Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

А. К. Сарычев, А. В. Иванов, К. Н. Афанасьев, И. В. Быков, И. А. Богинская, И. Н. Курочкин, А. Н. Лагарьков, А. М. Мерзликин, В. В. Михеев, Д. В. Негров, И. А. Рыжиков, М. В. Седова, Усиление локальных электромагнитных полей оптическими периодическими резонаторами, *Квантовая электроника*, 2018, том 48, номер 12, 1147–1152

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
http://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.227.114.113
7 октября 2024 г., 16:26:35

Усиление локальных электромагнитных полей оптическими периодическими резонаторами

А.К.Сарычев, А.В.Иванов, К.Н.Афанасьев, И.В.Быков, И.А.Богинская, И.Н.Курочкин, А.Н.Лагарьков, А.М.Мерзликин, В.В.Михеев, Д.В.Негров, И.А.Рыжиков, М.В.Седова

Исследованы периодически профилированные метаповерхности кремния и такие же поверхности, покрытые тонким слоем серебра, с целью увеличения отношения сигнал/шум при наблюдении комбинационного рассеяния света от молекулярных соединений. Шумом при этом является неизбежная фоновая люминесценция молекул. Экспериментальные результаты и результаты компьютерного моделирования демонстрируют аномальный оптический отклик, возникающий вследствие возбуждения металлодиэлектрических поверхностных резонансов. Продемонстрирован усиленный сигнал комбинационного рассеяния от органических молекул 5,5′-дитиобис(2-нитробензойной) кислоты (ДТНБ), нанесенных на метаповерхность. Предложенная метаповерхность позволяет достичь значительного увеличения сигнала КР по сравнению с сигналом люминесценции и является эффективной подложкой для реализации гигантского комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: *метаповерхность, плазмонный резонанс, диэлектрические резонаторы, кремний, наноструктуры, гигантское комбинационное рассеяние света.*

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к высокодобротным оптическим резонаторам с низкими потерями в связи с их широким использованием как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. Возбуждение поверхностных плазмонов в металлических наночастицах часто используется для усиления локального электрического поля [1]. Однако оптический отклик металлов демпфируется большими омическими потерями, которые вызваны межзонными и внутризонными переходами, а также поверхностным рассеянием электронов. Общим недостатком всех наноструктурированных металлов, используемых при исследовании гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, является химическая нестабильность и деградация на воздухе, что приводит к неконтролируемому изменению их поверхностей. Наиболее стабильны золотые наноструктуры, однако золото имеет большие межзонные потери в большей части видимого диапазона ($\lambda < 600$ нм) [2]. Диэлектрические резонаторы являются очевидной альтернативой металлическим наночастицам. Электромагнитные резонансы можно возбудить в любом образце диэлектрика с низкими потерями. Среди всех электромагнитных мод наибольшей добротности ($Q = 10^7 - 10^9$ [3–8]) достигают моды шепчущей галереи. Оптические резонаторы, в которых реализуются моды шепчущей галереи, могут быть изготовлены из кремния, а также из полупроводников III–V групп и иметь форму диска, сферы, цилиндра или тора.

Впервые общее аналитическое решение для поверхностного плазмона, возбужденного в тонкой металлической пленке с модулированной толщиной, было получено в работе [9], где показано, что в пленке происходит усиление оптических эффектов, в том числе возникновение оптической бистабильности. Плазмонные моды, возбуждаемые в металлодиэлектрических многослойных структурах, исследованы в работах [10–23]. В работе [16] авторы рассматривают кольцо металлических наночастиц, взаимодействующих друг с другом, а также со смежным диэлектрическим микрорезонатором. Плазмонный резонанс в кольце приводит к значительному увеличению электромагнитного поля вблизи поверхности диэлектрического микрорезонатора вдали от кольца. Стоит отметить, что это поле усиливается в меньшей степени в случае разделенных металлических наночастиц и диэлектрических микрорезонаторов [15]. Распространение света в диэлектрических метаматериалах обсуждается в обзоре [22]. Усиление электрического поля и эффект ГКР в периодических метапленках на основе диэлектрических микрогребней в микроволновом и оптических диапазонах исследованы в работах [13, 21, 24–28]. Диэлектрические резонансы в случайных фасетчатых метапленках на основе церия были рассмотрены в [29]. Экспериментальное наблюдение усиления эффекта ГКР в серебряных наночастицах на поверхности пористого кремния обсуждается в работе [30].

В настоящей работе мы исследуем взаимодействие света с диэлектрической метаповерхностью, образованной из периодических кремниевых гребней с тонким поверхностным слоем серебра. На метаповерхности могут реализовываться металлодиэлектрические резонансы в

А.К.Сарычев, А.В.Иванов, К.Н.Афанасьев, И.В.Быков, И.А.Богинская, А.Н.Лагарьков, А.М.Мерзликин, И.А.Рыжиков, М.В.Седова. Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, 13;
e-mail: sarychev_andrey@yahoo.com
И.Н.Курочкин. Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4; Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы
В.В.Михеев, Д.В.Негров. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, ул. Первомайская, 5

Поступила в редакцию 9 октября 2018 г., после доработки – 18 октября 2018 г.

видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Исследуются аномальные оптические свойства метаповерхности. Демонстрируется эффект ГКР на такой кремниевой метаповерхности с нанесенными на нее молекулами 5,5′-дитиобис(2-нитробензойной) кислоты (ДТНБ), которые выполняют роль индикатора локального усиления оптического электромагнитного поля.

2. Изготовление образцов

При исследовании КР света наблюдение полезного сигнала КР затруднено присутствием фоновой люминесценции. Поэтому используются различные способы и методы, позволяющие увеличить отношение интенсивностей КР и люминесценции (отношение сигнал/шум). Мы предлагаем новый подход к решению такой задачи и для этого исследуем метаповерхность кремния, выполненную в виде микрогребней. Основное преимущество использования кремния в роли базового материала заключается в том, что в нем практически отсутствует люминесценция при взаимодействии с оптическим излучением. Кроме того, показатель преломления кремния $n + ik$ для видимой области спектра велик, а потери малы, например, для $\lambda = 700$ нм $n \approx 3.8$, $k \approx 0.01$ (рис.1).

Оптические потери в кремнии в видимой части спектра увеличиваются при уменьшении длины волны. Поскольку коэффициент усиления G сигнала ГКР приблизительно пропорционален четвертой степени локального электрического поля: $G \cong |E(r)/E_0|^4 \sim Q^4$ (см. [1], Разд. 3.6), для увеличения сигнала КР на три порядка достаточно иметь добротность $Q > 5$. Кремниевые гребни (рис.2) можно рассматривать как «диэлектрические» резонаторы. При любой конфигурации добротность кремниевого резонатора ограничена омическими потерями, т.к. добротность оценивается как $Q \approx n/k > 5$. Таким образом, метаповерхности на основе кремния могут быть использованы в качестве подложек для увеличения интенсивности ГКР (ГКР-подложки) в области длин волн, бóльших ~550 нм.

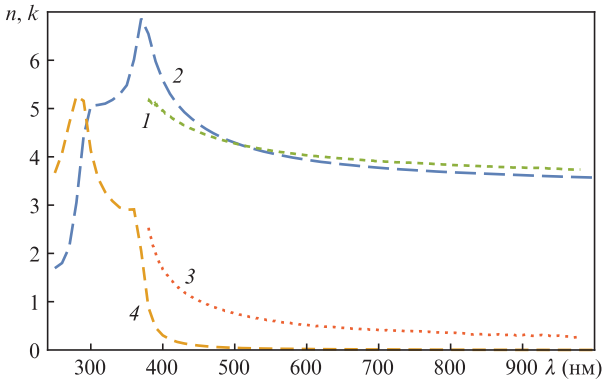

Рис.1. Экспериментально измеренные вещественные n (*1*, *2*) и мнимые k (*3*, *4*) части показателя преломления кремния; (*1*, *3*) – настоящая работа, (*2*, *4*) – данные из [31].

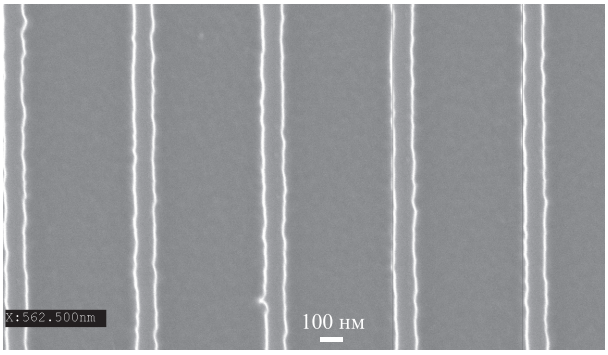

Рис.2. СЭМ-изображение метаповерхности из кремния со следующими параметрами: период 560 нм, высота гребня 70 нм, ширина 120 нм.

Рассмотрим метаповерхность в виде микрогребней из кремния Si (100) (рис.2). Структура сформирована на подложке Si (100) с использованием высокоразрешающей электронно-лучевой литографии (установка Crestec CABL 9000C) и последующего ионного травления кремния (установка CORIAL 200I). Для того чтобы достичь требуемых размеров гребней и углублений, травление осуществлялось через слой электронного резиста ARP 6200.04 в газовой смеси SF_6/Ar с высоким напряжением смещения. Высокое напряжение смещения в сухом процессе травления приводит к высокой скорости травления резиста, поэтому глубина выемок ограничена его толщиной (80 нм). Резистивный слой предварительно подвергся воздействию ускоряющего напряжения 50 кВ и дозы облучения 160 мкКл/см^2, после чего обработан проявителем AR 600-546. На поверхность кремниевых подложек в одной из серий был нанесен тонкий слой серебра толщиной ~20 нм методом электронно-лучевого испарения после удаления резиста. Морфология метаповерхности с геометрическими параметрами показана на рис.2.

