

УДК 621.373.826

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ SERS ФОНОНАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАЗМОННЫХ СТРУКТУР

В. Ю. Шишков^{1,2,3}, Е. С. Андрианов^{1,2*}, А. А. Пухов^{1,2,3}, А. П. Виноградов^{1,2,3}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Духова,
127055, Москва, Сушевская ул., 22

² Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700, Долгопрудный, Институтский пер., 9

³ Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,
125412, Москва, ул. Ижорская, 13

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2017 г.

Аннотация. В настоящей работе рассматривается усиленное рамановское рассеяние за счет плазмонного резонанса субволновых металлических структур (SERS). Исследуется возможность усиления SERS за счет параметрического возбуждения колебательных степеней свободы молекулы фононами в металле. Показано, что когда частота фононов совпадает с частотой колебательных степеней свободы в исследуемой молекуле, то происходит параметрическое увеличение боковых пиков сигнала SERS на порядок величины. Данный эффект открывает возможность усиления SERS за счет возбуждения фононов в плазмонной структуре.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, SERS, фононы, плазмоны.

Abstract. The Raman scattering is inelastic process when photon scatters on the molecule or a group of the molecules and changes its frequency. The frequency shift of the photon carries the information about the oscillation degrees of freedom of the molecule. In particular, the photon can gain or lose energy that equal to the energy of the one phonon of the molecule. If the molecule is placed near to the metal surface then the Raman scattering dramatically increases. This effect is called SERS. The spectroscopy based on this effect is applied in material sciences, nanotechnology, chemistry and even biology. In this paper enhancement of SERS effect by the phonons of the metal substrate is studied. Since the size and shape of the plasmonic particle is very small (about 30 nm) at room temperature the particle is in the near

liquid state and can easily change its shape under the influence of the phonons. The periodic shape changing causes the modulation of the interaction constant between the molecule and the plasmon. Numerical calculations show that when the modulation frequency is close to the oscillation frequency of the molecule, the modulation depth of few percent leads to possibility of an enhancement of SERS signal by the order of magnitude.

Keywords: Raman scattering, SERS, phonon, plasmon.

Введение

В местах наибольшей локализации электрического поля вблизи плазмонных наночастиц усиление рамановского сигнала может достигать величин $10^{10} - 10^{14}$ [1]. Основанная на этом эффекте спектроскопия применяется сегодня в материаловедении [2], нанотехнологиях [3], химии [4] и даже имеет применения в биологии [5].

Рамановское рассеяние представляет собой неупругий процесс рассеяния фотона на молекуле или группе молекул, при котором рассеянный фотон испытывает частотный сдвиг. Этот частотный сдвиг несёт в себе информацию о колебательной структуре молекулы. В частности, падающие фотоны с частотой ω_i могут изменить частоту на величину, соответствующую частоте фонона молекулы ω_m . Такие процессы возбуждения и релаксации колебательных степеней свободы молекулы называются стоксовскими и антистоксовскими процессами. В 1973 году впервые было обнаружено резкое увеличение сигнала от рамановского рассеяния на молекулах, находящихся вблизи металлической поверхности [6]. Этот эффект был подтверждён в 1977 году в работе [7]. Два десятилетиями позже этот метод, получивший название поверхностно усиленной рамановской спектроскопии (SERS), позволил создать одномолекулярный детектор [4, 8].

Общепринятая модель SERS описывает как локальное усиление электрического поля падающего излучения благодаря плазмонному резонансу, так и усиление рамановского рассеянного поля благодаря эффекту Парселла [1,

9, 10]. Эта модель предсказывает усиление рамановского рассеяния пропорционально четвёртой степени усиления локального электрического поля, что приводит к увеличению рамановского сигнала на фактор, приблизительно равный $10^8 - 10^{12}$ для стандартного SERS с использованием плазмонных наноплазмонных [11-14].

Усиление комбинационного рассеяния на плазмонных структурах используется тогда, когда колебательные степени свободы находятся в состоянии термодинамического равновесия. Однако, при сильном возрастании интенсивности падающего излучения может также происходить накачка колебательных степеней свободы через стоксовские переходы, модифицируя населённость их уровней и модифицируя рамановский отклик [15]. Такая накачка также обсуждалась в литературе в контексте стоксовских и антистоксовских корреляций [16-19].

