

Раздел II. Фундаментальные проблемы нанотехнологий

УДК 535.012.2

**С.С. Харинцев, А.М. Алексеев, К.Л. Нefeldьева, А.И. Фишман,
Е.А. Филиппова**

ФОТО-ОРИЕНТАЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЯ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИМЕРЕ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОПОЛИНГА*

Исследуется фотоиндуцированная оптическая анизотропия нелинейно-оптических азохромофоров, ковалентно присоединенных к эпоксиаминному олигомеру (ОАХФ), с помощью плазмонной микроскопией высокого разрешения. В основе разработанного метода лежит идея управления поляризацией ближнего поля, генерируемого плазмонной (металлической) наноантенной. Эта задача может быть решена либо с помощью ориентации антенны относительно лазерного пучка, либо с помощью постоянного электрического поля между наноантенной и образцом. В первом случае наноантенна ориентируется относительно исследуемого образца, во втором – нелинейно-оптический хромофор, имеющий дипольный момент, ориентируется относительно оси наноантенны. В зависимости от поляризации падающего излучения (линейная, радиальная, азимутальная, вихревая и др.) можно селективно «настраивать» дипольный резонанс антенны и использовать его для зондирования молекулярных ориентаций хромофоров. В работе показано, что благодаря аксиальной природе тензоров поглощения и поляризуемости азохромофоров можно экспериментально наблюдать гигантское комбинационное рассеяние света ОАХФ-пленки без ее деструкции. Фотоиндуцированная ориентация хромофоров исследуется с помощью метода зонда Кельвина. Рассмотрен адаптивный метод электрохимического травления золотых наноантенн с самонастраивающейся скважностью квадратных импульсов напряженности. Этот подход позволяет выполнить электрохимический дизайн гладких и шероховатых золотых наноантенн. Применение плазмонной наноантенны со смещенным потенциалом приводит, с одной стороны, к изменению показателя преломления (дихроизм), с другой – к обратимым поверхностным деформациям. Рассматриваемые фотореактивные пленки нашли применение в устройствах преобразования частоты света, электрооптических переключателях и ближнеполевых системах записи оптической информации.

Фотоориентация; оптическая антенна; ближнее поле; азокраситель; оптическая анизотропия; локально усиленная колебательная спектроскопия и микроскопия; полинг.

S.S. Kharintsev, A.M. Alekseev, K.L. Nefedieva, A.I. Fishman, E.A. Filippova

PHOTO-ORIENTATION OF AZO-DYES IN A GLASSY POLYMER WITH OPTICAL ELECTRO-POLING

In this work we investigate photoinduced optical anisotropy of nonlinear optical azo chromophores, covalently attached to the polymer backbone of the two epoxy-based oligomers containing hydroxyl groups (CFAO), with high-resolution plasmonic microscopy. This method is based on controlling near-field polarization with a plasmonic (metallic) nanoantenna. This problem can be solved either with orientating the nanoantenna in respect to a laser beam or with dc electrical field supplied between a tip apex and sample under study. In the first case the nanoantenna is orientated in respect to a sample of interest, whereas in the second case a non-linear optical chromophore with

* Исследование выполнено при поддержке РФФИ № 15-42-02339. Работа А.А. поддержана грантом МОН Республики Казахстан.

a dipole moment, orientated relatively the nanoantenna axis. Depending on a polarization direction of incident beam (linear, radial, azimuthal, vortex etc.), the dipole resonance of the antenna can be selectively tuned and used for probing orientation of chromophores. Photo-induced orientation of chromophores is studied with Kelvin probe method. An adaptive electrochemical etching method for high reproducible fabricating gold nanoantennas with self-tuned duty cycle of squared voltage. This approach allows one to perform electrochemical design for smooth and rough gold conical nanoantennas. It is shown in this work that giant Raman scattering in CFAO film can be observed due to axial nature of absorption and polarization tensors. The use of the bias voltage plasmonic nanoantenna leads to both changes in refractive index (dichroism) and reversible surface deformation. The studied photoreactive films are used in optical frequency conversion, electro-optical switches and near-field optical information storage.