3. Отражение от метаповерхности

Экспериментально были определены спектральные зависимости коэффициентов отражения света от метаповерхности с нанесенным слоем серебра и без такого слоя в диапазоне углов падения α от 20° до 70° и для различных направлений поляризации падающего света. Можно выделить четыре таких направления. Введем вектор $\boldsymbol{q}$, который является проекцией волнового вектора света $\boldsymbol{k}$ на плоскость метаповерхности. Направление поляризации, когда вектор $\boldsymbol{q}$ перпендикулярен направлению гребней, а электрическое поле $\boldsymbol{E}$ находится в плоскости падения, обозначим $p_\perp$, а коэффициент отражения света в этом случае – $R_{p_\perp}$. Коэффициент отражения $R_{p_\parallel}$ соответствует случаю, когда $\boldsymbol{q}$ и $\boldsymbol{E}$ параллельны направлению гребней, $R_{s_\parallel}$ – случаю, когда $\boldsymbol{q}$ параллелен, а $\boldsymbol{E}$ перпендикулярен направлению гребней, $R_{s_\perp}$ – случаю, когда $\boldsymbol{q}$ перпендикулярен, а $\boldsymbol{E}$ параллелен направлению гребней. Результаты экспериментов и расчетов для четырех поляризаций падающего света демонстрируют минимумы в зависимостях, которые смещаются при изменении угла падения (рис.3–5).

На рис.3 приведены спектральные зависимости коэффициентов отражения света от структуры без поверхностного слоя серебра, на рис.4 – аналогичные зависимости при наличии поверхностного слоя серебра толщиной 20 нм, а на рис.5 – результаты экспериментов и результаты численных расчетов для структуры с поверхностным слоем серебра. Численные расчеты проведены методом конечных элементов в системе COMSOL.

Спектральные положения основных резонансов приблизительно совпадают с длиной волны, соответствующей возникновению первого порядка дифракции, и приближенно описываются уравнением $\lambda = L(1 + \sin\alpha)$, где L – период структуры. Можно предположить, что наблю-

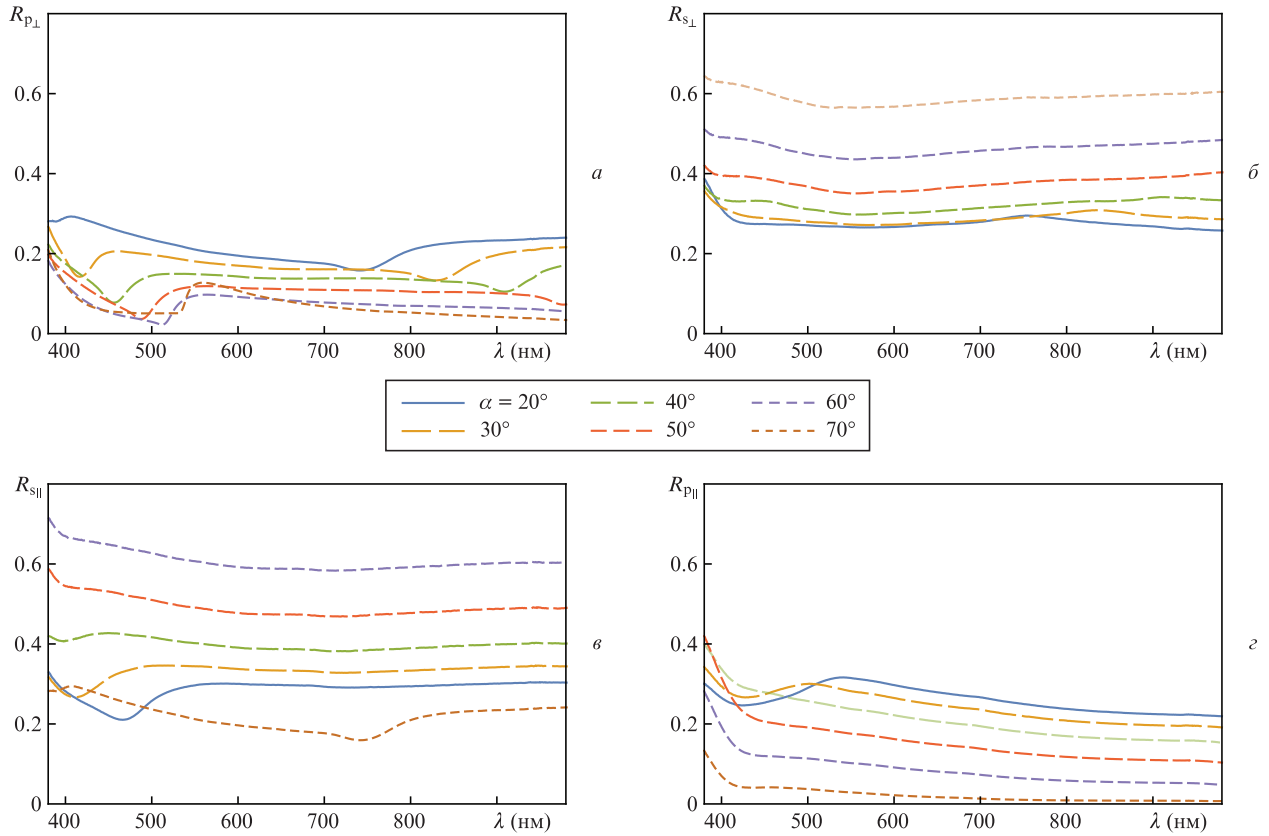

Рис.3. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента отражения света от метаповерхности (рис.2) без серебряного напыления для различных углов падения света и разных его поляризаций.