Недавно было замечено, что взаимодействие электромагнитного поля плазмона с колебательными степенями свободы молекулы также можно рассматривать как оптомеханическую систему [20-22]. В этой картине поляризация молекул и, следовательно, их взаимодействие с плазмонным резонатором зависит явным образом от состояния колебательных степеней свободы молекул. Когда система возбуждается лазером, то взаимодействие плазмонов и колебательных степеней свободы молекулы может приводить к изменению в переходах между колебательными уровнями молекулы, что означает зависимость усиления рамановского сигнала от конкретных свойств связи молекулы и плазмона, а также от внешнего поля. Аналогичные процессы обнаруживаются в типичных оптомеханических резонаторах, где резонансная частота фотонов изменяется благодаря осцилляциям одной макроскопической части системы, например, вибрациям зеркал, создающим Фабри-Перо резонатор [23]. В [20], где впервые указывалось на аналогию между оптомеханическими системами и усилением рамановского рассеяния SERS, квантово-механические уравнения, описывающие динамику системы, были рассмотрены с применением классических уравнений Ланжевена.

В настоящей работе на основе уравнений Ланжевена показано, что SERS может быть усилен при помощи модуляции константы взаимодействия между плазмоном и колебательными степенями свободы молекулы. Такая модуляция может быть обеспечена возбуждением фононов плазмонной структуры. Показано, что если частота модуляции находится вблизи частоты колебаний молекулы, то при глубине модуляции всего несколько процентов можно получить эффект усиления как стоксовского, так и антистоксовского сигналов на порядок. Данный эффект открывает возможность усиления SERS за счет возбуждения фононов в плазмонной структуре.

Результаты

Следуя [21], запишем гамильтониан взаимодействия колебательных степеней свободы молекулы и электромагнитного поля в виде

$$\hat{H}_I = -\frac{1}{2}\hat{\mathbf{d}}(t)\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_m, t) \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{d}}(t)$ и $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_m, t)$ – зависящие от времени операторы дипольного момента молекулы и электрического поля локализованного плазмона соответственно, электрическое поле взято в точке расположения молекулы \mathbf{r}_m . Коэффициент $1/2$ в (1) следует из того, что дипольный момент, связанный с рамановским рассеянием, является не постоянным, а индуцированным. Для локализованного плазмонного резонанса с эффективным объёмом моды V и лоренцевским спектральным откликом с максимумом на частоте ω_c оператор электрического поля может быть записан как [24, 25]

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_E \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2V\varepsilon_0\varepsilon}} [\hat{a}(t)u(\mathbf{r}) + \hat{a}^+(t)u^*(\mathbf{r})] \quad (2)$$

где \hat{a} и \hat{a}^+ – это бозонные операторы уничтожения и рождения возбуждений плазмонов, \mathbf{u}_E – единичный вектор, направленный вдоль электрического поля плазмона, функция $u(\mathbf{r})$ задаёт пространственное распределение

электрического поля со значением $u(\mathbf{r})=1$ в точке с максимальной напряжённостью поля.

Дипольный момент молекулы индуцируется внешним электрическим полем плазмона согласно выражению

$$\hat{\mathbf{d}}(t) = \alpha_L(Q) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_m, t). \quad (3)$$

Здесь $\alpha_L(Q)$ - поляризуемость молекулы, зависящая от обобщённой координаты её колебательной моды Q . Далее будем считать обобщённую координату Q одномерной. Поляризуемость молекулы $\alpha_L(Q)$ может быть разложена около положения равновесия колебательной степени свободы:

$$\alpha_L(Q) = \alpha_L(0) + \left(\frac{\partial \alpha_L}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q + \dots \quad (4)$$

Слагаемое $\alpha_L(0)$ отвечает за упругую поляризуемость и далее будет считаться равным нулю. Это связано с тем, что учёт $\alpha_L(0)$ приводит к квадратичному по полю члену в гамильтониане (1) и к сдвигу резонансной частоты плазмона на малую величину. Второе слагаемое в уравнении (4) описывает рамановское рассеяние и включает изотропный рамановский тензор $R = (\partial \alpha_L / \partial Q)_{Q=0}$.