Photo-orientation; optical antenna; near-field; dye; optical anisotropy; tip-enhanced spectroscopy and microscopy

Субволновая фотоориентация и фотоселекция анизотропных нелинейно-оптических хромофоров играют важную роль в создании оптических преобразователей лазерного света, используемых в наноразмерных оптических устройствах – оптические диоды, поляризаторы, управляемые электрическим полем линзы, оптические поглотители и др. [1–6]. Способность хромофоров ориентироваться под действием внешнего излучения и постоянного электрического поля формирует элементную базу для создания новых управляемых фотонных материалов и метаматериалов. Теоретические и экспериментальные исследования, проводимые в этой области на протяжении последних 25 лет, привели к внедрению и коммерциализации ряда разработок: 1) гибкие оптически перезаписываемые жидкокристаллические ЖК-дисплеи (аналоги электронной бумаги); 2) трансфлективные дисплеи, 3) микродисплеи (микропроекты), 4) ЖК-линзы с перестраиваемым электрическим полем фокусным расстоянием и др. Миниатюризация и быстрдействие современных оптоэлектронных устройств ограничены дифракционным пределом. Это приводит к смене парадигмы в современной фотонике и развитию новой платформы, основанной на гибридных электронно-фотонных взаимодействиях в квантово-ограниченных материалах – оптических наноантеннах. Развитие субдифракционных оптических технологий неразрывно связано с дизайном оптических наноантенн. Использование последних обеспечивает возможность управления, например, локальным показателем преломления, который обеспечивает дихроизм фотонных материалов.

В настоящей работе исследуются эффекты оптического электрополинга с помощью плазмонной (металлической) наноантенны со смещенным потенциалом для создания субдифракционной фотоиндуцированной продольной и поперечной анизотропии азобензольной полимерной тонкой пленки с толщиной <100 нм. Для зондирования поляризационной ориентации полимера используется гигантское комбинационное рассеяние (ГКР). Постоянное электрическое поле между антенной и проводящей подложкой делает фотореактивную пленку нецентросимметрической (квадратичная восприимчивость достигает значений ~70 пм/В) при условии ее нагрева выше температуры стеклования (130 °С) [7–9]. Было показано [10–13], что фотоориентация возникает при экстремально малых значениях плотности энергии падающего излучения <100 мДж/см². Другим важным результатом при облучении азобензольных пленок поляризованным светом является обратимая поверхностная деформация, которая коррелирует с поляризацией падающего излучения. Такое поведение азобензольных пленок используется в робототехнике и технологиях ЖК-дисплеев. При увеличении мощности падающего излучения имеет место фотоиндуцированный нагрев пленки, который влияет на процессы фотоизомеризации [9]. Для количественной оценки эффективности фотоориентирования азополимера (определения локального показателя преломления) используются методы зонда Кельвина и сканирующей дифференциальной емкостной микроскопии.

Фотоориентация и фотоселекция нелинейно оптических хромофоров в стеклообразных полимерах имеет место под действием локализованного оптического поля и постоянного электрического поля. На основе фотоиндуцированных эффектов разработана технология создания продольной и поперечной анизотропии в азобензольных полимерных пленках за пределами оптического предела Аббе [14]. На рис. 1,а показана принципиальная схема экспериментальной установки, в которой плазмонная нанополость освещается сильно сфокусированным лазерным полем. Химическая структура хромофорной молекулы и ее спектр поглощения приведены на рис. 1,б. Сплошной и прерывистой линиями показаны спектры поглощения до и после электрополинга коронным разрядом [7]. В последнем случае наблюдается эффект просветления пленки благодаря появлению аксиальной анизотропии.

