

Аппаратное обеспечение вычислительных, телекоммуникационных и управляющих систем

DOI: 10.5862/JCSTCS.247.2

УДК 621.315

Р.С. Смердов, В.В. Лобода, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников

ЗАГРАЖДАЮЩИЙ ФИЛЬТР ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МИКРОСКОПА НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

R.S. Smerdov, V.V. Loboda, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov

UV-VIS BAND-STOP FILTER BASED ON PLASMON RESONANCE FOR FLUORESCENT MICROSCOPIC APPLICATIONS

Разработана технология синтеза плазмонного фильтра на основе массива наночастиц. Реализован прототип фильтра на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра с двумя полосами поглощения 260 и 360 нм. Методом электронно-абсорбционной спектроскопии исследованы характеристики затухания фильтров в зависимости от параметров синтеза. Показана возможность достижения уровня оптического подавления фильтра до 40 дБ путем синтеза массива плазмонных наночастиц, обладающих меньшим разбросом по размерам и фрактальностью. Выявлено превосходство данного типа фильтра над интерференционным по диапазону регулировки положения полосы затухания.

ПОЛОСНО-ЗАГРАЖДАЮЩИЙ ФИЛЬТР; ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС; ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МИКРОСКОПИЯ; МОДЕЛЬ ДРУДЕ; ФРАКТАЛЫ; МЕТОД УННО-ИМАИ..

A synthesis technique for plasmonic array of silver nanoparticles has been developed. Double absorption band (260 nm and 360 nm) UV-Vis filter based on plasmon resonance of functionalized silver nanoparticles array has been created. The dependence of the prototype's attenuation characteristics on synthesis parameters is investigated utilizing the Electronic Absorption Spectroscopy technique. We have proved it was possible to achieve a sufficient level of optical attenuation (up to 40 dB) by producing an array of plasmonic nanoparticles with less variations in size and less fractality while increasing the anodizing current density of the silicon matrix. The superiority of the plasmon filter over the interference filter in terms of adjusting the attenuation band position has been revealed.

BAND-STOP FILTER; PLASMON RESONANCE; FLUORESCENCE MICROSCOPY; DRUDE MODEL; FRACTALS; UNNO-IMAI TECHNIQUE.

Оптические фильтры, представляющие отрезки световодов, дифракционные решетки, многослойные покрытия с различными показателями преломления материалов слоев, находят широкое применение в системах контроля и передачи изображений, спектроскопических и интерференционных экспериментах, технике оптической

связи [1], а также в системах флуоресцентной микроскопии [2].

Явление плазмонного резонанса может использоваться при создании полосовых и заграждающих фильтров в оптическом диапазоне (300–1200 нм) [3]. В системах микроскопии используются оптические заграждающие фильтры (ЗФ), обеспечи-

