

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 535.36

**ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛАЗМОННО-РЕЗОНАНСНЫХ  
СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТЫХ ТРЕУГОЛЬНЫХ  
НАНОПРИЗМ ПУТЕМ СНИЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ**

**Арина Игоревна Псарёва<sup>1,2</sup>, Татьяна Игоревна Шабатина<sup>1,2</sup>,  
Владимир Евгеньевич Боченков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, факультет радиоэлектроники и лазерной техники, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики, Москва, Россия

**Автор, ответственный за переписку:** Боченков Владимир Евгеньевич, boch@kinet.chem.msu.ru

**Аннотация.** Зависимость частоты поверхностного плазмонного резонанса от изменения диэлектрической проницаемости среды вблизи металлических наноструктур открывает возможности их использования в качестве универсальной платформы для создания биохимических датчиков. Повышение чувствительности таких систем, позволяющее детектировать минимальное изменение показателя преломления при адсорбции небольшого числа молекул аналита на поверхности плазмонных наночастиц, представляет практический интерес. Одним из подходов к увеличению чувствительности массивов наноструктур служит нивелирование влияния подложки, которое заключается в том, что при возбуждении поверхностно-плазмонного резонанса значительная часть локально усиленного электрического поля, определяющего возможность детектирования, находится в объеме материала подложки и недоступна для молекул аналита. С помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области изучена чувствительность массива золотых треугольных нанопризм к изменению показателя преломления среды в зависимости от высоты дополнительного диэлектрического слоя под частицами. Показано, что прирост чувствительности достигает  $42 \pm 6\%$  при высоте слоя 15 нм, при этом дальнейшее увеличение толщины спейсера не приводит к существенному увеличению чувствительности системы.

**Ключевые слова:** локализованный поверхностно-плазмонный резонанс, золотые нанопризмы, оптические биосенсоры, наноструктуры, компьютерное моделирование

**Благодарности.** Авторы работы благодарят проф. Д.С. Сазерленда (D.S. Sutherland) из университета г. Орхус (Дания) за предоставленную возможность использования вычислительных мощностей.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00454).

**Для цитирования:** Псарёва А.И., Шабатина Т.И., Боченков В.Е. Повышение чувствительности плазмонно-резонансных сенсорных систем на основе золотых треугольных нанопризм путем снижения влияния подложки // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 4. С. 277–282.

## ORIGINAL ARTICLE

**IMPROVING REFRACTIVE INDEX SENSITIVITY OF TRIANGULAR GOLD NANOPRISMS BY REDUCING THE SUBSTRATE EFFECT****Arina I. Psareva<sup>1,2</sup>, Tatiana I. Shabatina<sup>1,2</sup>, Vladimir E. Bochenkov<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Moscow State Technical University N.E. Bauman, Faculty of Radioelectronics and Laser Engineering, Moscow, Russia<sup>2</sup> Moscow State University. M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Kinetics, Moscow, Russia**Corresponding author:** Vladimir E. Bochenkov, boch@kinet.chem.msu.ru

**Abstract.** Sensitivity of surface plasmon resonance to the changes of the refractive index near metal nanostructures enables their application as a universal platform for biosensing. Improving the sensitivity of such systems, that would allow the detection of tiny changes in refractive index due to adsorption of a small amount of analyte on the surface of plasmonic nanoparticles, is of great practical importance. One of the approaches to enhanced sensitivity of plasmonic nanostructures is to reduce the so-called “substrate effect”: since a significant part of enhanced electric field is directed into the substrate, it becomes inaccessible to the analyte molecules and hence is not involved in sensing. Here, by using finite-difference time-domain simulations, we study the bulk refractive index sensitivity of elevated gold nanoprisms as a function of the thickness of an additional dielectric layer. We show that the effect reaches the value of  $42 \pm 6\%$  at the spacer layer thickness of 15 nm. Further increase of the dielectric layer thickness does not lead to any sensitivity change.

**Keywords:** Localized surface plasmon resonance, gold nanoprisms, optical biosensors, nanostructures, computer simulation of nanostructures

**Acknowledgements.** The authors thank Prof. D.S. Sutherland (D.S. Sutherland) from the University of Aarhus (Denmark) for the opportunity to use computing resources.

**Financial Support.** The work is supported by Russian Science Foundation grant number 22-23-00454.

**For citation:** Psareva A.I., Shabatina T.I., Bochenkov V.E. Improving Refractive Index Sensitivity of Triangular Gold Nanoprisms by Reducing the Substrate Effect // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 4. P. 277–282.

