

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 538.958

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ© А. Г. Милёхин^{1,2}, Т. А. Дуда¹, Е. Е. Родякина^{1,2}, К. В. Аникин¹,
С. А. Кузнецов^{2,3}, I. A. Milekhin⁴, D. R. T. Zahn⁴, А. В. Латышев^{1,2}¹*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*²*Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*³*Новосибирский филиал Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
«Конструкторско-технологический институт прикладной микроэлектроники»,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 2/1*⁴*Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology,
D-09107, Chemnitz, Germany
E-mail: milekhin@isp.nsc.ru*

Представлен обзор последних результатов и новые данные по изучению оптического отклика от полупроводниковых нанокристаллов, полученных с помощью методов плазмон-усиленной оптической спектроскопии, включая гигантское комбинационное рассеяние света (ГКРС) и плазмон-усиленное ИК-поглощение. Эти методы основаны на усилении фонового отклика полупроводниковых нанокристаллов, расположенных в поле локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) металлических наноструктур. Благодаря выбору определённой морфологии металлических наноструктур обеспечивается совпадение энергии ЛППР с энергией лазерного возбуждения и/или энергией оптических фононов в нанокристаллах. Резонансные условия обеспечивают значительное увеличение локальных электрических полей и, как следствие, резкое усиление сигнала КРС и ИК-поглощения на частотах поверхностных оптических фононов нанокристаллов. Усиление оптического отклика позволяет не только детектировать монослойные покрытия нанокристаллов, но и изучать их кристаллическую структуру, фазовый и элементный составы, внутренние механические напряжения. Применение КРС в сочетании с атомно-силовой микроскопией с использованием металлизированного зонда открыло новые возможности для анализа колебательного и электронного спектров нанокристаллов с нанометровым пространственным разрешением.

Ключевые слова: фононы, локализованный плазмонный резонанс, нанокристаллы, ИК-спектроскопия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.15372/AUT20200508

Введение. Общей тенденцией современной микро- и оптоэлектроники является неуклонное уменьшение размеров активных элементов изготавливаемых устройств. При характерных размерах элемента порядка 1–10 нм становятся заметны эффекты квантового ограничения [1, 2], которые кардинально меняют электронный и колебательный спектры материала. Отметим, что возможно решение и обратной задачи — синтез наноматериалов с определёнными электронными, оптическими и колебательными свойствами. Полупроводниковые нанокристаллы (НК) представляют собой модельный объект, свойства которого можно кардинально менять при изменении размера НК. В частности, наиболее изученные нанокристаллы CdSe при изменении размера НК от 1 до 10 нм плавно меняют энергию

межзонных переходов от синего до красного спектрального диапазона [3]. Благодаря возможности плавно перестраивать энергию поглощения/излучения полупроводниковые НК представляют большой интерес для применения в оптоэлектронике при создании светоизлучающих устройств, солнечных элементов, устройств памяти, в биологии и медицине для использования в качестве оптических маркеров [4, 5] и т. д.

Современный уровень развития нанотехнологий позволяет создавать полупроводниковые НК с разнообразными структурными параметрами, включая размер, форму, фазовый и химический составы и др. Вместе с тем задача установления взаимосвязи между структурными и оптическими, электронными, колебательными свойствами НК по-прежнему является актуальной. Это обусловлено тем, что традиционные оптические методы исследования как объёмных материалов, тонких плёнок, так и наноструктур (комбинационное рассеяние света (КРС), ИК-поглощение и фотолюминесценция (ФЛ)) при изучении наноструктур имеют дело с массивами нанообъектов, обладающих дисперсией размеров, формы, состава и т. д. В результате оптический спектральный отклик массива наноструктур оказывается малоинформативен, поскольку он усреднён по значительному числу НК, а вклад отдельных НК оказывается ниже порога детектирования.

Именно поэтому в последнее время интенсивно развиваются вышеуказанные методы плазмон-усиленной оптической спектроскопии, призванные многократно увеличить сигнал от отдельных НК. Эти методы основаны на эффекте локального усиления электромагнитного поля вблизи металлических нанокластеров при возбуждении ЛППР излучением оптического или ИК-диапазона [6]. Как правило, металлические (Au, Ag, Cu и др.) нанокластеры размером 10–100 нм имеют энергию ЛППР в оптической области спектра [7]. Сечение КРС и ФЛ полупроводниковых НК, помещённых вблизи металлических нанокластеров, возрастает многократно вследствие усиления локального поля. Это даёт возможность изучать фононный спектр по данным ГКРС и экситонную ФЛ разреженных массивов НК. Для изучения плазмон-усиленного ИК-поглощения на частотах оптических фононов НК необходимо сдвинуть энергию ЛППР в инфракрасный спектральный диапазон, что достигается изменением формы металлических нанокластеров, созданием вытянутых нанокластеров с большим аспектным соотношением [8].