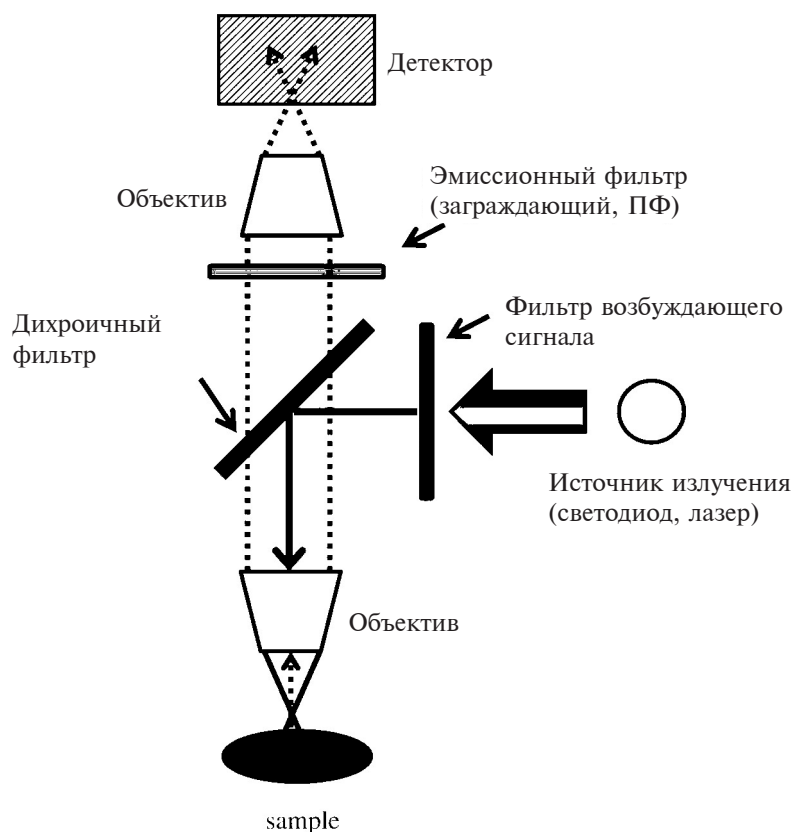


Рис. 1. Принципиальная блок-схема флуоресцентного микроскопа.
Частотно-избирательная часть: эмиссионный фильтр (заграждающий или полосовой фильтр),
фильтр возбуждающего сигнала (полосовой фильтр)

вающие прохождение эмитированного при флуоресценции света, задерживая сигнал возбуждения. Оптические фильтры высоких частот (ФВЧ) применяются для фильтрации сигнала возбуждения. Такие фильтры, разработанные для спектроскопии, называются *спектроскопическими фильтрами*.

На рис. 1 изображена принципиальная схема флуоресцентного микроскопа. Используется режим отраженного сигнала, при котором длина волны флуоресцентного отраженного сигнала больше, чем у возбуждающего сигнала. В работе [2] разработана система облучения для флуоресцентной микроскопии отраженного сигнала: сигнал определенной длины волны или набором длин волн (в ультрафиолетовом диапазоне) образуется при прохождении через фильтр возбуждающего сигнала. Сигнал затем отражается от дихроичного фильтра (зеркала)

и поступает через объектив к исследуемому образцу. Излученный флуоресцентный сигнал проходит через дихроичный фильтр и впоследствии заграждающий фильтр, блокирующий сигнал с длиной волны возбуждения. В данном режиме работы флуоресцентного микроскопа эмитированный сигнал распространяется сферически симметрично во всех направлениях, независимо от угла падения возбуждающего сигнала.

Таким образом, наша цель — разработка заграждающего фильтра видимого и ближнего ультрафиолетового диапазона на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра. В ходе работы был реализован прототип фильтра с двумя полосами поглощения 260 и 360 нм, а также разработана технология синтеза фильтра, позволяющая исключить стадию жидкост-

ного травления металлического слоя на обратной поверхности кремния, на основе метода Унно-Имаи [4] и электрохимического осаждения. Проведено исследование оптического поглощения прототипа заграждающего фильтра.

Теоретические положения плазмонного резонанса в наночастицах

Металлические (золотые и серебряные) наночастицы могут проявлять резонансные свойства на определенных частотах, при которых выполняются следующие условия: диэлектрическая проницаемость наночастицы отрицательная; длина волны, распространяющейся в свободном пространстве, велика по сравнению с размерами наночастицы.

Плазмон – квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют коллективные колебания свободного электронного газа. Поверхностные плазмоны образуются на границе раздела сред с положительной диэлектрической проницаемостью (стекло, воздух, другие диэлектрики) и поверхностью металлической наночастицы. Необходимо отметить, что плазмонный резонанс в металлических наночастицах – физическое явление, обу-

словленное наноразмерными масштабами, поскольку два условия резонанса (отрицательная диэлектрическая проницаемость и малые размеры частицы по сравнению с длиной волны) могут быть одновременно реализованы в наномасштабе [5].

Как уже было упомянуто ранее, второе условие – маленькие размеры наночастицы по сравнению с длиной волны падающего света – раскрывает физическую природу плазмонного резонанса в наночастицах как электростатический резонанс. Действительно, вследствие этого условия гармонические электромагнитные поля в пределах и около наночастиц изменяются практически синфазно. Как результат, в любой момент времени эти поля могут быть рассмотрены как электростатические. Электростатическая природа плазмонного резонанса в наночастицах и их отрицательная диэлектрическая проницаемость предполагают усиление локальных электрических полей внутри наночастиц и около них. На рис. 2 изображена сферическая наночастица с отрицательной диэлектрической проницаемостью ϵ , подвергавшейся воздействию однородного внешнего поля E_0 . Поскольку $\epsilon < 0$, вектор поляризации P направлен противоположно E_0 , что приводит к обра-