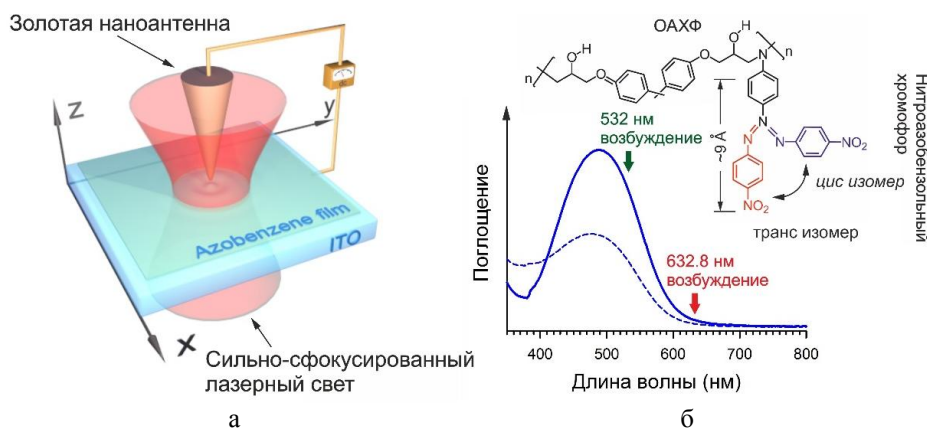


Рис. 1. Схематическое представление взаимодействия освещаемой лазерным светом оптической нанополости с ОАХФ-пленкой (а), химическая структура ОАХФ-молекулы и ее спектр поглощения до (сплошная кривая) и после (пунктирная кривая) электрополинга (б)

Фотоориентация наблюдалась как при освещении лазерным светом с длиной волны в зоне поглощения (532 нм), так и с длиной волны за ее пределами (633 нм). С физической точки зрения эффект фотоориентации связан с анизотропным поведением поляризуемости и дипольного момента хромофорной молекулы. Широко используемый на практике метод ориентирования азополимерных пленок (коронный разряд) не позволяет технологически ориентировать заданные участки с субволновым пространственным разрешением. Для этой цели было предложено использовать атомно-силовой микроскоп, с помощью которого можно локально индуцировать ориентационную поляризацию. Однако время жизни такого состояния на несколько порядков меньше времени жизни ориентационного состояния полимера после воздействия коронным разрядом. В последнем случае полимер нагревался выше температуры стеклования для создания дополнительной подвижности. Альтернативным методом является локальный нагрев благодаря локальному (за пределами дифракции) поглощению света. Это обеспечивается оптическим ближним полем, создаваемым плазмонной нанополостью. Из-за эффекта фотоизомеризации [8] и эффекта углового выжигания [15, 16] возникает естественная оптическая анизотропия, в пределе бесконечно долгого освещения все хромофоры ориентируются перпендикулярно поляризации оптического поля (рис. 2,б).

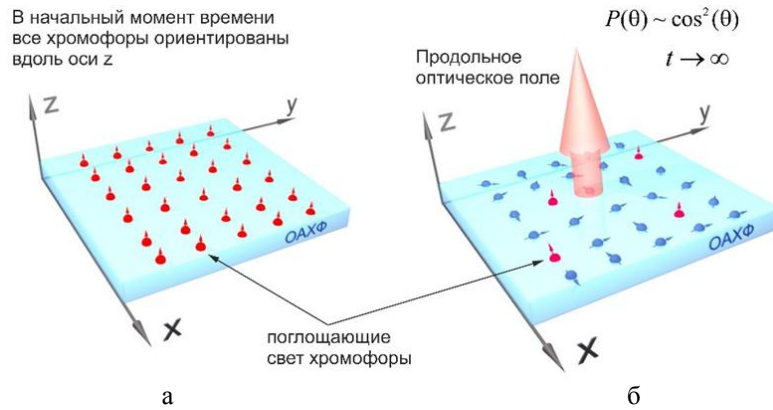


Рис. 2. Идеально ориентированная вдоль оси z OAXF-пленка (а), поперечная анизотропия под действием продольного оптического поля при $t \rightarrow \infty$

Таким образом, ключевым вопросом является поляризация ближнего поля, благодаря которой можно реализовать управляемую фотоориентацию при комнатной температуре. В этой связи встает вопрос о количественном контроле и управлении поляризации ближнего поля. Для этой цели авторы [17] предложили оригинальный метод дефокусировки оптического изображения дипольного момента наномантенны. Однако этот метод оказался трудоемким с точки зрения эффективности и удобства определения поляризационного состояния.