Наночастицы благородных металлов и полупроводников обладают уникальными свойствами, которые обусловлены возможностью возбуждения локализованного поверхностно-плазмонного резонанса – коллективных осцилляций электронной плотности на границе металл-диэлектрик, сопровождающихся поглощением и рассеянием света определенной длины волны [1–4]. Благодаря этому явлению такие наночастицы находят широкое применение в различных областях науки и производства: от оптических приборов и микроэлектроники до фотокатализаторов, биомедицинских препаратов и биосенсоров. Использование плазмонных наночастиц в оптических биосенсорах обусловлено зависимостью частоты плазмонного резонанса от диэлектрической проницаемости

среды. Адсорбция молекул аналита из раствора на поверхности металла приводит к локальному изменению показателя преломления, что может быть экспериментально зафиксировано по изменению положения пика полосы плазмонного резонанса в спектре экстинкции [5, 6].

Чувствительность наноструктуры по отношению к адсорбции на ее поверхности в разных точках неодинакова и является наибольшей в областях с локализацией электрического поля [7]. Известно также, что чувствительность плазмонных наноструктур, сформированных на поверхности стекла, меньше чувствительности наночастиц аналогичной формы в растворе. Это объясняется тем, что значительная доля усиленного оптического поля находится в объеме подложки, что делает указанные области недоступ-

ными для анализа. Этот эффект в литературе принято называть «эффектом подложки» [8]. В настоящее время предложено несколько подходов для нивелирования негативного влияния подложки. Так, можно использовать подложки из материала с более низким показателем преломления [9], применять химическое травление подложки в промежутках между частицами [10] или осаждать металл на дополнительный подслои, повторяющий форму плазмонных наноструктур, что позволяет «приподнять» частицы над поверхностью подложки [11]. Несмотря на то, что эффект увеличения чувствительности при добавлении дополнительного диэлектрического слоя был экспериментально продемонстрирован на ряде плазмонных наноструктур, вид зависимости чувствительности наночастиц от их высоты над подложкой, а также величина максимально возможного эффекта от добавления дополнительного спейсерного слоя в настоящее время остаются недостаточно изученными. Одной из наиболее интересных и вместе с тем достаточно простых плазмонных систем являются массивы треугольных нанопризм из золота, которые получают с помощью наносферной литографии [12, 13]. При таком подходе полимерные наносферы одинакового диаметра, осажденные на подложку в виде сплошного плотноупакованного слоя, используют в качестве литографической маски при вакуумном осаждении металла. После удаления наносфер на подложке остается рисунок из наночастиц с треугольной формой, определяемой промежутками между сферами в слое. Этот метод допускает простое введение дополнительной стадии предварительного осаждения диэлектрика, например  $\text{SiO}_2$ .

В настоящей работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (Finite-Difference Time-Domain, FDTD) изучена чувствительность массива золотых треугольных нанопризм к изменению показателя преломления среды при изменении высоты дополнительного диэлектрического слоя под частицами.

### Экспериментальная часть

Численное моделирование проводили с помощью программы FDTD Solutions (Ansys) [14]. Для задания формы нанопризм использовали массив из семи цилиндров с диаметром  $D = 250$  нм, расположенных на расстоянии 240 нм друг от друга, как показано на рис. 1, А. Промежутки между цилиндрами при пересечении со слоем

золота толщиной 20 нм сформировали шесть треугольных нанопризм с длиной стороны  $a$ , равной 60 нм. Аналогично задавали область, соответствующую дополнительному слою под наночастицами золота. При моделировании массива частиц использовали периодические граничные условия в плоскости  $X$ – $Y$ . Для золота применяли приближенную диэлектрическую функцию, построенную с помощью аппроксимации экспериментальных данных [15], для подложки и дополнительного слоя с варьируемой толщиной – постоянный показатель преломления  $n = 1,55$ . В области наночастиц использовали сетку с пространственной дискретизацией  $2 \times 2 \times 2$  нм.

Чувствительность рассчитывали по формуле

$$S = \Delta\lambda_m / \Delta n,$$

где  $\Delta\lambda_m$  – сдвиг полосы плазмонного резонанса,  $\Delta n$  – изменение показателя преломления среды. Для этого моделировали спектры пропускания при разных значениях  $n$ , которые варьировали в диапазоне  $n = 1,33$ – $1,48$ . Для облучения использовали плоскую волну, распространяющуюся по нормали к подложке со стороны стекла. Из полученных спектров определяли длину волны  $\lambda_m$ , соответствующую минимуму пропускания, и по наклону зависимости  $\lambda_m(n)$  определяли чувствительность для некоторой толщины подслоя  $h_d$ . Затем процедуру повторяли для других значений  $h_d$ .