В данной работе мы представляем обзор последних результатов по изучению оптических свойств полупроводниковых НК с помощью гигантского КРС и плазмон-усиленного ИК-поглощения.

Экспериментальная часть. Периодические массивы нанодисков Au на подложках (001)Si с естественным оксидом кремния были изготовлены с помощью прямой электронно-лучевой литографии (Raith-150, Германия) по технологии, описанной в [9]. Плазмонные подложки с массивом нанокластеров Au были изготовлены с различным диаметром нанокластеров Au (30–150 нм) и периодом 150 нм. Изображения массивов нанокластеров Au получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием системы Raith-150 при ускоряющем напряжении 10 кВ, диафрагме 30 мкм и рабочем расстоянии 6 мм.

Монослой (МС) НК CdS, Cu_xS, ZnO и коллоидных НК CdSe формировались на гладких и наноструктурированных подложках методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [10, 11].

Монослой MoS₂ переносился на наноструктурированную металлическую подложку с НК CdSe методом механического переноса.

Коммерчески-доступные кремниевые кантилеверы для атомно-силовой микроскопии (АСМ) в (TipsNano) покрывались слоем золота методом термического напыления, как показано в [12].

Для измерений нано-КРС использовалась коммерческая комбинированная АСМ-КРС-система XploRa/AIST-NT TERS (Horiba Scientific) в конфигурации квази-обратного рассеяния в стандартных лабораторных условиях. Возбуждение и регистрация

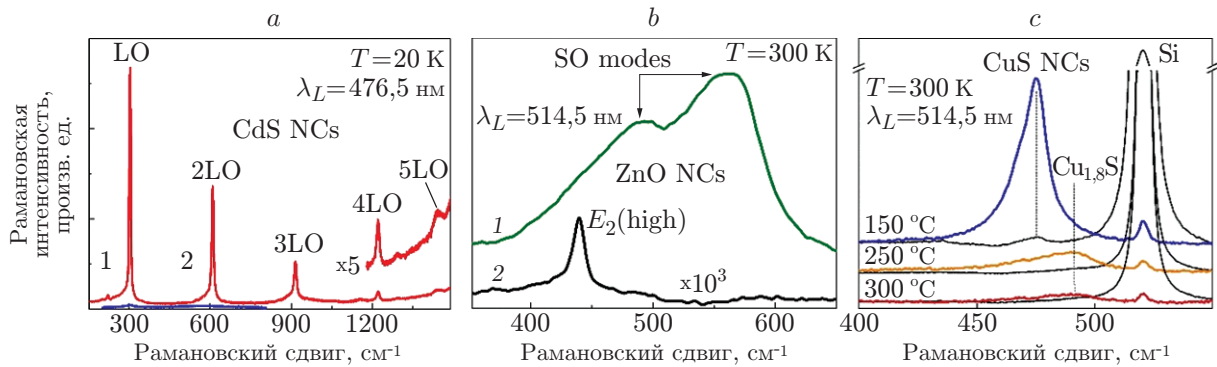


Рис. 1. Спектры КРС наноструктур: спектр ГКРС ансамбля НК CdSe (кривая 1) и спектр КРС того же образца до нанесения нанокластеров Ag (кривая 2) (a); спектр ГКРС ансамбля НК ZnO (кривая 1) и спектр КРС того же образца до нанесения нанокластеров Ag (кривая 2) (b); спектры ГКРС ансамбля НК Cu_xS на подложке Au после отжига при различной температуре. Спектры КРС ансамбля НК Cu_xS на подложке Si показаны чёрным цветом для сравнения (c)

оптического сигнала осуществлялись через объектив с большим рабочим расстоянием ($100\times$, 0,7 NA) в геометрии засветки сбоку под углом 65° относительно нормали к поверхности образца. В эксперименте использовались твердотельные лазеры с длинами волн 638,2 и 785,3 нм и мощностью на образце порядка 100 и 300 мкВт соответственно.