Авторами [14] разработан альтернативный метод зондирования поляризации ближнего поля, который основан на освещении плазмонной наномантенны сильно сфокусированным светом с радиальной и азимутальной поляризацией. Направление дипольного момента острия конусной наномантенны сильно зависит от способа ее приготовления. Для этой цели был предложен метод адаптивного электрохимического травления золотых наномантенн (рис. 3), в котором скважность импульсов напряжения самонастраивается в процессе травления [18].

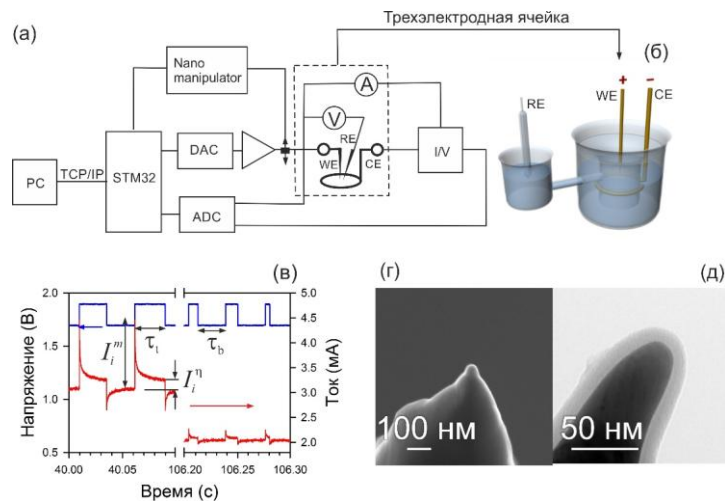


Рис. 3. Принципиальная схема потенциостата (а) с трехэлектродной химической ячейкой (б). Кинетика напряжения и тока при адаптивном травлении (в). Электронное изображение золотой наномантенны (г) и ее кончика (д)

Кинетика травления с самоорганизуемой скважностью приведена на рис. 3,в. Электрический дизайн оптических наноплазмонных антенн позволяет создавать воспроизводимым образом разные типы антенн – от простых (конус, сфера и т.д.) до сложных (фрактальные, димерные и т.д.) геометрий [19]. Это реализуется с помощью оригинального потенциостата (рис. 3,а), оснащенного модифицированной электрохимической ячейкой (рис. 3,б) [20]. Типичные антенны имеют вид, показанный на рис. 3,г. Для управления поляризацией ближнего поля используются в основном конусные гладкие антенны.

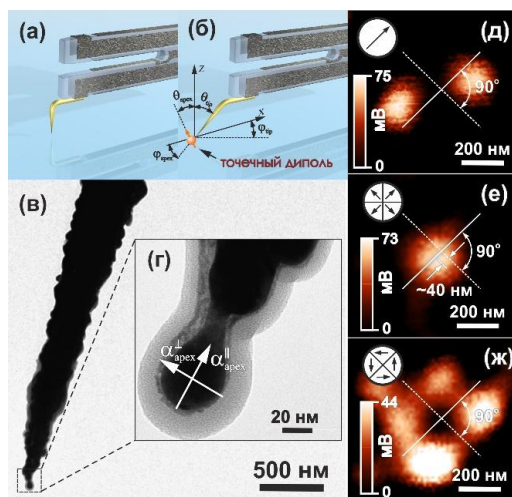


Рис. 4. Оптическая антенна, ориентированная перпендикулярно к образцу, (а) и под углом $(\varphi_{np}, \theta_{np})$ (б), золотая шероховатая антенна (в) и ее кончик (г),

