излучения была фиксированная и равна 632.8 нм, что не позволяло сделать спектральную развертку как показано на рис. 2.6 (a). Но для изучения эффекта рамановского усиления на различных резонансах мы рассмотрели набор наночастиц различных диаметров. В силу свойств Ми резонансов, резонансная длина волн линейно сдвигается в длинноволновый регион с увеличением размера частицы, и мультипольные резонансы будут по очереди совпадать с фиксированной длиной волны. В итоге, для различных размеров наночастиц, мы наблюдаем зависимость, показанную на рис. 2.6 (b), которая наблюдается после нормировки рамановской интенсивности на объем наночастицы. Измеренные экспериментальные данные (красные кружки) показывают хорошее соответствие с результатами численного моделирования (синяя сплошная линия). Важным результатом является особый вклад магнитного квадрупольного резонанса в интенсивность рамановского спектра, в отличие от случая упругого рассеяния, где MQR практически не детектируем в спектре полного рассеяния.

2.4 Выводы

В данном разделе представлено описание результатов экспериментальных исследований линейных свойств созданных диэлектрических наноструктур. Подобные наноструктуры были созданы с помощью методов, описанных в предыдущем разделе. Проведенные экспериментальные исследования линейных оптических свойств показали наличие резонансного рассеяния света диэлектрическими наноструктурами. Это рассеяние связано с возбуждением магнитных и электрических Ми резонансов и их взаимодействием в разных частицах в нанодимерах. Эти работы проводились в тесном сотрудничестве с иностранным партнером, который непосредственно участвовал как в создании нанодимеров, так и в обсуждении и обработке экспериментальных данных, что позволило достигнуть заявленных целей.

В ходе работ также было показано, что модовый состав подобных наноструктур может быть исследован и определен с помощью методики рамановской спектроскопии, увеличивающей интенсивность темных резонансных мод.

По результатам проведенных на этом этапе исследований в 2016 году была опубликована статья в конференционном сборнике Proceedings of the International Conference DAYS on DIFFRACTION, входящим в базу данных SCOPUS и Web of Science, посвященная детектирова-



(a) Результат моделирования зависимости рамановского рассеяния для частицы радиуса $R = 100$ нм (сплошная черная линия) как функции длины падающей волны. Это во многом повторяет спектр электромагнитной энергии внутри наночастицы (красная пунктирная линия) (b) Измеренная рамановская интенсивность от наночастиц различных диаметров на длине волны возбуждения 632.8 нм. Сплошная синяя линия соответствует результатам численного моделирования.

Рисунок 2.6 – Экспериментальное исследование рамановского рассеяния от наночастиц.

нию резонансных мод диэлектрических наноструктур с помощью рамановского рассеяния.

Кроме того, результаты исследования линейных оптических свойств нанодимерных антенн, отраженных в разделах 2.1, 2.2. данного отчета, были представлены в кандидатской диссертации Д.В. Пермякова "Ближнепольная оптическая микроскопия наноструктур с магнитным дипольным откликом", защищенной в 2016 году.

Таким образом, можно утверждать, что работы по экспериментальному исследованию линейных оптических свойств диэлектрических наноструктур выполнены в полном объеме в соответствии с ТЗ.

3 Экспериментальное исследование нелинейных оптических свойств созданных диэлектрических наноструктур

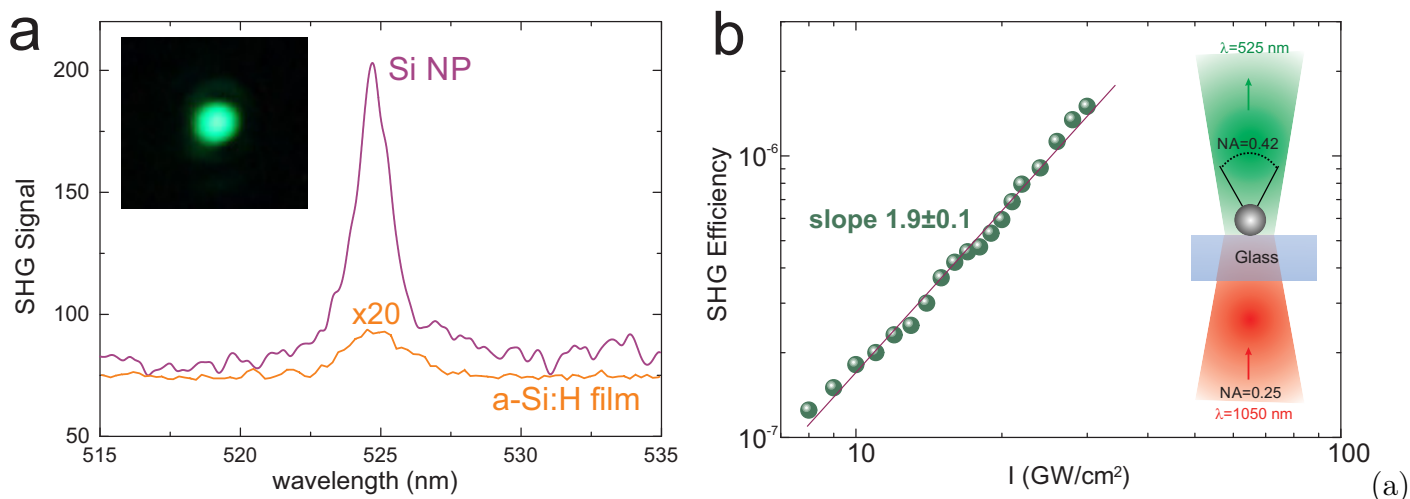
3.1 Экспериментальное и теоретическое исследование генерации второй гармоники из диэлектрических наноструктур

В ходе дальнейших работ были проведены исследования генерации нелинейного сигнала от созданных структур. В частности, с помощью метода лазерной абляции были получены поликристаллические наночастицы кремния. За счет наличия большого количества кристаллитов внутри таких наночастиц вблизи границы их разделяющей происходит локальное снятие инверсной симметрии кристаллической решетки, что приводит к генерации сигнала второй гармоники (ВГ). Усиленный резонансными модами самой наночастицы сигнал ВГ оказывается легко детектируем и сравним или даже выше, чем сигнал от металлических наноструктур.