ИК-спектры структур с наноантеннами Au были измерены на инфракрасном фурье-спектрометре Vertex 80v в спектральном диапазоне $50\text{--}700\text{ см}^{-1}$ при нормальном падении излучения на образец и $T = 300\text{ К}$. Нормированные ИК-спектры представляли собой отношение спектров, записанных при двух поляризациях — вдоль антенн и перпендикулярно им.

Результаты и обсуждение ГКРС. Явление ГКРС, известное с 1974 г. [13], используется преимущественно для значительного усиления ($10^6\text{--}10^7$) сечения рассеяния молекулярных систем на развитой поверхности некоторых металлов [14, 15].

Несмотря на то что отсутствуют физические ограничения для наблюдения ГКРС неорганическими материалами, первые сообщения о ГКРС на оптических фонах полупроводниковых микро- и наноструктур появились в печати значительно позже [16–19]. В условиях резонансного ГКРС, т. е. при совпадении энергий возбуждающего излучения, ЛППР металлических (Ag) нанокластеров и межзонных переходов НК, наблюдалось увеличение КРС на частотах локализованных продольных оптических (LO) фононов (рис. 1, a) от НК CdS в 150 раз [20]. Было показано, что в нерезонансных условиях возможно наблюдение поверхностных оптических (SO) фононов в наноструктурах GaN, AlN, ZnO [20]. На рис. 1, b представлен спектр ГКРС НК ZnO на частотах мод SO-фононов. Интенсивность сигнала ГКРС SO-модами превышает уровень сигнала КРС в 10^4 раз.

Гигантское КРС как один из методов КРС успешно применяется для установления кристаллической структуры разреженных массивов наноматериалов, поскольку значения частот оптических фононов материалов, имеющих разную кристаллическую структуру, могут заметно различаться. Так, в частности, мы сообщали о трансформации кристаллической структуры НК от CuS к $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ при термическом отжиге с ростом температуры отжига от 150 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ на основе анализа спектров ГКРС (рис. 1, c) [21].

Нанокристаллы на основе CdSe оказались оптимальными модельными структурами для изучения механизма ГКРС. В работе [22] показан потенциал ГКРС для изучения оптических фононов в монослое коллоидных НК CdSe/ZnS типа ядро/оболочка, нанесённом

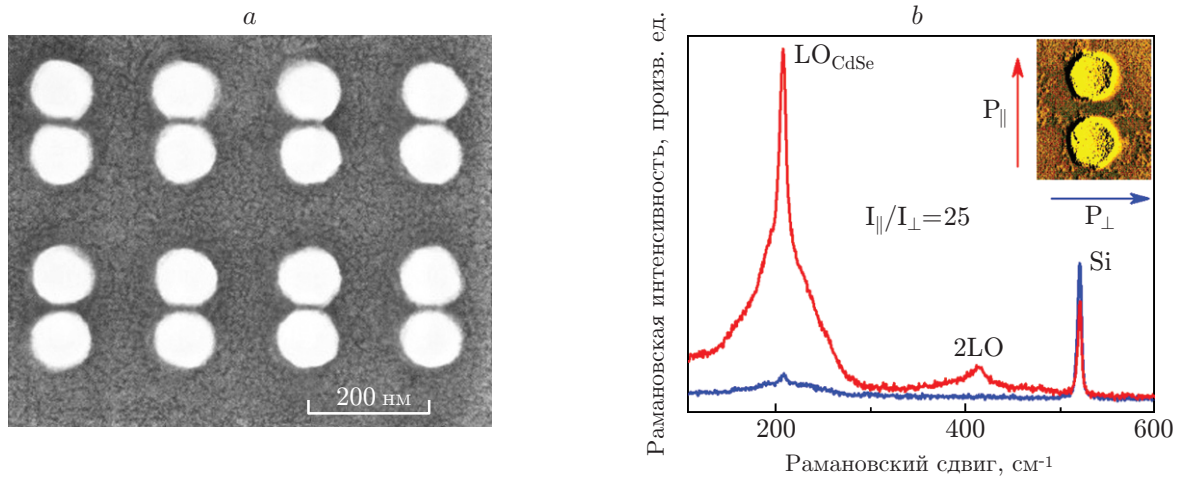


Рис. 2. СЭМ-изображение и КРС-спектры исследуемой структуры: СЭМ-изображение массива димеров золотых нанокластеров, сформированных с помощью нанолитографии на поверхности Si (*a*); спектры ГКРС ансамбля НК CdSe на поверхности массива димеров Au, записанные для $\lambda_L = 632,8$ нм при поляризации падающего и рассеянного света вдоль и перпендикулярно оси димера; на фрагменте представлено СЭМ-изображение структуры и направление вектора поляризации (*b*)

на коммерческо-доступную плазмонную подложку Klarite.