Рэлеевское рассеяние кончика наноплазмонной антенны в дальнем поле при освещении лазерным светом с разными поляризациями: линейной (д), радиальной (е) и азимутальной (ж)

При освещении оптической антенны линейно-поляризованным (д), радиально-поляризованным (е) и азимутально-поляризованным (ж) в дальнем поле наблюдается рэлеевский отклик, который зависит от поляризации падающего излучения и наклона антенны относительно последнего. Численное моделирование рассеяния света на точечном диполе методом конечных разностей во временной области обеспечивает рецепт для однозначного определения полярных координат точечного диполя. На рис. 5,а показана азополимерная пленка толщиной 70 нм, которая подвергалась оптическому электрополированию в течение 10 мин. Оптическая антенна со смещенным потенциалом освещалась радиально-поляризованным светом. Мощность лазерного излучения на образце составляла 7 кВт/см^2 . Как следует из топографии (рис. 5,а) под антенной образуется выступ высотой $\sim 7 \text{ нм}$, что свидетельствует о макроскопической миграции полимера в сильно-локализованном лазерном поле. В неориентированной пленке, когда хромофоры полностью разупорядочены, облучение линейно-поляризованным светом приводит к появлению спектральной линии 1130 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния, которая связана с фотодеградацией пленки [9]. Это значит, что хромофоры преимущественно лежат в плоскости образца. Чтобы проверить этот факт, достаточно повернуть вектор напряженности оптического поля вдоль распространения лазерного излучения (продольное поле). Как видно из рис. 5,б эта линия заметно уменьшилась. Парадоксальный результат возникает в случае использования оптической антенны, ко-

торая усиливает напряженность оптического поля в несколько раз (~10-100). Очевидно, это должно было бы приводить к интенсивному поглощению и разрушению образца, однако, мы наблюдаем обратную картину – ГКР линия 1130 см^{-1} не наблюдается. Такое поведение объясняется аксиальной структурой тензоров дипольного момента и поляризуемости. В результате оптического электрополинга хромофоры ориентируются перпендикулярно плоскости образца. Это значит, что на поверхности должен появиться отрицательный электрический заряд благодаря нитрогруппе NO_2 на свободном конце хромофора (см. рис. 1,б). Распределение поверхностного потенциала, полученного с помощью метода зонда Кельвина, подтверждает ориентационную поляризацию (рис. 5,г). ГКР-карта, записанная для моды 1147 см^{-1} (см. рис. 1,в), указывает на химическую деструкцию ориентированного полимера. Однако в центральной области из-за деформации полимера ориентация хромофоров может нарушиться и, как следствие, мы наблюдаем ГКР-сигнал. Важно отметить, что ГКР отклик появляется для всех характеристических мод хромофора, за исключением моды 1130 см^{-1} . Это значит, что появление на карте ГКР сигнала в центральной области связано не с артефактами измерения, а с молекулярной ориентацией хромофоров.