Для проведения исследований был использован фемтосекундный Yb^{+3} лазер (TeMa, Avesta Project) для генерации фундаментального пучка на длине волны 1050 нм (длительность импульса 150 фс и частота повторения 80 МГц). После прохождения через аттенюатор (призма Глана в сочетании с полуволной пластинкой) лазерный луч фокусировался на образце с помощью $\times 10 / 0,26$ (NA) объектива микроскопа (Olympus). Образцы были установлены на системе 3х осного позиционирования (Thorlabs), чтобы точно поместить нужную наночастицу в фокусе лазерного пучка. Максимальная мощность 200 мкВт на фокусное пятно. В ходе эксперимента лазерная энергия изменялась и контролировалась поляризационным фильтром и измерителем мощности (Nova II, Ophir), соответственно, в то время как длительность импульса была измерена с помощью автокорреляторе ASF-20 (Avesta Project). Сигнал ВГ был собран $\times 50 / 0,42$ NA объективом (Mitutoyo M Plan Apo NIR). Сформированный пучок фильтруют с помощью набора фильтров плотности (СЗС-24 и СЗС-25) для удаления фундаментальной длины волны. Сигнал ВГ фокусировалось на входную щель HR спектрометра Horiba Lambda Ram и спроецированы на термоэлектрическим охлаждением прибор с зарядовой связью (CCD, Андор DU 420A-OE 325) с 150 штр/мм дифракционную решетку. Дополнительная ПЗС-камера (Nikon) была использована для получения обратно рассеянного изображения линейных и нелинейных сигналов

Изготовленные наночастицы поликристаллического кремния демонстрируют сильную генерацию сигнала ВГ, несмотря на центральную симметрии решетки кремния. Отфильтрованный и измеренный сигнал ВГ может быть четко легко с помощью спектрометра, после исключения возможного вклада многофотонной люминесценции.

На рисунке 3.1 представлен типичный спектр ВГ, обнаруживая острый пик на длине волны 525 нм. Примечательно, что полученный сигнал от 350 нм кремниевых наночастиц более чем



Экспериментальные спектры второй гармоники от индивидуальной наночастицы кремния диаметром 350 нм и a-Si: H пленки при интенсивности 30 ГВт / см². Вставка: оптическое изображение наночастицы кремния при лазерном облучении;

(б) Измеренная эффективность генерации ВГ для кремниевой наночастицы диаметром 350 нм. Вставка: эскиз эксперимента по генерации ВГ.

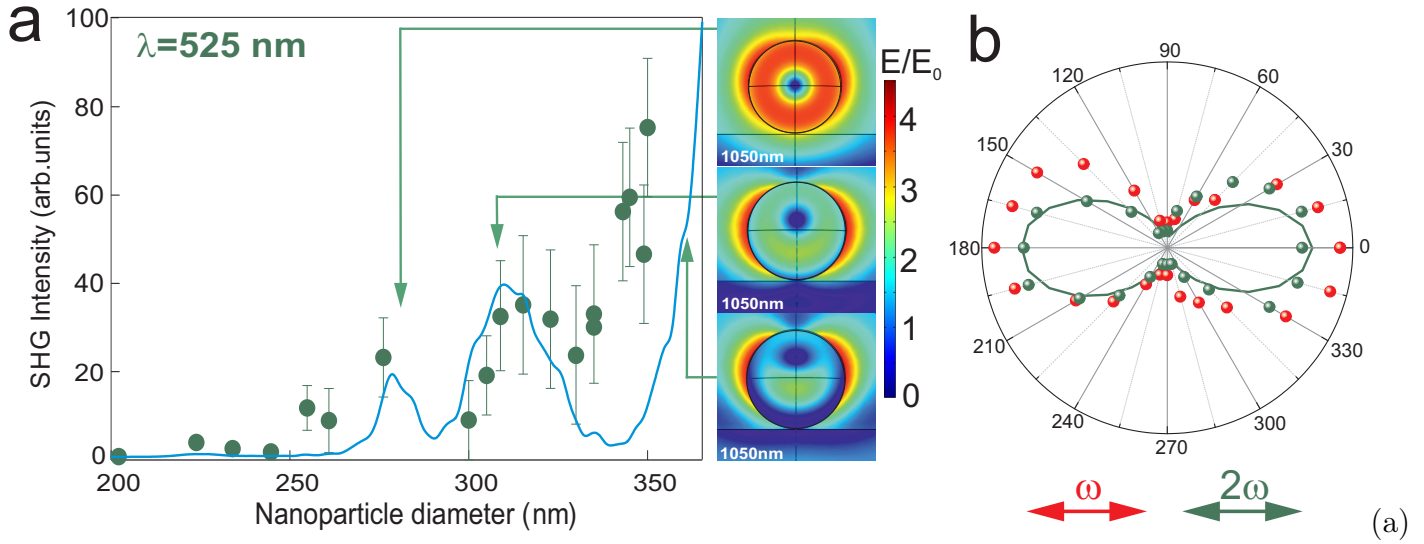
Рисунок 3.1 – Генерация второй гармоники из кремниевых наночастиц

на два порядка больше, чем сигнал SH от исходной аморфной пленки (a-Si: H, толщина 50 нм) при аналогичной интенсивности $I \approx 30$ ГВт/см², как показано на рис. 3.1 а. Измерения интенсивности зависимости ГВГ показать второго типа порядка нелинейности из-за квадратичной наклона в координатах двойной логарифм (рис. 3.1 б). Расчетная максимальная эффективность преобразования составляет около $1,5 \cdot 10^{-6}$ в $I \cdot 30$ ГВт/см², что на несколько порядков больше, чем значение для плазмонное [25–27] и наночастицами кремния [28], в то время как объем наших наночастиц на несколько порядков меньше, чем фотонных кристаллах с сопоставимой эффективности генерации ВГ [29, 30].