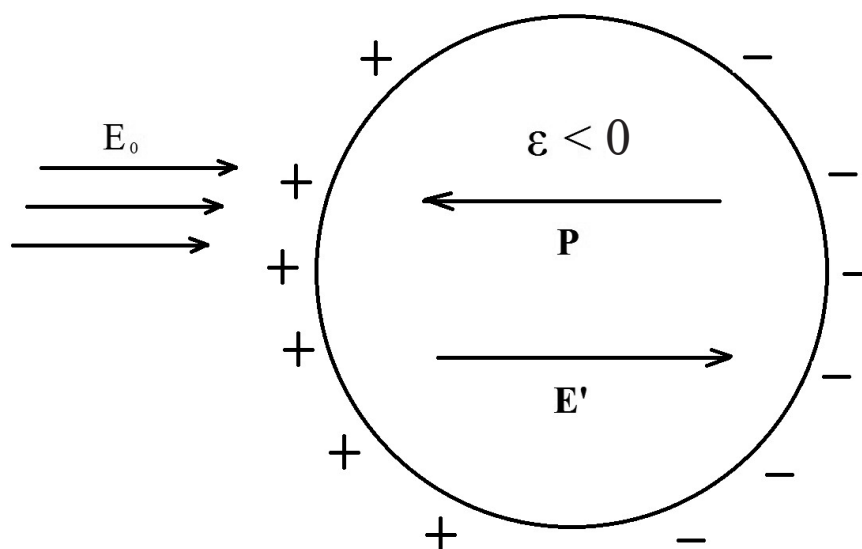


Рис. 2. Сферическая наночастица с отрицательной диэлектрической проницаемостью, подвергавшаяся воздействию внешнего электрического поля [5]

зованию поверхностных электрических зарядов, создающих «деполяризирующее» поле E' , сонаправленное E_0 . Это приводит к увеличению суммарного электрического поля $E = E_0 + E'$ внутри сферической наночастицы.

Частота плазмонного резонанса в металлических наночастицах не зависит от размера самой наночастицы (при выполнении условия маленького размера частицы по сравнению с длиной волны падающего излучения). Такая инвариантность относительно размера подразумевает, что в случае массива почти одинаковых по форме, но разных по размерам металлических наночастиц, они могут резонировать на практически одинаковых длинах волн. Следовательно, плазмонный резонанс может быть одновременно возбужден на всех наночастицах сразу.

Как толщина, так и период массивов металлических наночастиц обуславливают поверхностный плазмонный резонанс, соответственно влияя на поток фотонов. В [6] предложен плазмонный фильтр для видимого диапазона, основанный на массиве ромбических наночастиц серебра. Однако массив наночастиц треугольной формы, расположенных в вершинах шестиугольников, обеспечивает более стабильную структуру и оптические свойства в отличие от массивов ромбических наночастиц серебра. Более того, чувствительность показателя преломления (RIS) сильно зависит от расположения, толщины и периода наномассивов.

Практическая реализация фильтра на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра

Фильтр представляет массив фрактальных агрегатов наночастиц серебра размером порядка 500 нм и одиночных изолированных наночастиц серебра ($D = 20$ нм), осажденных на поверхность пористой кремниевой матрицы. Для формирования матрицы из пористого кремния использована система анодного травления. В традиционных системах анодирования металлы осаждаются на обратную сторону кремниевой пластины, и впоследствии данные слои

металлов используются в качестве электродов при анодном травлении [4]. Металлический слой затем должен подвергаться процедуре травления перед процессом осаждения металлических наноструктур на поверхности пористого кремния. Новая разработанная система анодирования не требует формирования заднего металлического слоя. На рис. 3 а схематически изображено поперечное сечение разработанной ячейки анодного окисления. Ячейка состоит из двух частей: левая и правая части симметричны и заполнены фтороводородной (HF) кислотой на время реакции анодирования. Кремниевая пластина установлена таким образом, что разделяет левую и правую части ячейки. Анодный ток поступает на кремниевую пластину через HF, находящуюся в непосредственном контакте с кремниевой пластиной. Анодный ток обеспечивается платиновыми электродами, располагающимися в левой и правой частях ячейки. При задании напряжения таким образом, что левый электрод является катодом, а правый — анодом, пористый кремний формируется на левой поверхности кремниевой подложки [4].

При создании массива наночастиц серебра на поверхности матрицы из пористого кремния использован метод катодного электрохимического осаждения из водного раствора $AgNO_3$ (рис. 3 б). В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод, сохраняющий свой потенциал в растворах с водородным показателем от 0 до 15. Для поддержания точки отсчета по потенциалу использован потенциостат — гальваностат Elins P-40X.