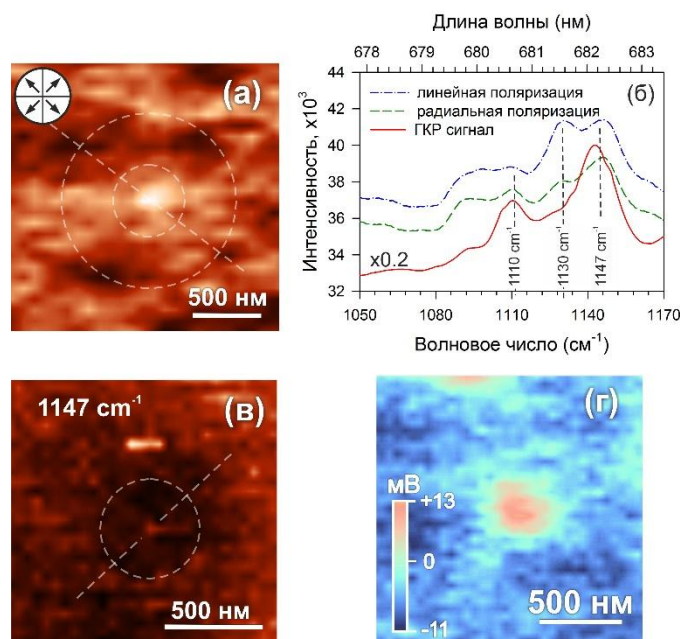


Рис. 5. Топография ОАХФ-пленки после фотоиндуцированного электрополинга в течение 10 мин (а), Раман спектры для разных поляризаций падающего излучения и ГКР спектр (б), ГКР-карта на частоте 1147 см^{-1} (в), распределение поверхностного потенциала (Кельвин мода) после фотоиндуцированного электрополинга (г)

Заключение. В работе предложен метод субволнового оптического электрополинга азобензольного полимера с помощью плазмонной наноантенны, освещаемой сильно сфокусированным лазерным светом с радиальной и азимутальной поляризацией. Ориентационная поляризация азополимера определялась с помощью метода зонда Кельвина. Ориентированная пленка продемонстрировала оптический дихроизм на субволновых масштабах. Это открывает новые возможности для из-

менения спектрального состава падающего излучения (генерации высших гармоник) за пределами его дифракции. В частности, разработанный метод позволяет управлять ориентацией и энергией сцепления фотоориентанта с подложкой. Азокраситель в стеклообразном полимере делает ЖК устойчивым как к повышенным температурам, так и к действию ультрафиолетового облучения. Важно отметить, что фотоориентация была получена при чрезвычайно низких дозах облучения – несколько мВт/см². Разработанный метод позволяет получить оптические пленки с заданным рисунком распределения директора, что является одним из определяющих требований современной технологии ЖК-устройств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Mahimwalla Z., Yager K.G., Mamiya J., Shishido A., Priimagi A., Barrett C.J.* Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications // *Polym. Bull.* – 2012. – No. 69. – P. 967-1006.
2. *Halabieh, R. H. El, Mermut O., Barrett C.* Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores // *J. Pure Appl. Chem.* – 2004. – Vol. 76. – P. 1445-1465.
3. *Ishitobi H., Nakamura I., Kobayashi T., Hayazawa N., Sekkat Z., Kawata S., Inouye Y.* Nanomovement of Azo Polymers Induced by Longitudinal Fields // *ACS Photonics.* – 2014. – Vol. 1. – P. 190-197.
4. *Shi W., Ding Y.J., Mu X., Yin X., Fang C.* Electro-optic and electromechanical properties of poled polymer thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 3749.
5. *Garrot D., Lassailly Y., Lahlil K., Boilot J.P., Peretti J.* Real-time near-field imaging of photoinduced matter motion in thin solid films containing azobenzene derivatives // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 033303.
6. *Wang Y., Tai O. Y.-H., Wang C.H.* Second-harmonic generation in an optically poled azo-dye/polymer film // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – P. 164704.
7. *Nikonorova N.A., Balakina M.Y., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R., Yakimansky A.V.* Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 552. – P. 114-121.
8. *Bandara H.M.D., Burdette S.C.* Photoisomerization in different classes of azobenzene // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – P. 1809-1825.
9. *Kharintsev S.S., Fishman A.I., Kazarian S.G., Gabitov I.R., Salakhov M.Kh.* Experimental evidence for axial anisotropy beyond the diffraction limit induced with a bias voltage plasmonic nanoantenna and longitudinal optical near-fields in photoreactive polymer thin films // *ACS Photonics.* – 2014. – Vol. 1, No. 10. – P. 1025-1032.
10. *Bian S., Williams J.M., Kim D.Y., Li L., Balasubramanian S., Kumar J., Tripathy S.* Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86. – P. 4498.
11. *Barrett C.J.; Rochon P.L.; Natansohn A.L.* Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109. – P. 1505.
12. *Ishitobi H., Tanabe M., Sekkat Z., Kawata S.* The anisotropic nanomovement of azo-polymer // *Opt. Express.* – 2007. – Vol. 15. – P. 652-661.
13. *Kumar J., Li L., Jiang X.L., Kim D.-Y., Lee T.S., Tripathy S.* Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72. – P. 2096.
14. *Kharintsev S.S., Fishman A.I., Kazarian S.G., Salakhov M.Kh.* Polarization of near-field light induced with a plasmonic nanoantenna // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 92. – P. 115113.
15. *Halabieh R. H. El, Mermut O., Barrett C.* Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores // *J. Pure Appl. Chem.* – 2004. – Vol. 76. – P. 1445-1465.
16. *Ishitobi H., Nakamura I., Kobayashi T., Hayazawa N., Sekkat Z., Kawata S., Inouye Y.* Nanomovement of Azo Polymers Induced by Longitudinal Fields // *ACS Photonics.* – 2014. – Vol. 1. – P. 190-197.