Прогресс в области нанолитографии позволил создавать массивы металлических (Au) нанокластеров с контролируруемыми структурными параметрами и, таким образом, с энергией ЛППР, варьируемой в широком спектральном диапазоне [23].

Возможности технологии ЛБ для формирования совершенных монослоёв НК CdSe на массивах металлических (Au) нанокластеров позволили изучить ГКРС в широком диапазоне энергий возбуждающего излучения, исследовать резонансный характер ГКРС на оптических фонах НК CdSe, установить электромагнитный механизм усиления [24]. Было показано, что при нанесении НК CdSe на массивы димеров Au (рис. 2, *a*) максимальный сигнал может быть достигнут в условиях резонансного ГКРС при минимальном расстоянии между нанодисками в димере [25]. При этом резонанс наступает для моды ЛППР, поляризованной вдоль оси димера (рис. 2, *b*). Интенсивность сигнала ГКРС оказывается достаточной для наблюдения фоновного отклика от нескольких НК CdSe, расположенных в зазоре одиночного димера [24]. В работе [26] сообщалось о наблюдении анизотропии фоновного спектра в двумерных НК CdSe, расположенных между нанодиском Au и золотой поверхностью.

Предельным случаем ГКРС является КРС, усиленное металлизированной иглой АСМ-микроскопа (Tip-enhanced Raman scattering (TERS)). Металлический кластер, расположенный на острие иглы микроскопа, играет роль пробного нанокластера, при контролируемом движении которого по поверхности с НК возможно картирование интенсивности фоновного отклика от НК. Если поместить НК на поверхность плазмонной подложки, например на нанодиск Au, то возможна реализация ситуации, при которой НК CdSe окажется в зазоре димера, образованного дисками подложки и кластером иглы АСМ-микроскопа. Однако в этом случае димер расположен не в плоскости структуры, а перпендикулярно поверхности аналогично геометрии, используемой в работе [26]. Такая геометрия носит название моды «щелевого плазмона» (gap-mode TERS).

Коэффициент усиления сигнала КРС в моде щелевого плазмона в резонансных условиях, т. е. при совпадении энергии лазерного излучения, энергии щелевого плазмона и энер-

гии электронных (например, межзонных) переходов в исследуемых наноматериалах, может достигать огромных значений (7–8 порядков интенсивности) при высоком пространственном разрешении 2,3 нм [12]. Этого оказывается достаточно для детектирования фононного ответа отдельного НК CdSe размером около 5 нм [27] и для селективной идентификации многокомпонентных полупроводниковых систем [28].

Плазмон-усиленная инфракрасная спектроскопия полупроводниковых нанокристаллов. Как и в случае ГКРС, усиление линий поглощения колебательными состояниями молекул, адсорбированных на развитой металлической поверхности, известно достаточно давно [6, 29]. Причиной такого усиления, которое может достигать величины 10^3 [30], также являются локальные электромагнитные поля ЛППР плазмона металлических нанокластеров, энергия которых лежит в инфракрасном спектральном диапазоне. Однако стохастическое распределение нанокластеров по размеру снижает эффективность усиления и ограничивает применение этого метода.

Новый импульс плазмон-усиленная колебательная ИК-спектроскопия получила благодаря достижениям нанолитографии в связи с возможностью формирования на твёрдых подложках массивов идентичных полосок металла нанометровых размеров, наноантенн, с контролируемой энергией ЛППР в инфракрасном спектральном диапазоне [31]. Этот метод широко применялся для идентификации и изучения колебательного спектра предельно малых количеств различных адсорбатов [32]. Действительно, наноантенны представляют собой анизотропную систему, проявляющую два набора плазмонных мод, поляризованных вдоль и поперёк наноантенн. Диполь-активные, нечётные моды, поляризованные вдоль наноантенн, активны в ИК-спектрах. Основной интерес представляет первая гармоника плазмонной моды, как обладающая наибольшим дипольным моментом, имеющая наименьшую частоту ЛППР. В зависимости от длины антенны частота ЛППР варьируется от среднего до дальнего ИК-диапазона спектра при длинах антенны от единиц до десятков микрон и поперечных размерах около 100 нм [33]. При нормальном падении света на образец чётные гармоники не возбуждаются из-за отсутствия соответствующей компоненты вектора дипольного момента и не наблюдаются в ИК-спектрах. При наклонном падении