Результаты исследования характеристик затухания прототипа заграждающего фильтра

Методом электронно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 900 (принципиальная блок-схема установки приведена на рис. 3 в) получены характеристики затухания $A(\lambda) = \frac{P_{пад}}{P_{отр}}$ (где $A(\lambda)$ — характеристика затухания сигнала, дБ; $P_{пад}$ — мощ-

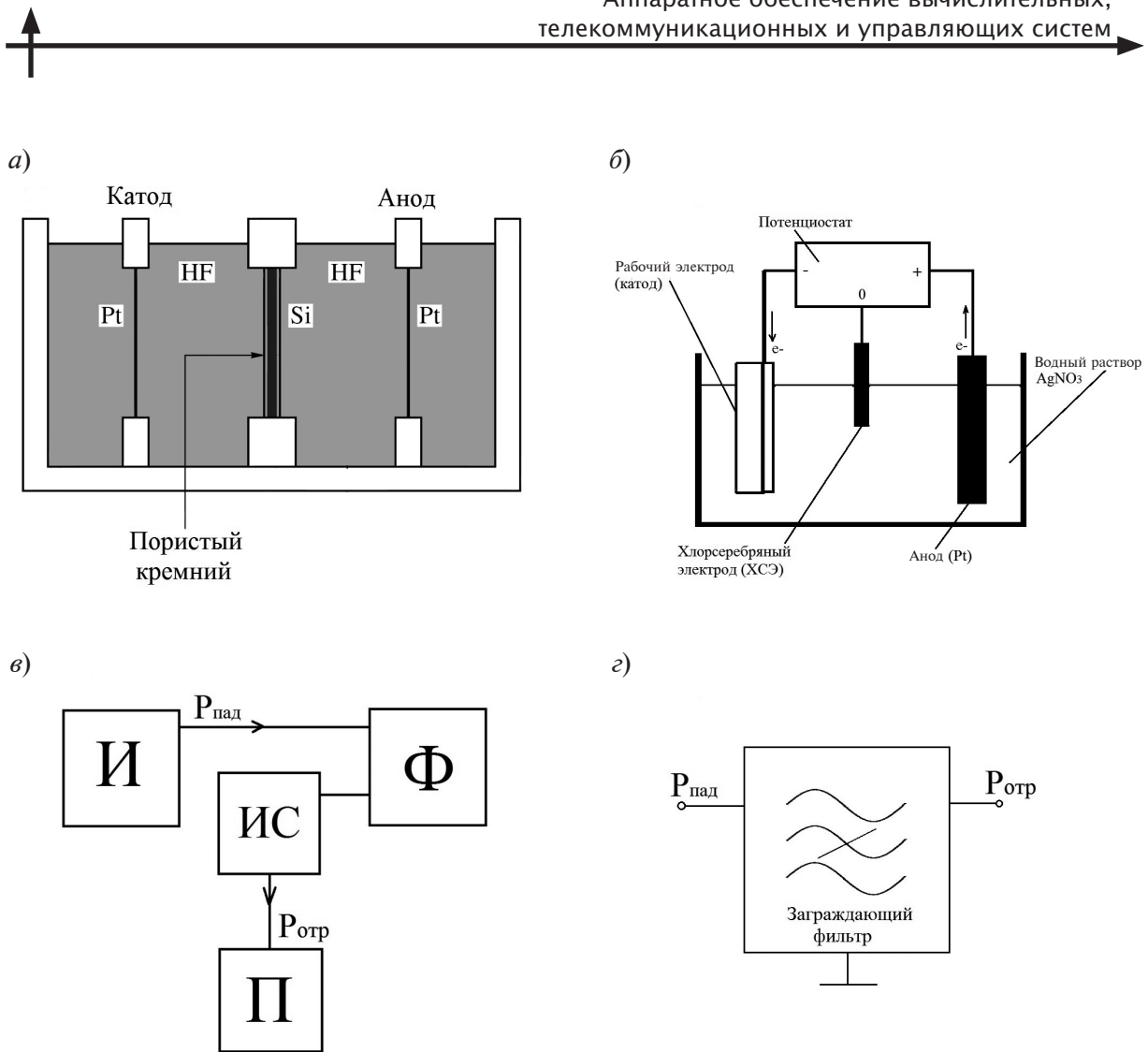


Рис. 3. Технология синтеза фильтра на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра:

a – схематическое изображение ячейки для анодирования, реализующей метод Унно-Имаи; *б* – схематическое изображение ячейки катодного электрохимического осаждения; *в* – схема экспериментальной установки; *г* – схема частотно-избирательной части флуоресцентного микроскопа

ность сигнала, поступающего на фильтр; $P_{отр}$ – мощность отраженного сигнала; λ – длина волны, (нм) прототипов заграждающих фильтров на основе плазмонного резонанса наночастиц серебра.