### Результаты и их обсуждение

В рассчитанных спектрах пропускания исследуемых образцов наблюдается интенсивная полоса в области 800–900 нм, отвечающая возбуждению локализованного поверхностно-плазмонного резонанса, которая сдвигается в красную область при увеличении показателя преломления среды. Для примера на рис. 2, А приведены спектры, полученные для нанопризм с высотой диэлектрического основания  $h_d = 10$  нм и разными показателями преломления среды. Аналогичным образом были рассчитаны спектры для значений  $h_d$ , равных 0, 4, 8, 12, 16 и 20 нм. Чувствительность системы при каждом значении высоты основания  $h_d$  определяли по наклону зависимости положения минимума пропускания от показателя преломления среды. Поскольку расстояние между соседними частицами в системе составляет около 70 нм, сильное взаимодействие между ними отсутствует. При этом благодаря упорядоченному расположению частиц реализуется, с учетом

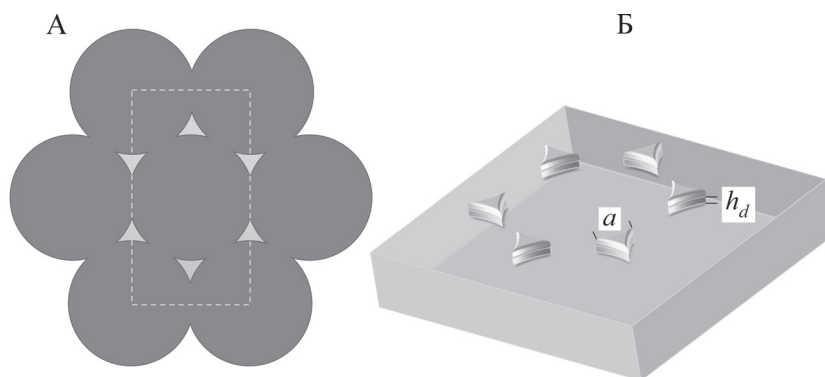


Рис. 1. Моделируемая система: А – построение с помощью геометрического пересечения массива цилиндров и слоя золота (пунктирной линией показана граница области ячейки с периодическими граничными условиями); Б – трехмерный вид полученных наночастиц на стеклянной подложке с дополнительным слоем диэлектрика высотой  $h_d$