В рассматриваемой одномерной колебательной модели потенциал обобщённой координаты Q можно приближённо считать гармоническим. Таким образом, колебательные уровни разделены энергией фононов $\hbar \omega_m$ [26, 27], которые могут быть проквантованы, а обобщенная координата записана в виде

$$\hat{Q} = Q_0 (\hat{b} + \hat{b}^+) \quad (5)$$

где \hat{b} и \hat{b}^+ - это бозонные операторы уничтожения и рождения возбуждений колебательных степеней свободы молекулы, $Q_0 = \sqrt{\hbar / 2\omega_m}$. Таким образом, гамильтониан взаимодействия колебательной степени свободы молекулы и

плазмона (1) примет вид

$$\hat{H}_I(t) = -Q_0 R \frac{\hbar \omega_c}{4 \varepsilon_0 \varepsilon V} (\hat{b} + \hat{b}^+) [\hat{a}(t) u(\mathbf{r}_m) + \hat{a}^+(t) u^*(\mathbf{r}_m)]^2 \quad (6)$$

Пренебрегая быстро осциллирующими членами с частотой $2\omega_c$, запишем (6) в виде

$$\hat{H}_I = -\hbar g_0 \hat{a}^+ \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^+) \quad (7)$$

где g_0 - константа взаимодействия между оптической (плазмон) и механической (колебания молекулы) системами

$$g_0 = \frac{Q_0 R \omega_c}{2 \varepsilon_0 \varepsilon V} |u(\mathbf{r}_m)|^2 \quad (8)$$

Полный гамильтониан \hat{H} помимо гамильтониана взаимодействия (7) включает в себя также энергию плазмонов с частотой ω_c и колебания молекулы с частотой ω_m . Положим, что плазмон возбуждается когерентной накачкой лазера с частотой ω_l и амплитудой Ω . Таким образом, полный гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \hbar \omega_c \hat{a}^+ \hat{a} + \hbar \omega_m \hat{b}^+ \hat{b} - \hbar g_0 \hat{a}^+ \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^+) + i \hbar \Omega (\hat{a}^+ e^{-i\omega_l t} - \hat{a} e^{i\omega_l t}) \quad (9)$$

Пусть, кроме того, в плазмонной наночастице возбуждаются фононы таким образом, что константа взаимодействия между молекулой и плазмоном меняется согласно закону

$$g(t) = g_0 (1 + \beta \cos(\omega_g t)) \quad (10)$$

Такое изменение константы связи можно обеспечить, например, за счёт периодического изменения расстояния между плазмонной частицей и молекулой при воздействии звуковых волн на систему. В этом случае константа β будет пропорциональна амплитуде колебаний положения молекулы относительно плазмонной частицы. Полный гамильтониан системы, таким

образом, приобретает вид

$$\hat{H} = \hbar\omega_c \hat{a}^+ \hat{a} + \hbar\omega_m \hat{b}^+ \hat{b} - \hbar g(t) \hat{a}^+ \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^+) + i\hbar\Omega (\hat{a}^+ e^{-i\omega_l t} - \hat{a} e^{i\omega_l t}) \quad (11)$$

Перейдем в гамильтониане (11) к представлению взаимодействия. В результате получим

$$\hat{H} = \hbar\Delta \hat{a}^+ \hat{a} + \hbar\omega_m \hat{b}^+ \hat{b} - \hbar g(t) \hat{a}^+ \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^+) + i\hbar\Omega (\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (12)$$

где $\Delta = \omega_c - \omega_l$. Уравнения Гейзенберга-Ланжевена для оператора плазмонов \hat{a} и оператора колебаний молекулы \hat{b} следуют из гамильтониана (12) и имеют вид

$$\dot{\hat{a}} = -(\kappa/2 + i\Delta)\hat{a} + ig(t)\hat{a}(\hat{b} + \hat{b}^+) + \Omega + \sqrt{\kappa}\hat{a}_{in}(t) \quad (13)$$

$$\dot{\hat{b}} = -(\gamma_m/2 + i\omega_m)\hat{b} + ig(t)\hat{a}^+\hat{a} + \sqrt{\gamma_m}\hat{b}_{in}(t) \quad (14)$$