Происхождение таких высоких значений эффективности связано с двумя основными физическими эффектами. Первый из них связан с поликристаллической структурой наночастиц. В созданных наночастицах очень развита сеть интерфейсов внутри, что приводит к оптическому усилению генерации ВГ, что обусловлено в основном нелинейного отклика из областей с нарушенной симметрией, т.е. от поверхностей и границ раздела между зернами [28, 31–34].

Второй эффект, способствующий усилению генерации ВГ относится к резонансам Ми типа в кремниевых наночастицах, т.е. вкладу локального усиления электрического поля на частоте накачки и стимулированного вывод ВГ. Действительно, рис 3.2 а) демонстрирует сильную экспериментальную зависимость генерации ВГ от размера наночастиц кремния, указывая на дополнительный механизм повышения генерации ВГ. Наблюдаемая разница генерируемого сигнала ВГ между наночастицами диаметром 200 нм и 350 нм составляет около двух порядков, в то время как коэффициент увеличения объема составляет всего 5,4 раза.

Действительно, в электрическом дипольном приближении, нелинейная поляризация возни-



Измеренные (зеленые точки) и численно рассчитанные (синяя кривая) интенсивности ВГ от индивидуальных наночастиц Si с различными диаметрами (D). Вставка: численное моделирование распределения электрического поля в непосредственной близости от Si наночастиц различных размеров при длине волны накачки.

(б) Полярные участки, показывающие угловую зависимость поляризации SHG (зеленый) по отношению к падающей поляризации (красный): экспериментальные (точки) и численно моделируемого (кривая) для наночастиц с диаметром 310 нм.

Рисунок 3.2 – Интенсивность излучения второй гармоники в зависимости от размера наночастиц.

кает в результате взаимодействия основного электрического поля $\mathbf{E}(\omega)$ с нелинейной средой, свойства которой задается тензором нелинейной восприимчивости второго порядка тензора $\chi^{(2)}$:

$$P(2\omega) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega). \quad (3.1)$$

Таким образом, существует сильная зависимость сигнала ВГ от электрического поля внутри наночастицы с отличным от нуля $\chi^{(2)}$.

Для того, чтобы строго доказать эту гипотезу, мы выполнили численное моделирование генерации ВГ от сферической кремниевой наночастицы на подложке из диоксидом кремния (см. вставку на рис. 3.1 б) с использованием метода конечных элементов с помощью среды COMSOL Multiphysics, следуя процедуре, описанной в работах [35–37]. Как правило, поляризация сигнала второго порядка в центросимметричных материалах можно записать в виде суперпозиции поверхностных дипольных и квадрупольных объемных вкладов [32–34]

$$\mathbf{P}^{(2\omega)} = \mathbf{P}_{\text{surf}}^{(2\omega)} + \mathbf{P}_{\text{bulk}}^{(2\omega)}, \quad (3.2)$$

$$\mathbf{P}_{\text{surf}}^{(2\omega)} = \varepsilon_0 \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \cdot \left[\hat{\mathbf{n}} \cdot (\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} \cdot E'_n \cdot E'_n + \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} \cdot \mathbf{E}'_\tau \cdot \mathbf{E}'_\tau) + 2\chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} E'_n \mathbf{E}'_\tau \right], \quad (3.3)$$

$$\mathbf{P}_{\text{bulk}}^{(2\omega)} = \varepsilon_0 \cdot \left[\beta \cdot \mathbf{E}^{(\omega)} \cdot \nabla \cdot \mathbf{E}^{(\omega)} + \gamma \cdot \nabla (\mathbf{E}^{(\omega)} \cdot \mathbf{E}^{(\omega)}) + \delta' \cdot (\mathbf{E}^{(\omega)} \cdot \nabla) \mathbf{E}^{(\omega)} \right], \quad (3.4)$$

который мы предполагаем применимым для отдельных случайно распределенных зерен. Здесь $\chi^{(2)}$, β , γ и δ' являются материальными параметрами, характеризующими оптическую нелинейность, и $\mathbf{r}_s$ определяет поверхность зерна. Исчезая объеме однородных сред, β -член приводит к дополнительному квадрупольной поверхностной поляризации из-за разрыва нормальной компоненты электрического поля вблизи границ раздела [38]. γ -член также демонстрирует поверхностное поведение, и его часто называют несепарабельным объемным вкладом [34]. В целом, из-за составного характера, наночастица кремния приобретает распределен по его объему источник ВГ, который исходит от среднего нелинейного отклика нанозерен с учетом своих соприкасающихся нелинейных поляризаций [32].

$$\mathbf{P}^{(2\omega)} = \varepsilon_0 \cdot \left[\Gamma \cdot \nabla (\mathbf{E}^{(\omega)} \cdot \mathbf{E}^{(\omega)}) + \Delta' (\mathbf{E}^{(\omega)} \cdot \nabla) \cdot \mathbf{E}^{(\omega)} \right]. \quad (3.5)$$

Для моделирования ВГ из таких наночастиц, мы проводим обширные результаты численного моделирования, где мы используем адаптированные сетки подражая зерна с характерным размером ~ 10 нм в области внутри частицы. Учитывая влияние различных терминов источника в формуле (3.2) последовательно и сравнивая результирующие угловые модели выбросов ВГ с результатами, полученными в эксперименте, мы находим поляризацию поверхностного типа, индуцированной в развитой сети интерфейсов, которая является определяющей для наших наночастиц. Расчеты хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями, как показано на рис. 3.2 а. Важно отметить, что сравнение числовых значений с экспериментальными результатами также ясно показывает влияние на эффективность генерации ВГ резонансных режимов, поддерживаемых наночастицами. Усиление поля основной моды на магнитном дипольном резонансе (см. рис. 3.2 а), вставка) с резонансами на длине волны излучения сигнала ВГ дает спектральную зависимость, показанную на рис. 3.2 а). В частности, моделирование предсказывает почти 40-кратное усиление генерации ВГ на резонансе по сравнению с нерезонансным случае в заданном диапазоне размеров. Наша численная модель подтверждается измерениями поляризационной зависимости интенсивности ВГ. Поляризация сигнала ВГ совпадает с поляризацией волны накачки (см. рис. 3.2 б), что находится в полном согласии с результатами численного моделирования.