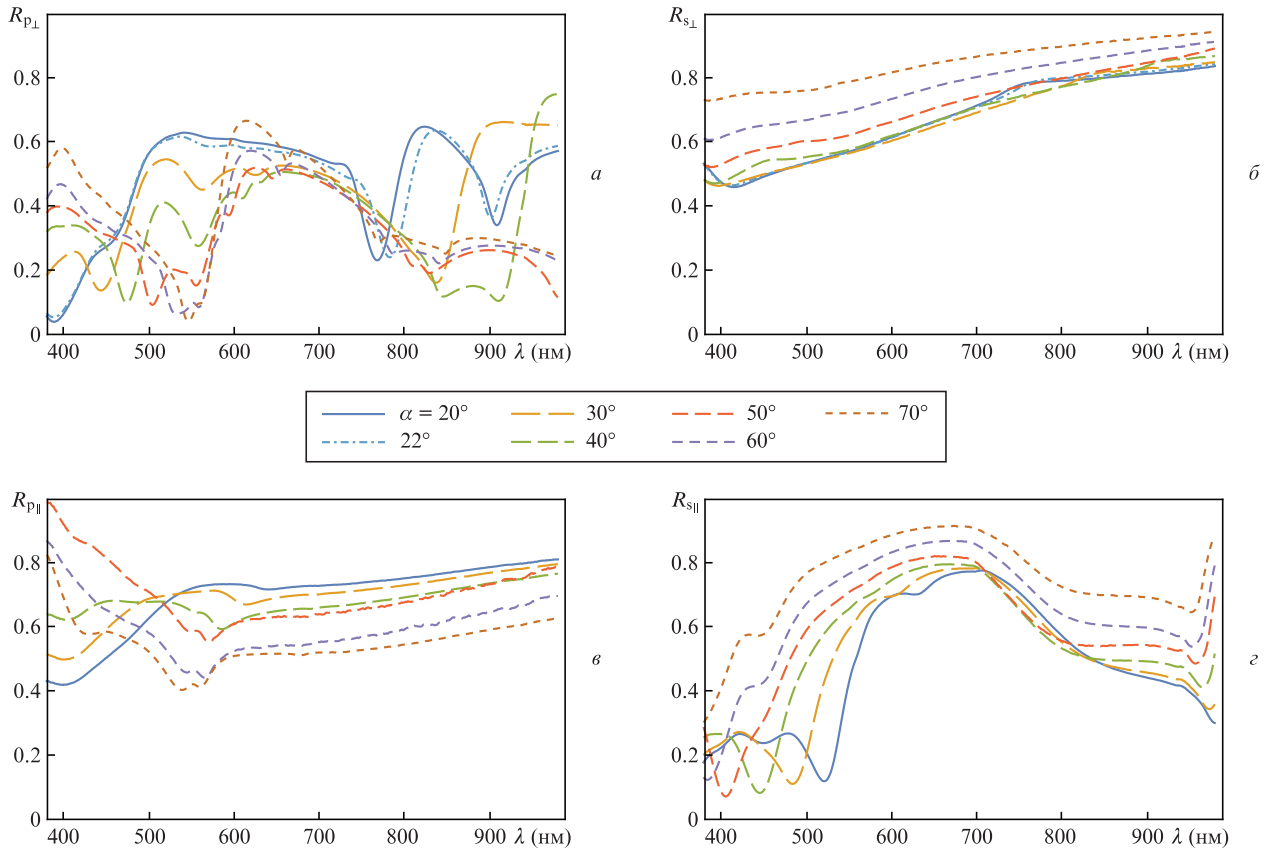

Рис.4. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента отражения света от метаповерхности (рис.2) с напыленным слоем серебра толщиной 20 нм для различных углов падения света и разных его поляризаций.