где $a_{in}(t)$ и $b_{in}(t)$ – шумы, удовлетворяющие следующим корреляционным соотношениям:

$$\langle \hat{a}_{in}(t) \rangle = 0, \quad \langle \hat{a}_{in}^+(t) \hat{a}_{in}(t') \rangle = \delta(t-t'), \quad (15)$$

$$\langle \hat{b}_{in}(t) \rangle = 0, \quad \langle \hat{b}_{in}^+(t) \hat{b}_{in}(t') \rangle = n_b^{th} \delta(t-t'). \quad (16)$$

Здесь $n_b^{th} = (\exp(\hbar\omega_m/kT) - 1)^{-1}$ – среднее число тепловых квантов в резервуаре для колебательных степеней свободы молекулы. Перейдем от уравнений на операторы (13) и (14) к уравнениям на средние, расцепив корреляторы $\langle \hat{a}^+ \hat{a} \rangle = \langle \hat{a}^+ \rangle \langle \hat{a} \rangle$ и $\langle \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^+) \rangle = \langle \hat{a} \rangle (\langle \hat{b} \rangle + \langle \hat{b}^+ \rangle)$. Вводя переменные $a = \langle \hat{a} \rangle$, $x = \langle \hat{b} \rangle + \langle \hat{b}^+ \rangle$, из уравнений (13) и (14) получаем

$$da/dt = -(\kappa/2 + i\Delta)a + ig(t)ax + \Omega \quad (17)$$

$$d^2x/dt^2 + \gamma_m dx/dt + \omega_m^2 x = 2g(t)\omega_m |a|^2 \quad (18)$$

В дальнейшем примем собственную частоту колебаний молекулы равной $\omega_m = 0.1$ эВ, а скорость затухания фононов молекулы $\gamma_m = 1$ мэВ, что является характерными значениями для органических молекул [28]. Положим частоту плазмонного резонанса равной $\omega_c = 2.5$ эВ, скорость затухания плазмонной моды $\kappa = 0.25$ эВ, что является типичными значениями для серебряных наноструктур [29]. Константу взаимодействия плазмона и молекулы примем равной $g_0 = 1$ мэВ [29]. Параметры внешнего лазерного излучения зададим как $\Omega = 8.9$ мэВ и $\omega_l = 2.4$ эВ.

Поскольку плазмонная частица излучает существенно больше, чем молекула, то наблюдаемое излучение системы I будет пропорционально $|a|^2$. С другой стороны, поле локализованных плазмонов взаимодействует с молекулой, которая влияет на их динамику, что приводит к изменению спектра излучения плазмонов, рис. 1.