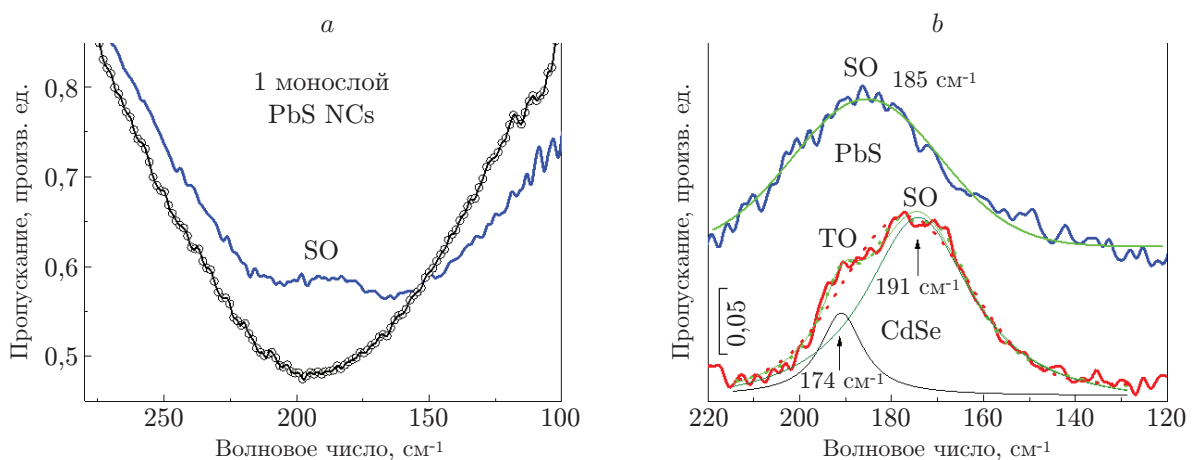


Рис. 3. ИК-спектры наноструктур: ИК-спектры пропускания массива наноантенн Au до (кружки) и после (сплошная линия) нанесения монослоя НК PbS (a); ИК-спектры 1 монослоя НК PbS и CdSe демонстрируют SO-моду НК PbS (в то время как в спектрах НК CdSe наблюдаются SO- и ТО-моды одновременно); спектры нормированы на спектры пропускания массивов наноантенн, где подгоночные гауссовы кривые представлены тонкими линиями (b)

возможно наблюдение чётных мод вследствие эффекта запаздывания. Вторая мода, поляризованная перпендикулярно наноплазмонным, имеет частоту в оптическом спектральном диапазоне, не проявляется в ИК-диапазоне, но представляет интерес для экспериментов по ГКРС или ФЛ.

Поглощение на модах SO -фононов в монослоях НК CdSe, CdS и PbS изучалось, начиная с 2015 г. [34, 35]. Было выполнено сравнение микро- и наноплазмонной различной морфологии для усиления фононного отклика от полупроводниковых НК [36] и показано, что линейные наноплазмонны обладают наибольшим локальным усилением в зазоре между наноплазмонными в сравнении с микроплазмонными или наноплазмонными более сложной формы. При этом в ИК-спектрах пропускания наблюдались особенности, обусловленные TO - и SO -модами в монослое НК (рис. 3). Заметим, что наблюдение мод оптических фононов становится возможным только благодаря усилению сигнала наноплазмонными, в то время как ИК-спектры монослоя НК, нанесённого на поверхности без антенн, не проявляют мод оптических фононов. Дополнительное усиление реализовано при оптимизации периода массивов наноплазмонных таким образом, чтобы добиться совпадения энергии дифракционных мод, распространяющихся вдоль подложки, и энергии ЛППР [35]. Установлено, что при совпадении энергии ЛППР и оптических фононов в НК возможно образование гибридных состояний плазмон-фононных мод [37].