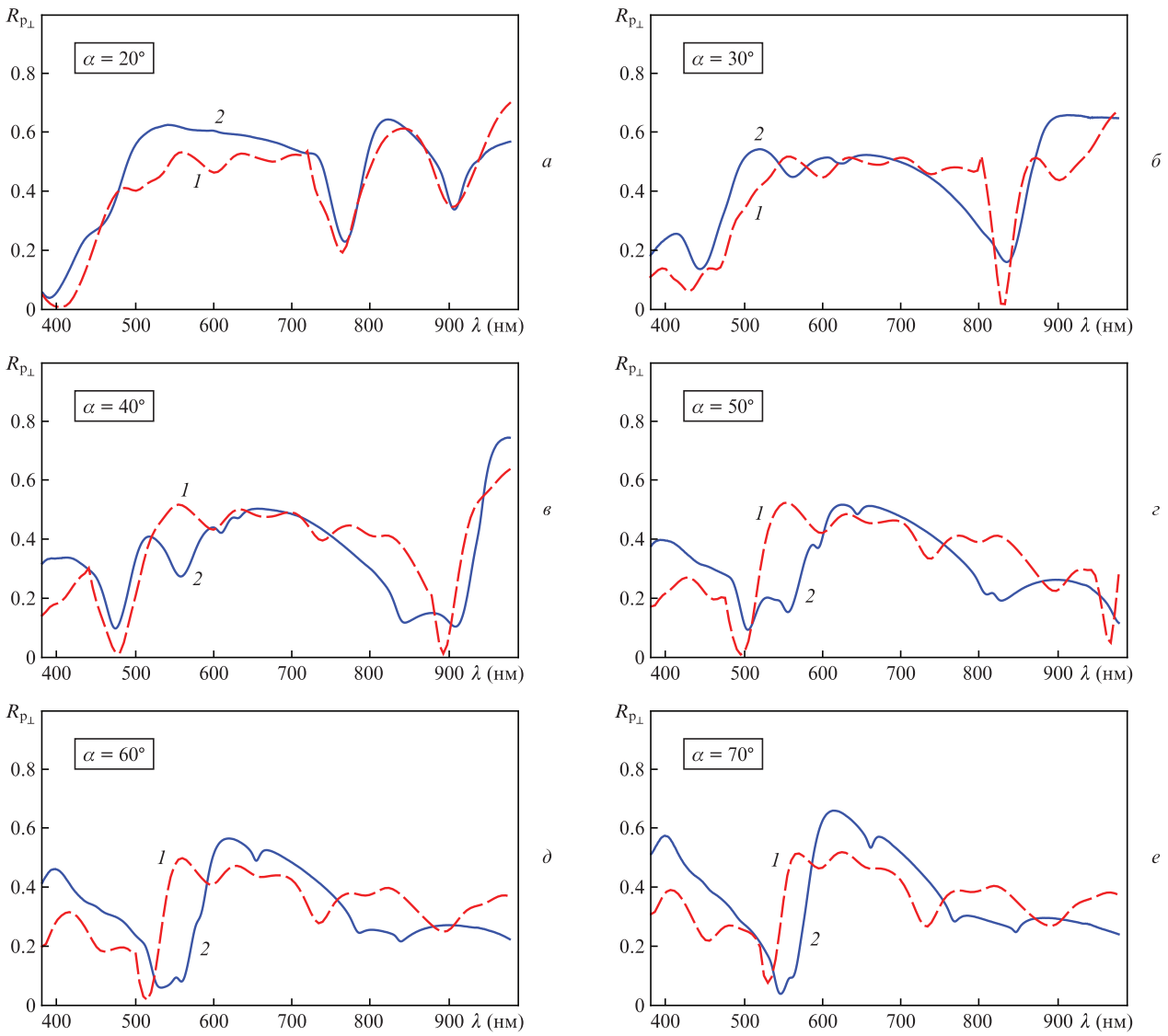

Рис.5. Результаты компьютерного моделирования (*1*) и экспериментального измерения (*2*) спектральных зависимостей коэффициента отражения света от метаповерхности с напыленным слоем серебра. Эксперименты и расчеты проводились при следующих параметрах метаповерхности: период структуры 536 нм, высота гребней 70 нм, ширина гребней 120 нм, толщина поверхностного слоя серебра 25 нм, толщина слоя серебра на боковых сторонах гребней ~10 нм.