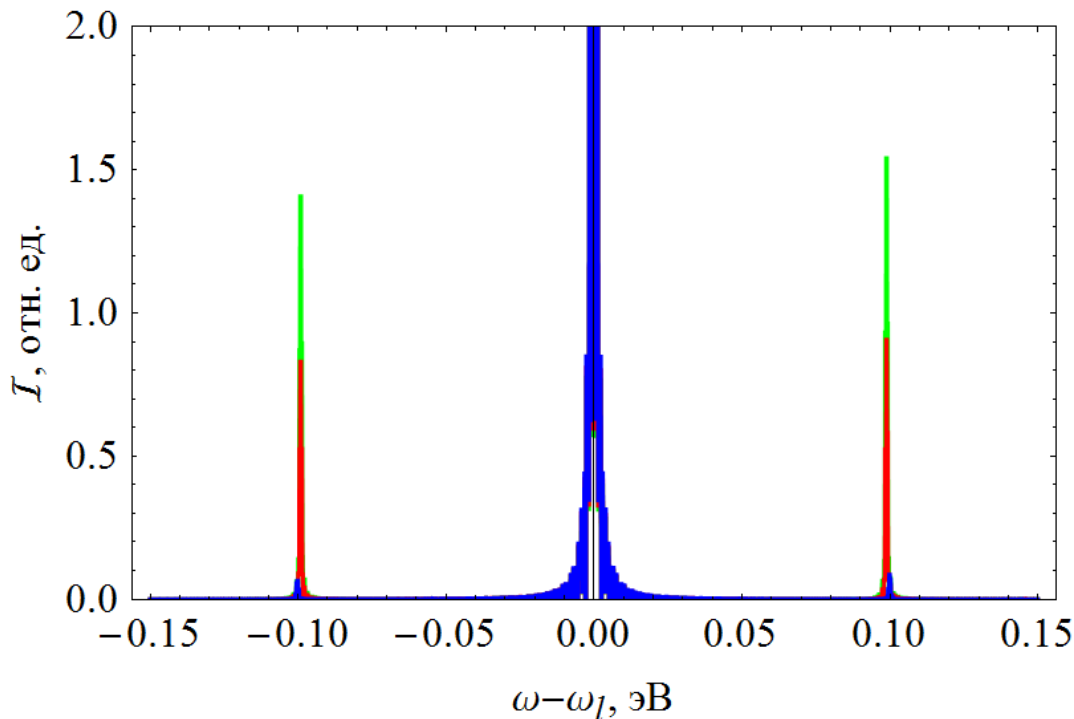


Рисунок 1. Спектр излучения плазмонной частицы при частоте модуляции $\omega_g = 0.099$ eV и при глубине модуляции $\beta = 0$, т.е. отсутствии модуляции (синяя линия), при $\beta = 0.01$ (красная линия) и при $\beta = 0.02$ (зелёная линия).