На рис. 3 *г* изображена частотно-избирательная часть флуоресцентного микроскопа (отражающий эмиссионный фильтр). Когда серебро поступает на подложку из пористого кремния, распределение поверхностной энергии способствует образованию фрактальных агрегатов. В зависимости от времени анодирования и плотности тока анодирования изменяются параметры образующихся пор (глубина и

разветвленность пористой структуры).

На рис. 4 изображены характеристики затухания прототипов фильтров в зависимости от величины тока анодирования. Отчетливо видна полоса поглощения на длине волны $\lambda_0 = 360$ нм. Существование данной полосы поглощения согласуется с теоретическими результатами, полученными в [7] и обусловлено наличием пика поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра. Интенсивность поглощения на данной длине волны растет с увеличением плотности тока анодирования с 2 до 30 мА/см², что свидетельствует о росте концентрации на поверхности

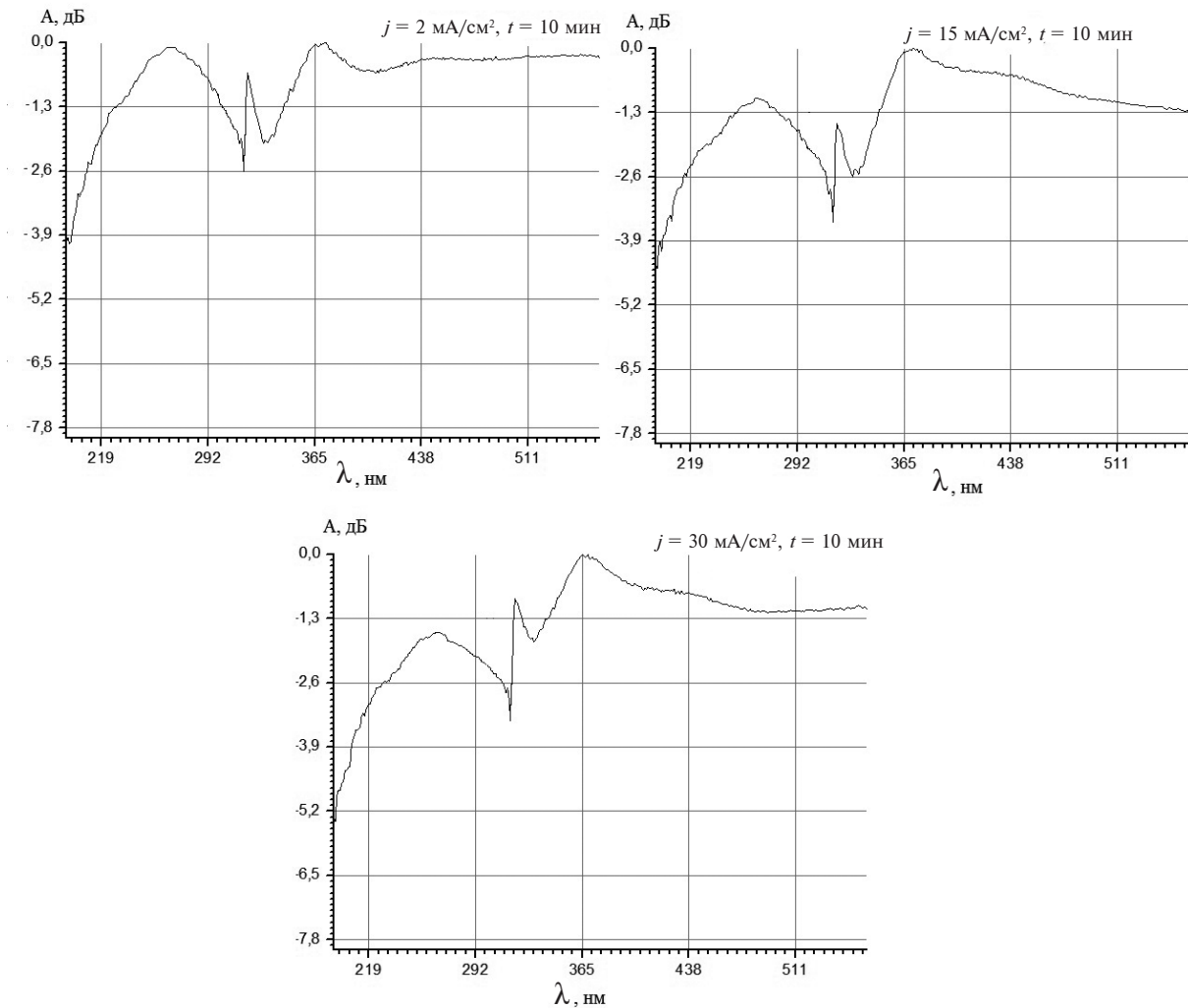


Рис. 4. Характеристики затухания прототипов на основе плазмонного резонанса в диапазоне от 190 до 600 нм в зависимости от плотности тока анодирования $j = 2, 15, 30 \text{ mA/cm}^2, t = 10 \text{ мин}$