3.2 Выводы

По результатам проведенных работ были выполнены исследования нелинейных оптических свойств диэлектрических наноструктур. Показано, что с помощью наноструктур на основе кремниевых наночастиц можно добиться высокой эффективности (до 10^{-6}) генерации второй гармоники за счет свойств внутренней структуры наночастиц кремния. Показано, что на эффективность генерации также в значительной степени влияет резонансная модовая структура наночастиц, что также может быть использовано для дальнейшего увеличения эффективности. Проведенные исследования позволяют утверждать, что поставленные в ТЗ задачи по исследованию нелинейных оптических свойств диэлектрических наноструктур выполнены в полном объеме.

4 Подготовка и публикация научных статей

По результатам работ по проекту были написаны и опубликованы две статьи по теме исследований в журналах, входящих в базу данных Web of Science и Scopus:

– Raman scattering governed by dark resonant modes in silicon nanoparticles / Friziuk K.S., Milichko V.A., Petrov M.I., et. al. // *Proceedings of the International Conference DAYS on DIFFRACTION*. — 2016. — С. 151-160

– Collective polaritonic modes in an array of two-level quantum emitters coupled to an optical nanofiber / D. F. Kornovan, A. S. Sheremet, and M. I. Petrov // *Physical Review B*. — Т. 94. — С. 245416.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На 2 этапе работ по проекту «Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники», выполняемой в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по проекту от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018, заключенному между министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» были получены результаты в соответствии с планом-графиком работ.

Были разработаны образцы, нанодимеров на основе наночастиц кремния и титаната бария, а также титаната бария и золота, с размерами: Si-BaTiO₃ – 380/440 нм, Au-BaTiO₃ 200/240 нм. В таких нанодимерах резонансные магнитные и электрические мода наночастицы BaTiO₃ спектрально и пространственно перекрываются с модами наночастиц Si и Au, что приводит к эффективному их управлению оптическим откликом.

С помощью спектроскопии темного поля были изучены спектры рассеяния как отдельных наночастиц кремния и титана бария, так и димеров на их основе. Показано, что на слоистой подложке SiO₂/Si модовый состав сохраняет свою структуру. Также было установлено, что в спектральном отклике нанодимеров проявляется взаимодействие мод отдельных наночастиц, что приводит к усилениям рассеяния на резонансах.

Были проведены измерения интенсивности генерации нелинейного сигнала из кремниевых наночастиц, полученных методом лазерной абляции. Показано, что такие частицы имеют поликристаллическую структуру, что слабо сказывается на их линейных оптических свойствах, однако дает огромный вклад в нелинейный оптический отклик. На основании методом теоретического моделирования удалось установить, что основной вклад в нелинейный отклик вносят поверхностные эффекты, возникающие на границе зерен микрокристаллитов. Была измерена эффективность генерации второй гармоники с подобных наночастиц, которая составила около 1.5×10^{-6} , что является весьма высоким значением. С помощью теоретических методов исследований было показано, что на интенсивность генерации сигнала второй гармоники значительное влияние оказывает модовый состав созданных наночастиц кремния.

Результаты, полученные на данном этапе позволяют использовать разработанные наноструктуры для эффективного применения в биофотонных приложениях. Разработанные наноструктуры будут использованы на следующем этапе реализации проекта и позволят определить оптимальные режимы для визуализации и детектирования биообъектов.

Результаты проведенных на 2 этапе совместных российско-швейцарских исследований были доложены на международной конференции, а также опубликованы в 2 научных работах, вхо-

дящих в список Web of Science и Scopus. По результатам проекта была защищена кандидатская диссертация исполнителя проекта Д.В. Пермякова.

Оценка полноты решенных задач. Все задачи, запланированные на второй этап данного проекта "Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники" выполнены в полном объеме как с российской так и с швейцарской стороны.