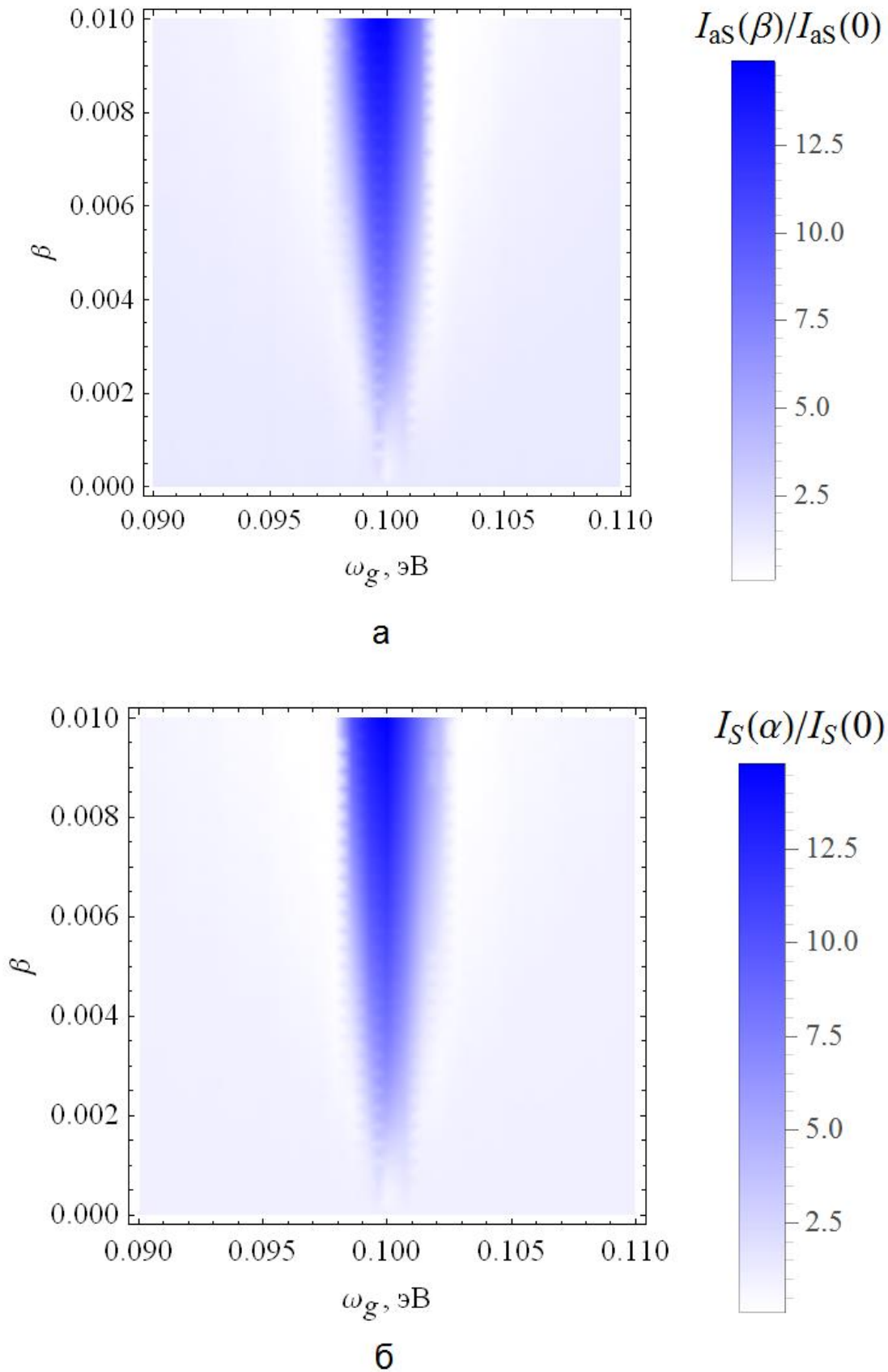


Рисунок 2. Изменение интенсивности стоксовского I_S (а) и антистоксовского I_{aS} (б) спектральных пиков при включении модуляции константы взаимодействия (9) между локализованным плазмоном и колебательной степенью свободы молекулы в зависимости от глубины модуляции β и частоты модуляции ω_g .

Из Рис. 1 видно, что модуляция константы взаимодействия между плазмоном и колебательной степенью свободы молекулы может как подавлять стоксовский и антистоксовский сигнал SERS, так и усиливать его. Подавление происходит, если константа взаимодействия промодулирована с частотой, достаточно далёкой от собственной частоты колебаний молекулы ω_m и имеет глубину модуляции, превышающую несколько процентов, рис. 2. Если частота модуляции близка к частоте собственных колебаний молекулы ω_m , то происходит усиление как стоксовского, так и антистоксовского сигналов. Заметим, что при глубине модуляции константы взаимодействия всего в два процента происходит увеличение как стоксовского, так и антистоксовского сигналов на порядок (Рис. 1). При размере плазмонной наночастицы порядка 50 нм глубине модуляции константы связи в несколько процентов соответствует амплитуда колебаний расстояния между молекулой и металлической поверхностью порядка 0.5 нм.

Заключение

В работе при помощи оптомеханической модели SERS предсказано усиление стоксовской и антистоксовской линии молекулы за счёт фононов металлической структуры. Возбуждение фононов металлической наночастицы с определённой частотой приводят к модуляции константы взаимодействия между локализованными плазмонами и колебательными степенями свободы молекулы. При параметрах, соответствующих типичной для SERS ситуации [30-33], обнаружено, что с помощью модуляции константы взаимодействия с частотой, близкой к собственной частоте колебаний молекулы, и глубиной модуляции в несколько процентов можно получить эффект усиления SERS на порядок.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-02-00735.

Литература

1. V. M. Shalaev, A. K. Sarychev. Nonlinear optics of random metal-dielectric films // *Physical Review B*. – 1998. – Т. 57. – №. 20. – С. 13265.
2. B. Pettinger et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy: near-fields acting on a few molecules // *Annual review of physical chemistry*. – 2012. – Т. 63. – С. 379-399.
3. B. Sharma et al. High-performance SERS substrates: Advances and challenges // *MRS bulletin*. – 2013. – Т. 38. – №. 8. – С. 615-624.
4. S. Jiang et al. Distinguishing adjacent molecules on a surface using plasmon-enhanced Raman scattering // *Nature nanotechnology*. – 2015. – Т. 10. – №. 10. – С. 865-869
5. X. M. Qian, S. M. Nie. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – Т. 37. – №. 5. – С. 912-920.
6. M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chemical Physics Letters*. – 1974. – Т. 26. – №. 2. – С. 163-166.
7. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1977. – Т. 84. – №. 1. – С. 1-20.
8. J. M. Atkin, M. B. Raschke. Techniques: Optical spectroscopy goes intramolecular // *Nature*. – 2013. – Т. 498. – №. 7452. – С. 44-45.
9. K. Kneipp et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // *Physical review letters*. – 1997. – Т. 78. – №. 9. – С. 1667.
10. Y. Luo, A. Aubry, J. B. Pendry. Electromagnetic contribution to surface-enhanced Raman scattering from rough metal surfaces: a transformation optics approach // *Physical Review B*. – 2011. – Т. 83. – №. 15. – С. 155422.
11. H. Xu et al. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering // *Physical Review E*. – 2000. – Т. 62. – №. 3. – С. 4318.
12. M. Moskovits. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2005. – Т. 36. – №. 6-7. – С. 485-496.
13. C. Ciraci et al. Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement // *Science*. – 2012. – Т. 337. – №. 6098. – С. 1072-1074.
14. L. Tong, H. Xu, M. Käll. Nanogaps for SERS applications // *Mrs Bulletin*. – 2014. – Т. 39. – №. 2. – С. 163-168.
15. R. C. Maher et al. Stokes/anti-Stokes anomalies under surface enhanced Raman scattering conditions // *The Journal of chemical physics*. – 2004. – Т. 120. – №. 24. – С. 11746-11753.