кремниевой матрицы пор сферической формы, в которых образуются наночастицы серебра формы, близкой к сферической на поверхности пористой кремниевой матрицы.

На рис. 5 изображены спектры оптического поглощения прототипов фильтров в зависимости от времени анодирования. Помимо полосы поглощения положением $\lambda_0 = 360 \text{ нм}$, в спектре наблюдается широкая полоса (60 нм) в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda_0 = 265 \text{ нм}$). Ее существование связано с образованием разветвленных фрактальных агрегатов серебра Ag на по-

верхности пористой матрицы [8].

Уровень подавления оптического сигнала в полосе выше 3 дБ (до 40 дБ) может быть достигнут путем синтеза массива плазмонных наночастиц, обладающих меньшим разбросом по размерам и фрактальностью [8]. Увеличение плотности тока анодирования кремниевой матрицы [9] позволит сократить неравномерность в полосе поглощения до 0,1 дБ. В то же время, это приведет к значительному сокращению ширины полосы поглощения $\Delta\lambda$ (с 60 до 10 нм), что позволит приблизиться по данному показателю к современным

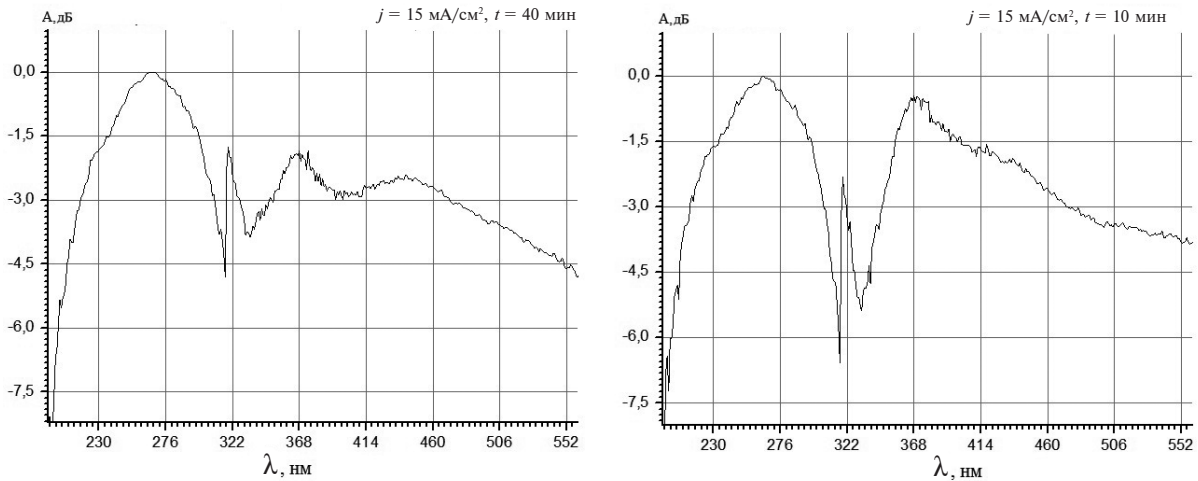


Рис. 5. Характеристики затухания прототипов на основе плазмонного резонанса в диапазоне от 190 до 600 нм в зависимости от времени анодирования $j = 15 \text{ мА/см}^2$, $t = 10 \text{ мин}$