Заключение. Таким образом, в последнее десятилетие плазмон-усиленная спектроскопия, представленная гигантским комбинационным рассеянием света и плазмон-усиленным ИК-поглощением, стала мощным методом исследования фононного спектра полупроводниковых наноструктур. Достигнуто значительное усиление сигнала КРС и ИК-поглощения на модах оптических фононов двумерных и нульмерных структур. продемонстрированы возможности метода для локального анализа колебательных мод нанобъектов, включая монослой MoS_2 и отдельный нанокристалл CdSe с пространственным разрешением, существенно превышающим дифракционный предел для длины волны возбуждающего лазера. Разработанные подходы открывают новые перспективы для исследования оптических свойств наноразмерных полупроводниковых структур методами КРС и ИК-спектроскопии с использованием нанозонда.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «ВТАН» при Новосибирском государственном университете и Центру коллективного пользования «Наноструктуры» при Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН за использование оборудования.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки РФ, фонда Volkswagen, Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского сообщества (проекты 18-02-00615_а, 18-29-20066 мк и 19-52-12041 ННИО_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Berlin — Heidelberg: Springer, 2010. 639 p.
2. Alivisatos A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science. 1996. **271**, Iss. 5251. P. 933–937.
3. Bera D., Qian L., Tseng T. K., Holloway P. H. Quantum dots and their multimodal applications: A review // Materials. 2010. **3**, Iss. 4. P. 2260–2345.
4. Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // Nat. Mater. 2005. **4**, Iss. 6. P. 435–446.

5. **Bimberg D.** Quantum dot based nanophotonics and nanoelectronics // *Electron Lett.* 2008. **44**, Iss. 3. P. 168–171.
6. **Aroca R.** Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 260 p.
7. **Eustis S., El-Sayed M. A.** Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Soc. Rev.* 2006. **35**, Iss. 3. P. 209–217.
8. **D’Andrea C., Bochterle J., Toma A. et al.** Optical nanoantennas for multiband surface-enhanced infrared and Raman spectroscopy // *ACS Nano.* 2013. **4**, N 7. P. 3522–3531.
9. **Yeryukov N. A., Milekhin A. G., Sveshnikova L. L. et al.** Surface enhanced Raman scattering by organic and inorganic analytes on laterally ordered arrays of Au nanoclusters // *Thin Solid Films.* 2013. **543**. P. 35–40.
10. **Milekhin A., Sveshnikova L., Duda T.** Vibrational spectra of quantum dots formed by Langmuir-Blodgett technique // *Journ. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. **28**, N 4. P. C5E22–C5E24.
11. **Sheremet E., Milekhin A. G., Rodriguez R. D. et al.** Resonant surface- and tip-enhanced Raman scattering from CdSe nanocrystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**, Iss. 33. P. 21198–21203.
12. **Milekhin A. G., Rahaman M., Rodyakina E. E. et al.** Giant gap-plasmon tip-enhanced Raman scattering of MoS₂ monolayers on Au nanocluster arrays // *Nanoscale.* 2018. **10**, Iss. 6. P. 2755–2763.
13. **Fleischman M., Hendraand P. J., McQuillan A. J.** Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* 1974. **26**, Iss. 2. P. 163–166.
14. **Гигантское комбинационное рассеяние** /Под ред. Р. Ченг, Т. Фуртак. М.: Мир, 1984. 408 с.
15. **Набиев И. Р., Ефремов Р. Г., Чуманов Г. Д.** Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул // *УФН.* 1988. **154**. С. 459–496.
16. **Нонма I., Sano T., Komiyama H.** Surface-enhanced Raman scattering (SERS) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles // *Journ. Phys. Chem.* 1993. **97**. P. 6692.
17. **Suh J. S., Lee J. S.** Surface enhanced Raman scattering for CdS nanowires deposited in anodic aluminum oxide nanotemplate // *Chem. Phys. Lett.* 1997. **281**, Iss. 4–6. P. 384–388.
18. **Venugopal R., Lin P.-I., Liu C.-C., Chen Y.-T.** Surface-enhanced Raman scattering and polarized photoluminescence from catalytically grown CdSe nanobelts and sheets // *Journ. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**, Iss. 32. P. 11262–11268.
19. **Милёхин А. Г., Свешникова Л. Л., Дуда Т. А. и др.** Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS // *Письма в ЖЭТФ.* 2008. **12**, № 88. С. 918–921.
20. **Milekhin A., Sveshnikova L. L., Duda T. A. et al.** Surface-enhanced Raman spectroscopy of semiconductor nanostructures // *Physica E.* 2016. **75**. P. 210–222.
21. **Yeryukov N. A., Milekhin A. G., Sveshnikova L. L. et al.** Synthesis and characterization of Cu_xS (x = 1–2) nanocrystals formed by the Langmuir–Blodgett technique // *The Journ. Phys. Chem. C.* 2014. **40**, N 118. P. 23409–23414.
22. **Hugall J. T., Baumberg J. J., Mahajan S.** Surface-enhanced Raman spectroscopy of CdSe quantum dots on nanostructured plasmonic surfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2009. **95**. P. 141111-1-3.
23. **Anikin K., Rodyakina E., Veber S. et al.** Localized surface plasmon resonance in gold nanoclusters arrays // *Plasmonics.* 2019. **14**. P. 1527–1537.
24. **Milekhin A. G., Sveshnikova L. L., Duda T. A. et al.** Resonant surface-enhanced Raman scattering by optical phonons in a monolayer of CdSe nanocrystals on Au nanocluster arrays // *Appl. Surface Sci.* 2016. **370**. P. 410–417.