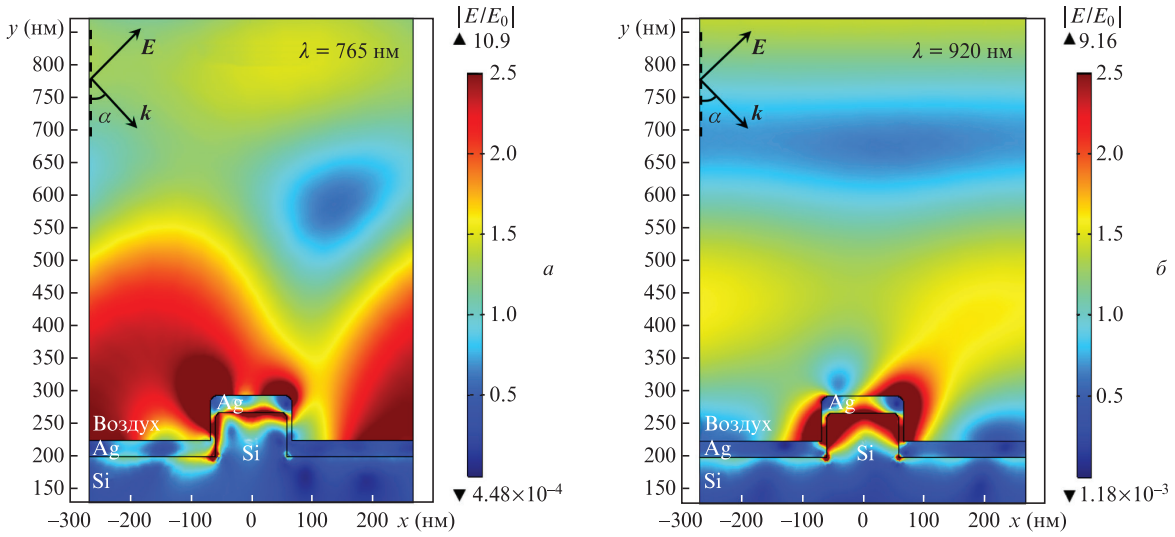

Рис.6. Распределения напряженности электрического поля E на резонансных длинах волн (рис.5) в поперечном сечении элементарной ячейки метаповерхности для отражения света с поляризацией $p_\perp$ и углом падения 20°; E_0 – напряженность поля падающей световой волны. Цветное изображение помещено на нашем сайте www.quantum-electron.ru.

даемые резонансы схожи с аномалиями Вуда и связаны с возбуждением поверхностных волн в метаповерхности при дифракции падающей волны на периодической решетке. Возбуждение плазмонных мод и аномалий Вуда в металлических и металлодиэлектрических периодических решетках обсуждалось в работах [23, 32–34]. Оптические потери в серебре, как и в кремнии, малы при $\lambda > 500$ нм, поэтому падение коэффициентов отражения ниже 20%, демонстрируемое на рис.4,*а*, обусловлено усилением электрического поля в метаповерхности (рис.6). Рассмотрим коэффициент отражения при малом угле падения ($\alpha = 20°$) (рис.5,*а*). Ярко выраженные минимумы вблизи длин волн $\lambda = 765$ и 920 нм демонстрируют два различных типа резонансов, показанных на рис.6. Угловое положение наблюдаемого минимума отражения при $\lambda = 765$ нм определяется периодом решетки. Первый резонанс (рис.6,*а*) возбуждается вследствие дифракции и концентрируется преимущественно в области между гребнями, в то время как второй резонанс генерируется из-за возникновения стоячей волны в металлодиэлектрическом гребне. Следует отметить, что в процессе напыления серебра происходит осаждение его частиц не только на вершину структурированной области, но также и на боковые границы гребней. Полученные результаты показывают, что можно варьировать положение областей на метаповерхности, в которых возбуждаются электромагнитные резонансы, изменяя период структуры и угол падения света на нее.

4. Сигнал комбинационного рассеяния света

В результате экспериментов было получено усиление сигнала КР света молекулами ДТНБ, распределенными по метаповерхности. Молекула ДТНБ имеет хорошо известный спектр КР и выступает в роли индикатора ГКР. Для эксперимента был приготовлен спиртовой раствор ДТНБ с концентрацией 4 г/л. Нанесение ДТНБ на метаповерхность осуществлялось через силиконовую маску, выполненную в виде идентичных отверстий диаметром 1.2 мм и глубиной 1 мм. Такой процесс нанесения аналита обусловлен необходимостью равномерного распределения ДТНБ по метаповерхности.

Спектры КР при возбуждении лазерным излучением на $\lambda = 785$ нм регистрировались с помощью спектрометра WiTec. Использовался объектив с увеличением $50^{\times}$ и разрешением 500 нм. Исследовались спектры КР для молекул ДТНБ, которые были нанесены на структурированные области образцов, состоящие из периодических гребней. Измерялся сигнал от кремниевой метаповерхности и от метаповерхности, покрытой тонкой (20 нм) серебряной пленкой. Полученные результаты сравнивались с сигналом КР от молекул ДТНБ, нанесенных на неструктурированную часть образцов. Использовалось возбуждающее лазерное излучение с двумя типами поляризации – с векторами напряженности электрического поля, направленными вдоль и поперек гребней. Время каждого измерения составляло 10 с, мощность лазерного излучения равнялась ~2 мВт. Сигнал КР регистрировался при частоте стоксова сдвига равной 1338 см$^{-1}$. Линия КР с таким сдвигом относительно частоты падающего света является наиболее интенсивной в спектре КР молекул ДТНБ. Экспериментальный сигнал КР был усреднен по нескольким областям метаповерхности (рис.7). Полученные предварительные результаты демонстрируют существенно бóльшую интенсивность сигнала КР от молекул ДТНБ в случае гребенчатой метаповерхности без серебра (p||G, p⊥G на гистограмме) по сравнению с сигналом, полученным в области плоской пленки (Si на гистограмме). Более того, сигнал КР света зависит от направления поляризации света по отношению к направлению гребней. Следует отметить, что основной вклад в увеличение сигнала ГКР вносит электромагнитный фактор усиления. «Химический» вклад в усиление за счет образования химической связи между молекулами и подложкой сильно зависит от электронной структуры как поверхности, так и подложки [35–37]. Процесс образования химической связи «ТНБ–металл» происходит в результате разрыва дисульфидных мостиков в молекуле ДТНБ. Однако мы зарегистрировали усиление сигнала КР и в случае образца без серебряного напыления, что можно рассматривать как демонстрацию чисто электромагнитного усиления сигнала КР. Отметим, что результаты измерения сигнала КР, полученные в случае образцов с серебряным покрытием, неоднозначны (обозначения Ag20, Ag20(p⊥G), Ag20(p||G) на гистограмме рис.7). Во-первых, существовала значительная погрешность результатов измерений, во-вторых, не решена проблема, связанная с неравномерной адсорбцией аналита на поверхности.