Результаты выполнения работ по проекту можно найти на сайте Центра нанофотоники и метаматериалов Университета ИТМО по адресу в сети Интернет: <http://metalab.ifmo.ru/program/>.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Plasmon hybridization in individual gold nanocrystal dimers: Direct observation of bright and dark modes / S. C. Yang, H. Kobori, C. L. He et al. // *Nano Letters*. — 2010. — Т. 10, no. 2. — С. 632–637.
2. Nanoscale imaging of plasmonic hot spots and dark modes with the photothermal-induced resonance technique / B. Lahiri, G. Holland, V. Aksyuk, A. Centrone // *Nano Letters*. — 2013. — Т. 13, no. 7. — С. 3218–3224.
3. Metal-dielectric-metal resonators with deep subwavelength dielectric layers increase the near-field SEIRA enhancement / J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek et al. // *Optics Express*. — 2015. — Т. 23, no. 20. — С. 25912.
4. Probing bright and dark surface-plasmon modes in individual and coupled noble metal nanoparticles using an electron beam. / M.-W. Chu, V. Myroshnychenko, C. H. Chen et al. // *Nano letters*. — 2009. — Т. 9, no. 1. — С. 399–404.
5. Mapping of Electron-Beam-Excited Plasmon Modes in Lithographically-Defined Gold Nanostructures / A. L. Koh, A. Fernandez-Dominguez, S. Maier et al. // *Nano letters*. — 2011. — Т. 17, no. S2. — С. 764–765.
6. Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles / S. r. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen et al. // *Nature Communications*. — 2015. — Т. 6, no. 1. — С. 8788.
7. Optical Dark-Field and Electron Energy Loss Imaging and Spectroscopy of Symmetry-Forbidden Modes in Loaded Nanogap Antennas / T. Brintlinger, A. A. Herzing, J. P. Long et al. // *ACS Nano*. — 2015. — Т. 9, no. 6. — С. 6222–6232.
8. Imaging the hidden modes of ultrathin plasmonic strip antennas by cathodoluminescence / E. S. Barnard, T. Coenen, E. J. R. Vesseur et al. // *Nano Letters*. — 2011. — Т. 11, no. 10. — С. 4265–4269.
9. Angle-Resolved Cathodoluminescence Imaging Polarimetry / C. I. Osorio, T. Coenen, B. J. M. Brenny et al. // *ACS Photonics*. — 2015. — С. acsphotronics.5b00596.
10. Nanoscale optical tomography with cathodoluminescence spectroscopy / A. C. Atre, B. J. M. Brenny, T. Coenen et al. // *Nature Nanotechnology*. — 2015. — Т. 10, no. 5. — С. 429–436.
11. Coenen T., Van De Groep J., Polman A. Resonant modes of single silicon nanocavities excited by electron irradiation // *ACS Nano*. — 2013. — Т. 7, no. 2. — С. 1689–1698.
12. Direct imaging of hybridized eigenmodes in coupled silicon nanoparticles / J. van de Groep, T. Coenen, S. a. Mann, A. Polman // *Optica*. — 2016. — Т. 3, no. 1. — С. 93.

13. *Jahani S., Jacob Z.* All-dielectric metamaterials // *Nature nanotechnology*. — 2016. — T. 11, no. 1. — C. 23–36.
14. Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics / A. Krasnok, S. Makarov, M. Petrov et al. // *Proceedings of SPIE*. — 2015. — T. 9502. — C. 950203.
15. *Yu P. Y., Cardona M.* Fundamentals of Semiconductors. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. — T. 1. — C. 778.
16. *Evlyukhin A. B., Bozhevolnyi S. I.* Resonant unidirectional and elastic scattering of surface plasmon polaritons by high refractive index dielectric nanoparticles // *Physical Review B*. — 2015. — T. 92. — C. 245419.
17. Substrate-induced resonant magnetoelectric effects with dielectric nanoparticles / A. E. Miroshnichenko, A. B. Evlyukhin, Y. S. Kivshar, B. N. Chichkov // *ACS Photonics*. — 2015. — T. 2. — C. 1423–1428.
18. Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses. / U. Zywiets, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, B. N. Chichkov // *Nature communications*. — 2014. — T. 5, no. MARCH. — C. 3402.
19. Laser fabrication of crystalline silicon nanoresonators from an amorphous film for low-loss all-dielectric nanophotonics / P. a. Dmitriev, S. V. Makarov, V. a. Milichko et al. // *Nanoscale*. — 2016. — T. 8. — C. 5043–5048.
20. *Purcell E.* Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // *Physical Review*. — 1946. — T. 69, no. 11-12. — C. 674–674.
21. *Zambrana-puyalto X., Bonod N.* Purcell factor of spherical Mie resonators // *Physical Review B*. — 2015. — T. 91. — C. 195422.
22. An antenna model for the Purcell effect. / A. E. Krasnok, A. P. Slobozhanyuk, C. R. Simovski et al. // *Scientific reports*. — 2015. — T. 5. — C. 12956.
23. Theory of the Spontaneous Optical Emission of Nanosize Photonic and Plasmon Resonators / C. Sauvan, J. P. Hugonin, I. S. Maksymov, P. Lalanne // *Physical Review Letters*. — 2013. — T. 110, no. 23. — C. 237401.
24. *Novotny L., Hecht B.* Principles of Nano-Optics. — Cambridge University Press, 2012. — C. 578.
25. Three-dimensional nanostructures as highly efficient generators of second harmonic light / Y. Zhang, N. K. Grady, C. Ayala-Orozco, N. J. Halas // *Nano letters*. — 2011. — T. 11, no. 12. — C. 5519–5523.
26. *Butet J., Brevet P.-F., Martin O. J. F.* Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: From fundamental principles to advanced applications // *ACS Nano*. — 2015. — T. 9, no. 11. — C. 10545–10562.
27. Pronounced fano resonance in single gold split nanodisks with 15-nm split gaps for intensive second harmonic generation / S. Zhang, G.-C. Li, Y. Chen et al. // *ACS Nano*. — 2016. — T.

10.1021/acsnano.6b05979.