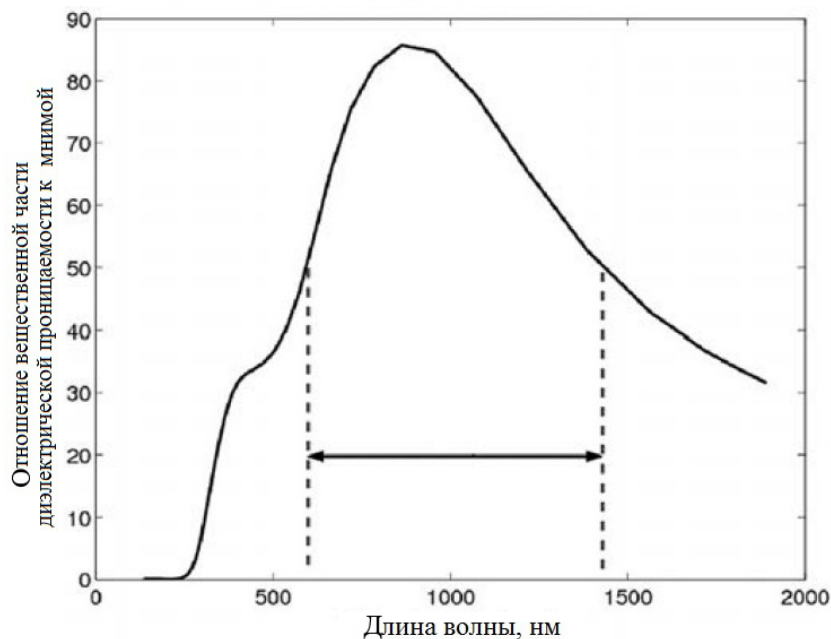


Рис. 6. Диапазон эффективного возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в серебре [5]

тонкопленочным интерференционным фильтрам [10].

Изложенное выше позволяет сделать вывод о возможности обеспечения достаточного уровня подавления возбуждающего сигнала флуоресцентного микроскопа для набора контрастирующих агентов в широком диапазоне оптического спектра (λ_0

от 200 до 1600 нм) [11], изменяя условия синтеза кремниевой пористой матрицы. При этом также существует возможность регулирования ширины полосы поглощения в пределах 200–1600 нм (рис. 6) путем синтеза композиционных массивов наночастиц различных форм и материалов (Ag, Au, Ni) [5, 12].

Разработана принципиально новая технология синтеза плазмонного фильтра на основе массива наночастиц серебра, не требующая жидкостного травления металлического слоя на обратной поверхности кремния. Реализован прототип фильтра на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра с двумя полосами поглощения 260 и 360 нм. При увеличении плотности тока анодирования подавление в полосе 260 нм снижается на 1,5 дБ. Исследованы возможности регулировки параметров фильтра по ширине полосы поглощения (10–70 нм), по величине подавления в полосе (до 40 дБ), по положению полосы поглощения (200–1600 нм), по неравномерности подавления в полосе поглощения (до 0,1 дБ).

Таким образом, реализованный прототип фильтра на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра обладает следующими преимуществами по сравнению с современными интерференционными фильтрами: более широкий спектральный диапазон, полоса пропускания перестраивается за счет изменения геометрических параметров и материалов наночастиц, отсутствие паразитных полос пропускания в рабочем диапазоне длин волн (в отличие от цепочечных волновых фильтров [1]). Фильтр способен функционировать в насыщенных влагой средах, таких как химические и биологические растворы, в которых реакции между органическими растворами и металлическими наночастицами не проходят.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Лапшин Б.А.** Оптические гетероструктуры. Новая теория и расчет. СПб.: БХВ-Петербург, 2012, 480 с.
2. **Ploem J., Tanke J.** Introduction to fluorescence microscopy. New York: Oxford University Press, 1987. 576 p.
3. **Bibette J.** Monodisperse ferrofluid emulsions // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 122. No. 2. Pp. 37–42.
4. **Unno H., Imai K., Muramoto S.** Dissolution Reaction Effect on Porous-Silicon Density // J. of the Electrochemical Society. 1987. Vol. 243. No. 24. Pp. 358–362.
5. **Mayergoyz I.D.** Plasmon Resonances in Nanoparticles. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte. Ltd., 2013. 325 p.
6. **Fu Y.Q., Zhu S.L., Zhou X.L., Zhao W.** Rhombic silver nanoparticles array-based plasmonic filter // International J. of Modern Physics B. 2011. Vol. 25. No. 19. Pp. 2557–2566.
7. **Ghauharali R.I., Brakenhoff G.J.** Fluorescence photobleaching-based image standardization for fluorescence microscopy // J. of Microscopy. 2001. Vol. 198. No. 2. Pp. 88–100.
8. **Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Pshchelko**