16. D. N. Klyshko. Correlation between the Stokes and anti-Stokes components in inelastic scattering of light // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. – 1977. – Т. 7. – №. 6. – С. 755.
17. C. A. Parra-Murillo et al. Stokes–anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the Bose-Einstein population function // *Physical Review B*. – 2016. – Т. 93. – №. 12. – С. 125141.
18. A. Jorio et al. Optical-phonon resonances with saddle-point excitons in twisted-bilayer graphene // *Nano letters*. – 2014. – Т. 14. – №. 10. – С. 5687-5692.
19. E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. Vibrational pumping and heating under SERS conditions: fact or myth? // *Faraday discussions*. – 2006. – Т. 132. – С. 63-75.
20. P. Roelli et al. Molecular cavity optomechanics as a theory of plasmon-enhanced Raman scattering // *Nature nanotechnology*. – 2016. – Т. 11. – №. 2. – С. 164-169.
21. M. K. Schmidt et al. Quantum mechanical description of Raman scattering from molecules in plasmonic cavities // *ACS nano*. – 2016. – Т. 10. – №. 6. – С. 6291-6298.
22. T. J. Kippenberg, K. J. Vahala. Cavity optomechanics: back-action at the mesoscale // *Science*. – 2008. – Т. 321. – №. 5893. – С. 1172-1176.
23. M. Aspelmeyer, T. J. Kippenberg, F. Marquardt. Cavity optomechanics // *Reviews of Modern Physics*. – 2014. – Т. 86. – №. 4. – С. 1391.
24. R. Esteban, J. Aizpurua, G. W. Bryant. Strong coupling of single emitters interacting with phononic infrared antennae // *New Journal of Physics*. – 2014. – Т. 16. – №. 1. – С. 013052.
25. E. Waks, D. Sridharan. Cavity QED treatment of interactions between a metal nanoparticle and a dipole emitter // *Physical Review A*. – 2010. – Т. 82. – №. 4. – С. 043845.
26. E. J. Blackie, E. C. L. Ru, P. G. Etchegoin. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of nonresonant molecules // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Т. 131. – №. 40. – С. 14466-14472.
27. D. Bougeard, K. S. Smirnov. Calculation of off-resonance Raman scattering intensities with parametric models // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2009. – Т. 40. – №. 12. – С. 1704-1719.
28. M. Aspelmeyer, T. J. Kippenberg, F. Marquardt. Cavity Optomechanics: Nano- and Micromechanical Resonators Interacting with Light, *Quantum Science and Technology*. – 2014.
29. M. K. Schmidt et al. Quantum mechanical description of Raman scattering from molecules in plasmonic cavities // *ACS nano*. – 2016. – Т. 10. – №. 6. – С. 6291-6298.
30. F. Benz et al. Single-molecule optomechanics in “picocavities” // *Science*. – 2016. – Т. 354. – №. 6313. – С. 726-729.

31. W. Zhu, K. B. Crozier. Quantum mechanical limit to plasmonic enhancement as observed by surface-enhanced Raman scattering // Nature communications. – 2014. – Т. 5. – С. 5228.
32. M. K. Schmidt et al. Linking classical and molecular optomechanics descriptions of SERS // Faraday Discussions. – 2017.
33. E. A. Pozzi et al. Operational Regimes in Picosecond and Femtosecond Pulse-Excited Ultrahigh Vacuum SERS // The journal of physical chemistry letters. – 2016. – Т. 7. – №. 15. – С. 2971-2976.

Ссылка на статью:

В. Ю. Шишков, Е. С. Андрианов, А. А. Пухов, А. П. Виноградов. Параметрическое усиление SERS фононами металлических плазмонных структур. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №11. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov17/11/text.pdf>