28. Second-harmonic generation from silicon nanocrystals embedded in SiO_2/Si / Y. Jiang, P. Wilson, M. Downer et al. // *Lasers and Electro-Optics, 2001. CLEO'01. Technical Digest. Summaries of papers presented at the Conference on* / IEEE. — 2001. — C. 552–553.
29. Giant microcavity enhancement of second-harmonic generation in all-silicon photonic crystals / T. Dolgova, A. Maidykovski, M. Martemyanov et al. // *Applied physics letters*. — 2002. — T. 81, no. 15. — C. 2725–2727.
30. Low-power continuous-wave generation of visible harmonics in silicon photonic crystal nanocavities / M. Galli, D. Gerace, K. Welna et al. // *Optics express*. — 2010. — T. 18, no. 25. — C. 26613–26624.
31. Optical properties of silicon nanocrystallites in polycrystalline silicon films prepared at low temperature by plasma-enhanced chemical vapor deposition / D. Milovzorov, A. Ali, T. Inokuma et al. // *Thin Solid Films*. — 2001. — T. 382, no. 1. — C. 47–55.
32. Second-harmonic generation in arrays of spherical particles / W. L. Mochán, J. A. Maytorena, B. S. Mendoza, V. L. Brudny // *Phys. Rev. B*. — 2003. — T. 68, no. 8. — C. 085318.
33. Enhanced nonlinear optical response from individual silicon nanowires / P. R. Wiecha, A. Arbouet, H. Kallel et al. // *Phys. Rev. B*. — 2015. — T. 91. — C. 121416.
34. Origin of second-harmonic generation from individual silicon nanowires / P. R. Wiecha, A. Arbouet, C. Girard et al. // *Phys. Rev. B*. — 2016. — T. 93. — C. 125421.
35. Multipolar third-harmonic generation driven by optically induced magnetic resonances / D. A. Smirnova, A. B. Khanikaev, L. A. Smirnov, Y. S. Kivshar // *ACS Photon.* — 2016. — T. 3, no. 8. — C. 1468–1476.
36. Multifold enhancement of third-harmonic generation in dielectric nanoparticles driven by magnetic Fano resonances / A. S. Shorokhov, E. V. Melik-Gaykazyan, D. A. Smirnova et al. // *Nano Lett.* — 2016. — T. 16, no. 8. — C. 4857–4861.
37. Nonlinear generation of vector beams from AlGaAs nanoantennas / R. Camacho, M. Rahmani, S. Kruk et al. // *Nano Lett.* — 2016.
38. Second-harmonic generation by an SiO_2 - Si interface: influence of the oxide layer / L. L. Kulyuk, O. A. Aktsipetrov, D. A. Shutov, E. E. Strumban // *JOSA B*. — 1991. — T. 8, no. 8. — C. 1766.

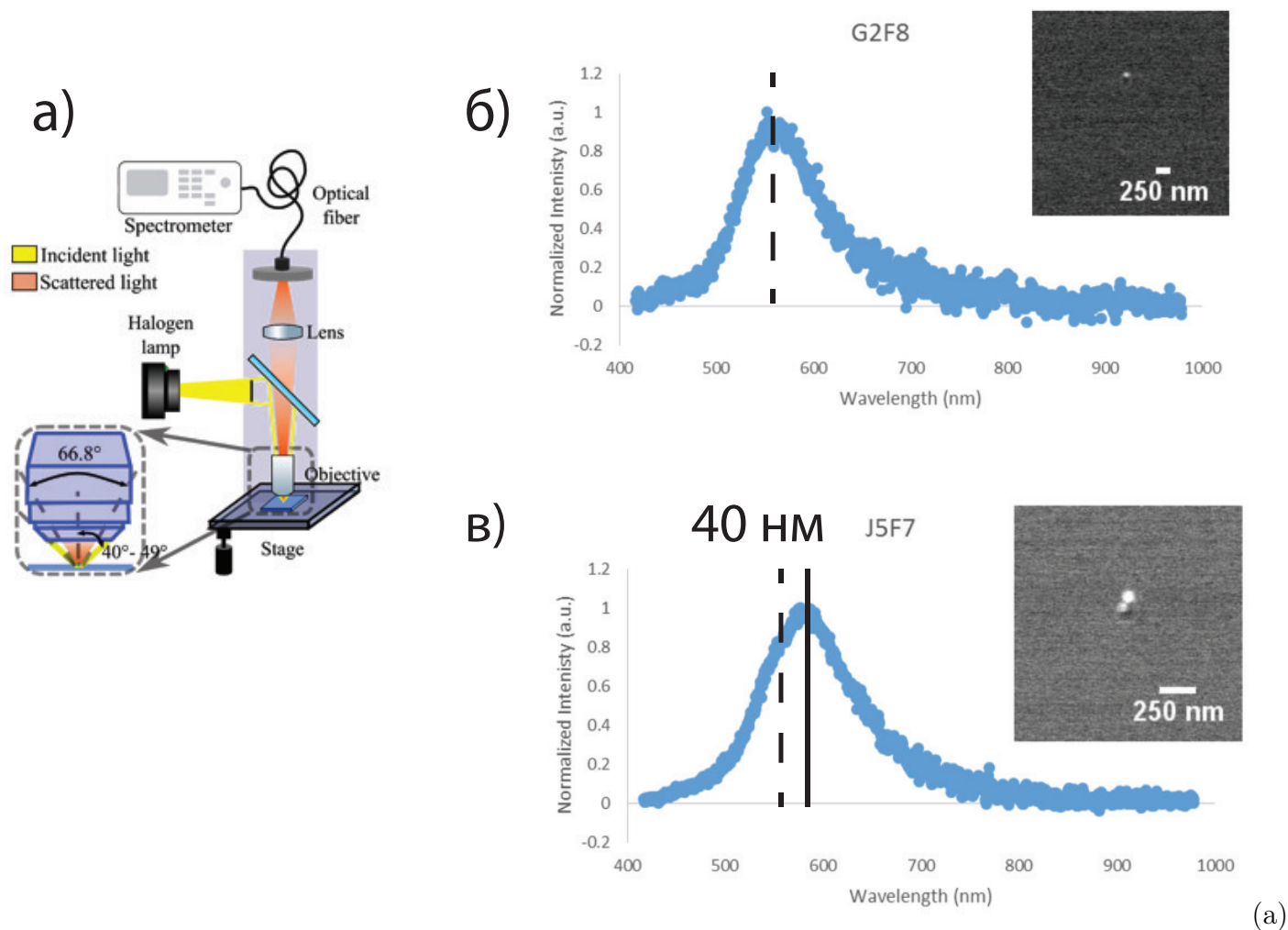
ПРИЛОЖЕНИЕ А. РАБОТЫ, ПРОВЕДЕННЫЕ ИНОСТРАННЫМ ПАРТНЕРОМ

В период с июля 2016 года по декабрь 2016 года швейцарская сторона выполнила задачи, запланированные на второй период проекта, в частности:

A1. Экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических свойств гибридных наноструктур;

A2. Экспериментальное исследование визуализации биообъектов с помощью разработанных гибридных наноструктур.

A3. Подготовка и публикация научных статей.