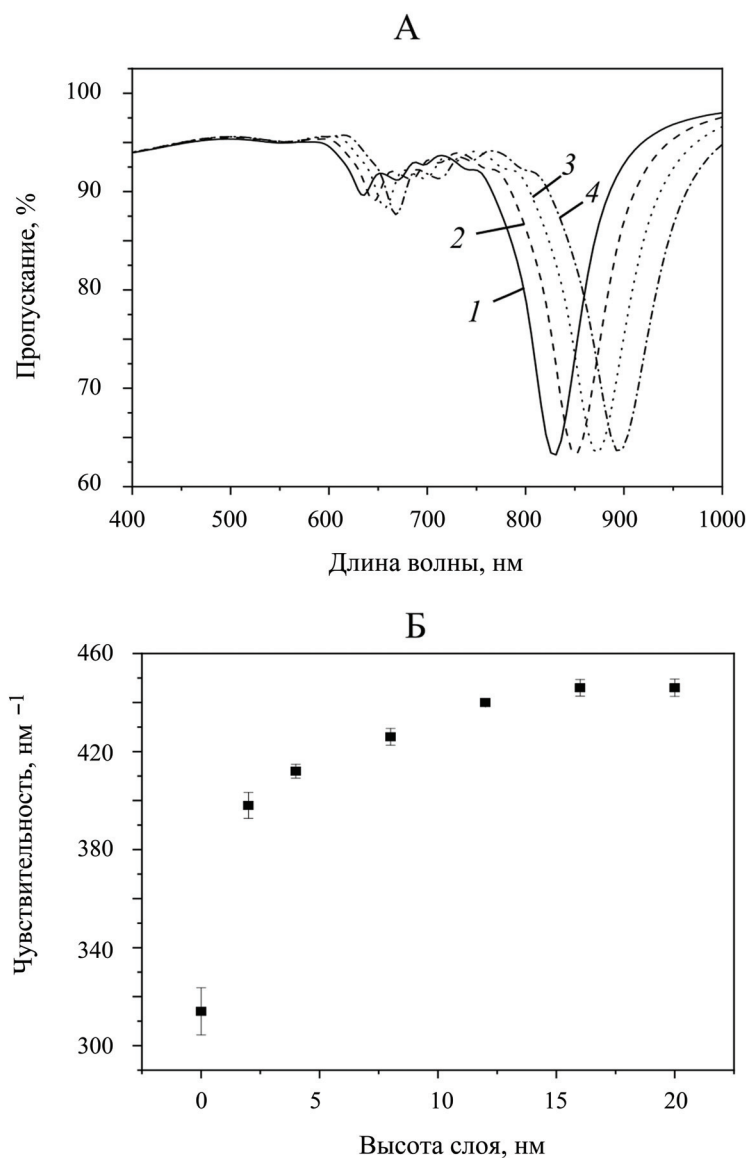


Рис. 2. А – рассчитанные спектры пропускания массива треугольных золотых нанопризм при высоте диэлектрического основания 10 нм в зависимости от значения показателя преломления (1 – 1,33; 2 – 1,38; 3 – 1,43; 4 – 1,48); Б – полученная зависимость чувствительности от высоты добавленного диэлектрического слоя

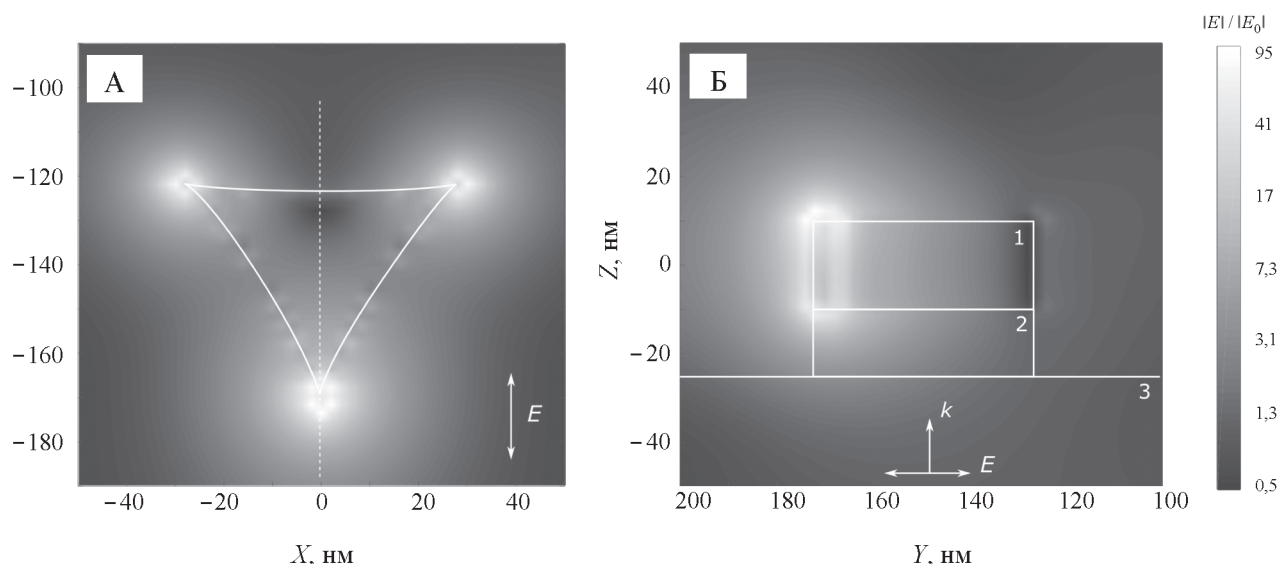


Рис. 3. Локальное усиление электрического поля  $|E|/|E_0|$  вблизи золотой треугольной нанопризмы на диэлектрическом основании высотой 15 нм в плоскости: А – XY при  $Z = 10$  нм; Б – YZ при  $X = 0$  нм (1 – золотая наночастица, 2 – диэлектрическое основание, 3 – подложка)

периодических граничных условий, слабое взаимодействие, приводящее к сужению полосы плазмонного резонанса [16].

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 2, Б, где показано, что чувствительность массива золотых нанопризм, нанесенных непосредственно на поверхность стеклянной подложки ( $h_d = 0$ ), составляет  $314 \pm 10 \text{ нм}^{-1}$ . При увеличении толщины диэлектрического слоя чувствительность системы сначала резко повышается, а затем постепенно выходит на плато на уровне  $446 \pm 4 \text{ нм}^{-1}$  при высоте основания около 15 нм. Дальнейшее увеличение не приводит к повышению чувствительности. Таким образом, введение дополнительного диэлектрического слоя позволяет добиться увеличения чувствительности системы на  $42 \pm 6\%$ .