- N.S., Anchkov M.G., Levine K.L.** Investigating Properties of Gas-Sensitive Nanocomposites Obtained via Hierarchical Self-Assembly // Smart Nanoobjects: Synthesis and Characterization. New York: Nova Science Publishers, 1999. 569 p.
9. **Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkova M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik J.M.** Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // J. of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. No. 3. Pp. 590–595.
10. **Liu Y.J., Si G.Y., Leong E.S.P.** Optically tunable plasmonic color filters. Applied Physics A. 2012. Vol. 107. No. 1. Pp. 49–54.
11. **Liu Y.J., Leong E.S.P., Wang B. et al.** Optical transmission enhancement and tuning by overlying liquid crystals on a gold film with patterned nanoholes // Plasmonics. 2011. Vol. 6. No. 4. Pp. 659–664.
12. **Jing L., Haoyuan C., Kai T., Lingqi K.** Plasmonic Filters Based on Lithographically Patterned Hexagonally Arranged Triangular Silver Nanoparticles Array // Advances in Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 7. No. 21. Pp. 367–376.

REFERENCES

1. **Lapshin B.A.** *Opticheskie geterostruktury. Novaya teoriya i raschet* [Optical heterostructures. Novel theory and calculations]. St. Petersburg:

- BKhV-Petersburg Publ., 2012, 480 p. (rus)
2. **Ploem J., Tanke J.** *Introduction to fluorescence microscopy*, New York, Oxford University Press,

1987, 576 p.

3. **Bibette J.** Monodisperse ferrofluid emulsions. *Journal Magn. Magn. Mater.*, 1993, Vol. 122, No. 2, Pp. 37–42.

4. **Unno H., Imai K., Muramoto S.** Dissolution Reaction Effect on Porous-Silicon Density. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, Vol. 243, No. 24, Pp. 358–362.

5. **Mayergoyz I.D.** *Plasmon Resonances in Nanoparticles*. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte. Ltd., 2013, 325 p.

6. **Fu Y.Q., Zhu S.L., Zhou X.L., Zhao W.** Rhombic silver nanoparticles array-based plasmonic filter. *International Journal of Modern Physics B*, 2011, Vol. 25, No. 19, Pp. 2557–2566.

7. **Ghauharali R.I., Brakenhoff G.J.** Fluorescence photobleaching-based image standardization for fluorescence microscopy. *Journal of Microscopy*, 2001, Vol. 198, No. 2, Pp. 88–100.

8. **Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Pshchelko N.S., Anchkov M.G., Levine K.L.** Investigating Properties of Gas-Sensitive Nanocomposites Obtained via Hierarchical Self-Assembly in book:

Smart Nanoobjects: Synthesis and Characterization. New York: Nova Science Publishers, 1999, 569 p.

9. **Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkova M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik J.M.** Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, Vol. 358, No. 3, Pp. 590–595.

10. **Liu Y.J., Si G.Y., Leong E.S.P.** Optically tunable plasmonic color filters. *Applied Physics A*, 2012, Vol.107, No. 1, Pp. 49–54.

11. **Liu Y.J., Leong E.S.P., Wang B. et al.** Optical transmission enhancement and tuning by overlying liquid crystals on a gold film with patterned nanoholes. *Plasmonics*, 2011, Vol. 6, No. 4, Pp. 659–664.

12. **Jing L., Haoyuan C., Kai T., Lingqi K.** Plasmonic Filters Based on Lithographically Patterned Hexagonally Arranged Triangular Silver Nanoparticles Array. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, Vol. 7, No. 21, Pp. 367–376.

СМЕРДОВ Ростислав Сергеевич – аспирант кафедры общей и технической физики факультета фундаментальных и гуманитарных дисциплин Национального минерально-сырьевого университета «Горный».

199106, Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д. 2.

E-mail: rostofan@gmail.com

SMERDOV Rostislav S. *National Mineral Resources University.*

199106, 2, line 21 V.O., St. Petersburg, Russia.

E-mail: rostofan@gmail.com

ЛОБОДА Вера Владимировна – доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, кандидат физико-математических наук.

195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

E-mail: vera_loboda@mail.ru

LOBODA Vera V. *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.

E-mail: vera_loboda@mail.ru

СПИВАК Юлия Михайловна – доцент кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), кандидат физико-математических наук.

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5.

E-mail: ymkangeeva@yandex.ru

SPIVAK Yulia M. *St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”.*

197376, Professora Popova Str. 5, St. Petersburg, Russia.

E-mail: ymkangeeva@yandex.ru

МОШНИКОВ Вячеслав Алексеевич – профессор кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), доктор физико-математических наук.

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5.

E-mail: vamoshnikov@mail.ru

MOSHNIKOV Vyacheslav A. St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”.

197376, Professora Popova Str. 5, St. Petersburg, Russia.

E-mail: vamoshnikov@mail.ru