Спектр рассеяния золотой наночастицы диаметром 80 нм. Пунктирной линией показана центральная длина волны резонанса.

(б) Спектр рассеяния гибридного димера Au/BaTiO₃ 100/80 нм. Линией обозначен сдвиг резонансной длины волны на ~ 40 нм.

Рисунок А.1 – Результаты измерений спектров рассеяния созданных наночастиц и наноантенн.

А.1 Экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических свойств гибридных наноструктур

Были проведены экспериментальные измерения оптических свойств гибридных наноантенн, созданных на предыдущих стадиях проекта. Гибридные наноантенны состоят из двух наночастиц: диэлектрической наночастицы BaTiO_3 и плазмонной (металлической) золотой наночастицы. На основе подобных наночастиц были созданы димерные наноантенны с характерными размерами: диаметры частиц – 100 нм BaTiO_3 и 80 нм Au, а так же 240 нм BaTiO_3 и 200 нм Au. На первом этапе исследований были охарактеризованы линейные спектры созданных наноантенн с помощью методики темнопольной микроскопии с нормальной и угловой засветкой. Схема экспериментальной установки, изображенной на рис. А.1 а), состоит из галогенового источника белого света, микрообъектива (50x, Zeiss Epiplan Neofluar), оптического делителя, и спектрометра, регистрирующего сигнал рассеянного света. Проведенные измерения показали существование сильного плазмонного резонанса золотой частицы на длине волны 560 нм (см. рис.А.1 б)), что находится в полном соответствии с теоретическими предсказаниями. При взаимодействии с диэлектрической наночастицей этот резонанс смещается в красную область на 30-40 нм (см. рис. А.1 в)). Этот сдвиг связан с изменением средней проницаемости окружения золотой наночастицы.

В ходе работ по проекту были также проведены измерения линейных спектров гибридных нанодимеров с размерами 240 нм/200 нм BaTiO_3 /Au. Эти исследования стали возможными благодаря взаимодействию между российской и швейцарской сторонами. Наночастицы BaTiO_3 были предоставлены швейцарской стороной, в то время как создания димерной антенны на их основе было проведено на российской стороне, а дальнейшие оптические исследования проводились в Швейцарии. Эти исследования также показали изменения резонансной структуры, связанной с взаимодействием плазмонных и диэлектрических резонансов таких систем.

На основании проведенных исследований были проведены измерения эффективности генерации второй гармоника. Было проведено сравнение интенсивности нелинейного сигнала, генерируемого изолированной наночастицей BaTiO_3 и гибридным нанодимером. В ходе исследований длина волны накачивающего сигнала варьировалась в пределах от 1040 нм до 1280 нм. По результатам проведенных измерений было установлено, что наблюдается резонансное усиление эффективности генерации второй гармоника вблизи длины волны резонанса плазмонной частицы на частоте второй гармоника. При это наблюдается увеличение интенсивности сигнала второй гармоника приблизительно в 8-10 раз, что является хорошим результатом. Полученная зависимость интенсивности генерации второй гармоника от длины волны накачки при различных мощностях изображены на рис. А.2.

А.2. Экспериментальное исследование визуализации биообъектов с помощью разработанных гибридных наноструктур.

Были использованы наноструктуры, разработанные на предыдущих этапах, для использования в нелинейной оптической визуализации с помощью многофотонного микроскопа. В ходе исследований использовались коммерческие системы микроскопии с фемтосекундным лазерным источником, которые демонстрировали перспективность в области будущих биологических применений. Усиление излучения ясно видно из графиков зависимости второй гармоники от интенсивности накачки. В дальнейшем это будет использовано для усиления сигналов излучения флуоресцентных молекул. Так, в частности, для визуализации окрашенных клеток были использованы нелинейные диэлектрические наноантенны разработанные на первом этапе проекта. На рис. А.3 изображены микрофотоснимки клеток *e.coli*, окрашенных с помощью красителей *car1* (а) и красителя Dy505 (б) наряду со спектрами флуоресценции. Видно, что после внедрения в клетки наночастиц последние локализуются вблизи специфических оргanelл клетки, таких как митохондрии, и усиливают флуоресценцию биообъектов. Это позволяет утверждать, что созданные наноантенны улучшают механизмы биовизуализации, основанные на флуоресцентном анализе.

Все исследования, представленные в пунктах А.1 и А.2 данной части, были проведены на уникальных научных установках оптической микроскопии и спектроскопии (системе темнопольной спектроскопии и система нелинейной визуализации нанообъектов с перестраиваемой длиной волны накачки.), находящихся в распоряжении иностранного партнера