На рис. 3 представлены результаты расчета локального усиления электрического поля вблизи золотой нанопризмы на диэлектрическом основании высотой 15 нм при возбуждении локализованного плазмонного резонанса. Полученные данные показывают, что напряженность поля достигает наибольшего усиления вблизи вершин нанопризмы, затухая по мере удаления от поверхности металла. Рассмотрение распределения электрического поля в плоскости, перпендикулярной поверхности подложки, которое представлено на рис. 3, Б, позволяет объяснить наблюдаемое поведение чувствительности полосы плазмонного резо-

нанса к показателю преломления среды при изменении высоты диэлектрического основания. Видно, что наличие основания позволяет сделать доступной для анализа часть усиленного поля, которая в противном случае скрыта в объеме подложки. Также видно, что высота основания 15 нм соответствует расстоянию, на котором усиление поля полностью затухает, что объясняет наличие плато на зависимости, представленной на рис. 2, Б.

### Заключение

Результаты проведенного моделирования свидетельствуют о том, что с увеличением высоты диэлектрического основания под массивом треугольных наночастиц золота чувствительность полосы плазмонного резонанса к показателю преломления среды повышается за счет высвобождения части области повышенного электрического поля на  $42 \pm 6\%$  (от  $314 \pm 10 \text{ нм}^{-1}$  до  $446 \pm 4 \text{ нм}^{-1}$ ). Установлено, что оптимальная высота дополнительного слоя, при которой достигается наибольший прирост чувствительности, составляет 15 нм. Дальнейшее увеличение не приводит к увеличению чувствительности. Полученные результаты могут быть использованы при конструировании биохимических датчиков на основе плазмонных наночастиц, нанесенных на подложки, в первую очередь, с применением наносферной литографии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moores A., Goettmann F., *New J. of Chemistry* 2006. Vol. 30. N 8. P. 1121–1132.
2. Martin C. R., *Science* 1994. Vol. 266. P. 1961–1966.
3. Camargo, P. H. C., Cortés, E. *Plasmonic Catalysis*; Wiley VCH, 2021. Vol. P. 352.
4. Astapenko V.A., Sakhno S.V., Hegbusi O.J., Trahtenberg L.I. // *J. Phys. Chem.* 2017. Vol. 121. P. 28581–28586.
5. Mejía-Salazar, J. R., Oliveira, O. N. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 10617–10625.
6. Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O., Shah N.C., Zhao J., Van Duyne R.P. // *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7. P. 442–453.
7. Sannomiya T., Scholder O., Jefimovs K., Hafner C., Dahlin A.B. // *Small*. 2011. Vol. 7. P. 1653–1663.
8. Larsson E.M., Alegret J., Käll M., Sutherland D.S. // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 1256–1263.
9. Brian B., Sepúlveda B., Alaverdyan Y., Lechuga L.M., Käll M. // *Opt. Express*. 2009. Vol. 17. P. 2015–2023.
10. Zhang X., Li Z., Ye S., Wu S., Zhang J., Cui L., Li A., Wang T., Li S., Yang B. // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 8903–8910.
11. Bochenkov, V.E., Frederiksen M., Sutherland D.S. // *Opt. Express*. 2013. Vol. 21. P. 14763–14770.
12. Hultheen J.C., Van Duyne R.P.J. // *Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1995. Vol. 13. P. 1553–1558.
13. Ansys Inc. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ansys.com/en-in/products/photonics/fdtd>
14. Johnson P.B., Christy R.W. // *Optical Constants of Noble Metals. Phys Rev B.* 1972. Vol. 6. N 12. P. 4370–4379.
15. Lamprecht B., Schider G., Lechner R.T., Ditlbacher H., Krenn J.R., Leitner A., Aussenegg F.R. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. N 20. P. 4721.

**Информация об авторах**

Псарёва Арина Игоревна – магистрант факультета радиоэлектроники и лазерной техники Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана; стажер кафедры химической кинетики химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, [arsareva@mail.ru](mailto:arsareva@mail.ru);

Шабатина Татьяна Игоревна – проф. факультета фундаментальных наук Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана; вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор, [tatyanaashabatina@yandex.ru](mailto:tatyanaashabatina@yandex.ru);

Боченков Владимир Евгеньевич – вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук, [boch@kinet.chem.msu.ru](mailto:boch@kinet.chem.msu.ru).

**Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.12.2021;  
одобрена после рецензирования 12.02.2022;  
принята к публикации 14.02.2022.