25. **Milekhin A. G., Sveshnikova L. L., Duda T. A. et al.** Surface-enhanced Raman scattering by colloidal CdSe nanocrystal submonolayers fabricated by the Langmuir-Blodgett technique // Beilstein Journ. Nanotechnol. 2015. **6**. P. 2388–2395.
26. **Sigle D. O., Hugall J. T., Ithurria S. et al.** Probing confined phonon modes in individual CdSe nanoplatelets using surface-enhanced Raman scattering // Phys. Rev. Lett. 2014. **113**. 087402.
27. **Dzhagan V. M., Azhniuk Yu. M., Milekhin A. G., Zahn D. R. T.** Vibrational spectroscopy of semiconductor nanocrystals // Journ. Phys. D: Appl. Phys. 2018. **51**. 503001.
28. **Аникин К. В., Милёхин А. Г., Rahaman M. и др.** Плазмон-усиленная ближнепольная оптическая спектроскопия многокомпонентных полупроводниковых наноструктур // Автометрия. 2019. **55**, № 5. С. 69–77. DOI: 10.15372/AUT20190511.
29. **Little L. H.** Infrared Spectra of Adsorbed Species. London: Academic Press, Inc., 1966. 428 p.
30. **Hartstein A., Kirtley J. R., Tsang J. C.** Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers // Phys. Rev. Lett. 1980. **45**. P. 201–204.
31. **Aksu S., Yanik A. A., Adato R. et al.** High-throughput nanofabrication of infrared plasmonic nanoantenna arrays for vibrational nanospectroscopy // Nano Lett. 2010. **10**. P. 2511–2518.
32. **De la Chapelle M., Pucci A.** Nanoantenna. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd., 2013. 405 p.
33. **Milekhin A., Kuznetsov S. A., Rodyakina E. E. et al.** Localized surface plasmons in the structures with linear Au nanoantennas on SiO₂/Si surface // Beilstein Journ. Nanotechnol. 2016. **7**. P. 1519–1526.
34. **Toma A., Tuccio S., Prato M. et al.** Squeezing terahertz light into nanovolumes: Nanoantenna enhanced terahertz spectroscopy (NETS) of semiconductor quantum dots // Nano Lett. 2015. **15**. P. 386–391.
35. **Milekhin A. G., Kuznetsov S. A., Sveshnikova L. L. et al.** Surface-enhanced infrared absorption by optical phonons in nanocrystal monolayers on Au nanoantenna arrays // Journ. Phys. Chem. 2017. **121**, Iss. 10. P. 5779–5786.
36. **Milekhin A. G., Kuznetsov S. A., Milekhin I. A. et al.** Nanoantenna structures for the detection of phonons in nanocrystals // Beilstein Journ. Nanotechnol. 2018. **9**. P. 2646–2656.
37. **Jin X., Cerea A., Messina G. C. et al.** Reshaping the phonon energy landscape of nanocrystals inside a terahertz plasmonic nanocavity // Nature Commun. 2018. **9**. P. 763.

Поступила в редакцию 29.06.2020

После доработки 05.08.2020

Принята к публикации 10.08.2020