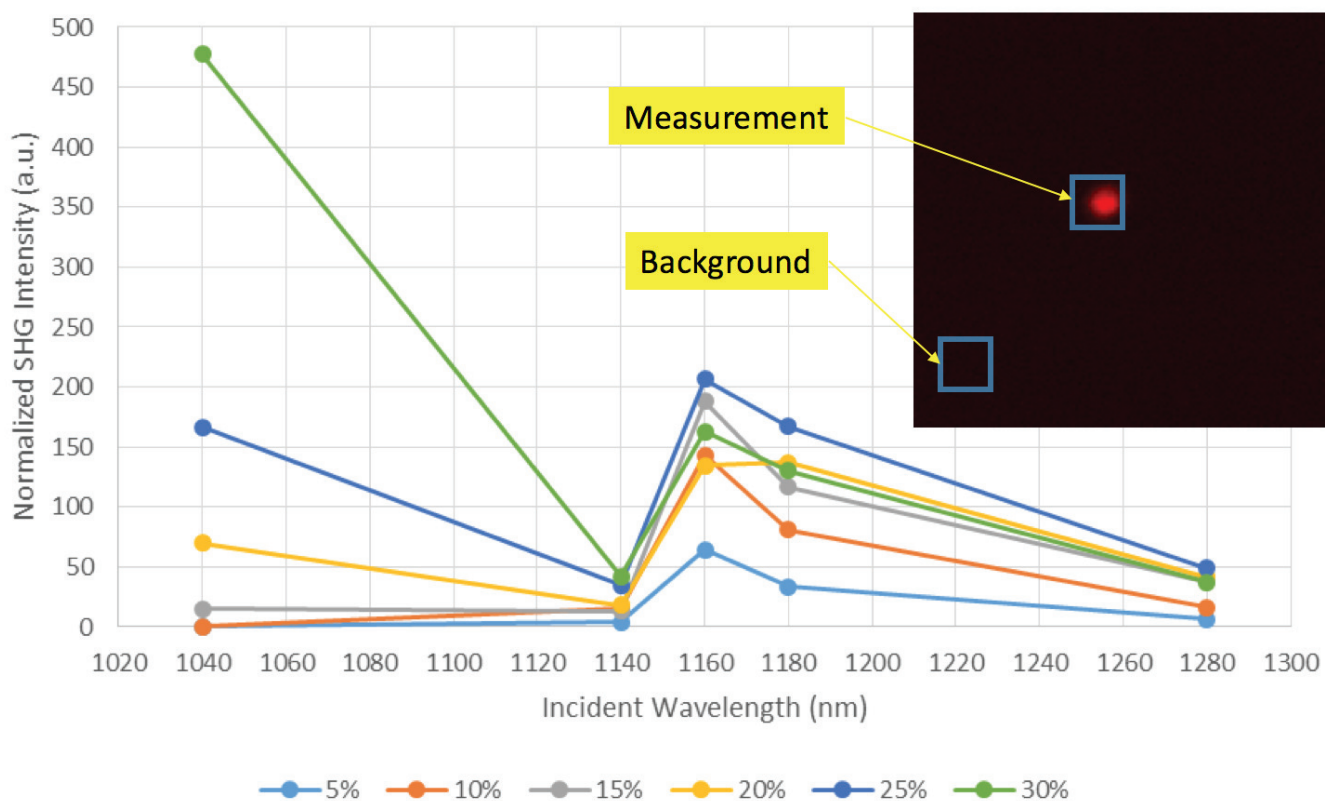
А.3 Подготовка и публикация научных статей.

Представленные результаты исследований являются актуальными и научно значимыми. По итогам проведенных результатов подготовлена публикация для отправки в иностранный журнал ACS Photonics.

А.4 Заключение

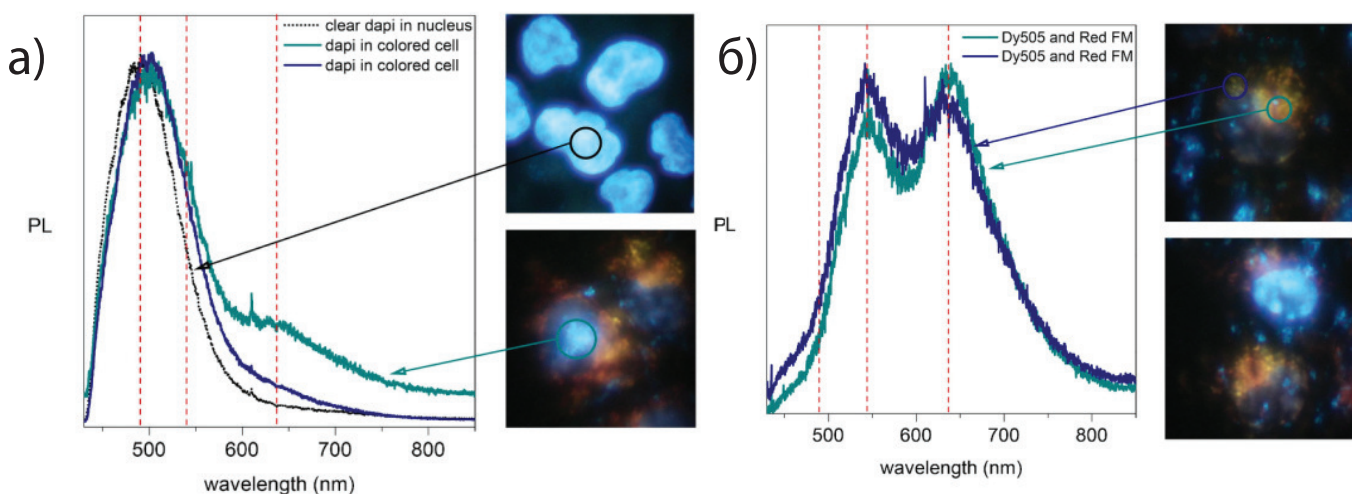
На данной стадии проекта все поставленные и планируемые задачи были успешно выполнены в соответствии с планом исследований. Были проведены линейные и нелинейные оптические исследования созданных наноантенн, а также было продемонстрировано улучшение эффективности генерации второй гармоники от гибридных наноантенн. Было также проведено исследование улучшение визуализации биообъектов с помощью разработанных наноантенн. В результате, были достигнуты основные цели сформулированные на данном этапе исследований. Сотрудничество с российской стороной эффективно и плодотворно, и мы надеемся на продолжение текущего исследования в рамках Швейцарско-Российского сотрудничества

Dimer Structure of 80nm Au NPs and 100nm BTO NPs (J5F3)



Усиление вблизи длины волны 1150 нм соответствует поверхностному плазмонному резонансу золотой наночастицы.

Рисунок А.2 – Спектр усиления сигнала второй гармоники от гибридного димера Au/BaTiO₃ 100/80 нм.



(a) Спектр флуоресцентного сигнала, излучаемого биологическими клетками окрашенными с помощью красителей dapi.

(a) Спектр флуоресцентного сигнала, излучаемого биологическими клетками окрашенными с помощью красителей Dy505.

Справа: Также показаны микрофотографии клеток, полученные с помощью флуоресцентной микроскопии.

Рисунок А.3 – Результаты усиления флуоресцентного сигнала от биообъектов