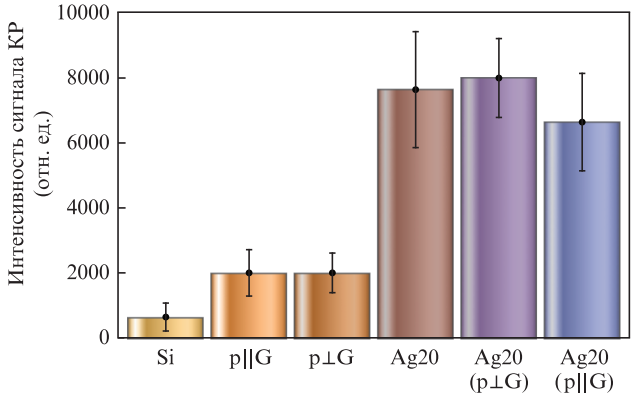

Рис.7. Гистограмма интенсивности сигналов КР от различных поверхностей на основной стоксовой частоте ДТНБ 1338 см$^{-1}$: Si – гладкая поверхность пленки кремния без поверхностного слоя серебра; p||G и p⊥G – структурированные области образца без поверхностного слоя серебра (метаповерхности), электрические поля направлены вдоль гребней и перпендикулярно к ним соответственно; Ag20 – область гладкой пленки кремния с поверхностным слоем серебра толщиной 20 нм; Ag20(p⊥G) и Ag20(p||G) – структурированные области образца с поверхностным слоем серебра (метаповерхности), электрические поля направлены перпендикулярно гребням и вдоль них соответственно.

5. Заключение

Исследованы оптические свойства полностью диэлектрической метаповерхности на основе кремния, а также металодиэлектрической метаповерхности с тонким слоем серебра на поверхности кремния. Результаты экспериментов и компьютерного моделирования продемонстрировали возбуждение металлодиэлектрических резонансов, что проявляется в провалах в спектрах отражения образцов. Возбуждение резонансов соответствует исчезновению первого порядка дифракции и определяется периодом решетки и углом падения света. Возбужденные в металлодиэлектрической системе резонансы коррелируют с аномалиями Вуда, связанными с возбуждением поверхностных волн на метаповерхности в результате диф-

ракции падающего света на периодической решетке. Резонансы могут быть настроены на необходимые длины волн изменением формы, геометрических параметров и расположения периодических элементов на метаповерхности, а также угла падения света на нее. В метаповерхности достигается большое значение отношения сигналов КР и люминесценции, что позволяет рассматривать ее как эффективную ГКР-подложку. Сигнал КР от молекул ДТНБ, иммобилизованных на метаповерхность, существенно усилен по сравнению с сигналом на гладкой пленке за счет электромагнитного усиления локального оптического поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №17-08-01448 и 18-58-00048), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН №40 «Создание сверхчувствительных методов идентификации биологических объектов с помощью оптических метаматериалов» и №56 «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности», а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с привлечением оборудования «Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий» (ЦКП МФТИ) (Уникальный идентификатор RFMEFI59417X0014).

1. Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Electrodynamics of Metamaterials* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007).
2. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
3. Armani D.K., Kippenberg T.J., Spillane S.M., Vahala K.J. *Nature*, **421**, 925 (2003).
4. Herr T., Brasch V., Jost J.D., Mirgorodskiy I., Lihachev G., Gorodetsky M.L., Kippenberg T.J. *Phys. Rev. Lett*., **113**, 123901 (2014).
5. Savchenkov A.A., Matsko A.B., Ilchenko V.S., Maleki L. *Opt. Express*, **15**, 67 (2007).
6. Dumeige Y., Trebaol S., Ghisa L., Nguyen T.K., Tavernier H., Feron P. *J. Opt. Soc. Am. B*, **25**, 2073 (2008).
7. Gorodetsky M.L., Savchenkov A.A., Ilchenko V.S. *Opt. Lett*., **21**, 453 (1996).
8. Sumetsky M. *Opt. Lett*., **35**, 2385 (2010).
9. Dyknhe A.M., Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Phys. Rev. B*, **67**, 195402 (2003).
10. Avrutsky I., Soref R., Buchwald W. *Opt. Express*, **18**, 348 (2010).
11. Avrutsky I., Salakhutdinov I., Elser J., Podolskiy V. *Phys. Rev. B*, **75**, 241402 (2007).
12. Sreekanth K.V., De Luca A., Strangi G. *Sci. Rep*., **3**, 3291 (2013).
13. Lagarkov A., Budashov I., Chistyaev V., Ezhov A., Fedyanin A., Ivanov A., Kurochkin I., Kosolobov S., Latyshev A., Nasimov D., Ryzhikov I., Shcherbakov M., Vaskin A., Sarychev A.K. *Opt. Express*, **24**, 7133 (2016).
14. Hong Y., Qiu Y., Chen T., Reinhard B.M. *Adv. Funct. Mater*., **24**, 739 (2014).
15. Hong Y., Pourmand M., Boriskina S.V., Reinhard B.M. *Adv. Mater*., **25**, 115 (2013).
16. Hong Y., Reinhard B.M. *Opt. Mater. Express*, **4**, 2409 (2014).
17. Pi S., Zeng X., Zhang N., Ji D., Chen B., Song H., Cheney A., Xu Y., Jiang S., Sun D., Song Y., Gan Q. *IEEE Photonics J*., **8**, 4800207 (2016).
18. Bryche J.-F., Gillibert R., Barbillon G., Gogol P., Moreau J., Lamy de la Chapelle M., Bartenlian B., Canva M. *Plasmonics*, **11**, 601 (2016).
19. Barbillon G., Sandana V.E., Humbert C., Belier B., Rogers D.J., Teherani F.H., Bove P., McClintock R., Razeghi M. *J. Mater. Chem. C*, **5**, 3528 (2017).
20. Sarychev A.K., Afanasev K.N., Bykov I.V., Boginskaya I.A., Ivanov A.V., Kurochkin I.N., Lagarkov A.N., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., in *Proc. 2018 Int. Conf. Laser Optics (ICLO)* (IEEE, 2018, p. 558).
21. Sarychev A.K., Afanasev K.N., Bykov I.V., Boginskaya I.A., Evtushenko E.G., Ivanov A.V., Kurochkin I.N., Lagarkov A.N., Merzlikin A.M., Mikheev V.V., Negrov D.V., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., in *Proc. 2018 Int. Conf. Laser Optics (ICLO)* (IEEE, 2018, p. 549).
22. Jahani S., Jacob Z. *Nat. Nanotechnol*., **11**, 23 (2016).
23. Roccapriore K.M., Lyvers D.P., Brown D.P., Poutrina E., Urbas A.M., Germer T.A., Drachev V.P. *Appl. Sci*., **8**, 617 (2018).
24. Lagarkov A., Boginkaya I., Bykov I., Budashov I., Ivanov A., Kurochkin I., Ryzhikov I., Rodionov I., Sedova M., Zverev A., Sarychev A.K. *Opt. Express*, **25**, 17021 (2017).
25. Sarychev A.K., Lagarkov A.N., Ivanov A.V., Boginskaya I.A., Bykov I.V., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., Vaskin A.V., Kurochkin I.N., Rodionov I.A., Negrov D.V. *Proc. SPIE*, **10346**, 103460C1 (2017).
26. Afanasiev K.N., Boginskaya I.A., Budashov I.A., Ivanov A.V., Kurochkin I.S., Lagarkov A.N., Ryzhikov I.A., Sarychev A.K. *Proc. SPIE*, **9544**, 95441Y (2015).
27. Ivanov A.V., Boginskaya I.A., Vaskin A.V., Afanas'ev K.N., Ryzhikov I.A., Lagarkov A.N., Sarychev A., in *Proc. Int. Conf. «Days on Diffraction 2015»* (IEEE, 2015, p. 146).
28. Ivanov A.V., Vaskin A.V., Lagarkov A.N., Sarychev A.K. *Proc. SPIE*, **9163**, 91633C (2014).
29. Kurochkin I.S., Ryzhikov I.A., Sarychev A.K., Afanasiev K.N., Budashov I.A., Sedova M.S., Boginskaya I.A., Amitonov S., Lagarkov A.N. *Adv. Electromagn*., **3** (1), 57 (2014).
30. Bandarenka H.V., Girel K.V., Bondarenko V.P., Khodasevich I.A., Panarin A.Y., Terekhov S.N. *Nanoscale Res. Lett*., **11**, 262 (2016).
31. Green M.A. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 1305 (2008).
32. Ignatov A.I., Merzlikin A.M., Baryshev A.V. *Phys. Rev. A*, **95**, 053843 (2017).
33. Maurel A., Felix S., Mercier J.-F., Ourir A., Djeffal Z.E. *J. Eur. Opt. Soc. Rap. Public*., **9**, 14001 (2014).
34. Christ A., Tikhodeev S.G., Gippius N.A., Kuhl J., Giessen H. *Phys. Rev. Lett*., **91**, 183901 (2003).
35. Campion A., Ivanecky J.E., Child C.M., Foster M. *J. Am. Chem. Soc*., **117**, 11807 (1995).
36. Kambhampati P., Child C.M., Foster M.C., Campion A. *J. Chem. Phys*., **108**, 5013 (1998).
37. Otto A. *J. Raman Spectrosc*., **36**, 497 (2005).