17. Mino T., Saito Y., and Verma P. Quantitative analysis of polarization-controlled tip-enhanced Raman imaging through the evaluation of the tip dipole // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, No. 10. – P. 10187.
18. Kharintsev S.S., Alekseev A.M., Vasilchenko L.E., Kharitonov A.V., Salakhov M.Kh. Electrochemical design of plasmonic nanoantennas for tip-enhanced optical spectroscopy and imaging performance // *Opt. Mat. Exp.* – 2015. – Vol. 5, No. 10. – P. 2225.
19. Kharintsev S.S. Fishman A.I., Salakhov M.Kh. Plasmonic optical antenna design for performing tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46. – P. 145501.
20. Kharintsev S.S., Rogov A.M., Kazarian S.G. Nanopatterning and tuning of optical taper antenna apex for tip-enhanced Raman scattering performance // *Rev. Sci. Instrum.* – 2013. – Vol. 84. – P. 093106.

REFERENCES

1. Mahimwalla Z., Yager K.G., Mamiya J., Shishido A., Priimagi A., Barrett C.J. Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications, *Polym. Bull.*, 2012, No. 69, pp. 967-1006.
2. Halabieh, R. H. El, Mermut O., Barrett C. Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores, *J. Pure Appl. Chem.*, 2004, Vol. 76, pp. 1445-1465.
3. Ishitobi H., Nakamura I., Kobayashi T., Hayazawa N., Sekkat Z., Kawata S., Inouye Y. Nanomovement of Azo Polymers Induced by Longitudinal Fields, *ACS Photonics*, 2014, Vol. 1, pp. 190-197.
4. Shi W., Ding Y.J., Mu X., Yin X., Fang C. Electro-optic and electromechanical properties of poled polymer thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, Vol. 79, pp. 3749.
5. Garrot D., Lassailly Y., Lahlil K., Boilot J.P., Peretti J. Real-time near-field imaging of photoinduced matter motion in thin solid films containing azobenzene derivatives, *J. Appl. Phys. Lett.*, 2009, Vol. 94, pp. 033303.
6. Wang Y., Tai O. Y.-H., Wang C.H. Second-harmonic generation in an optically poled azo-dye/polymer film, *J. Chem. Phys.*, 2005, Vol. 123, pp. 164704.
7. Nikonorova N.A., Balakina M.Y., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R., Yakimansky A.V. Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, Vol. 552, pp. 114-121.
8. Bandara H.M.D., Burdette S.C. Photoisomerization in different classes of azobenzene, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, Vol. 41, pp. 1809-1825.
9. Kharintsev S.S., Fishman A.I., Kazarian S.G., Gabitov I.R., Salakhov M.Kh. Experimental evidence for axial anisotropy beyond the diffraction limit induced with a bias voltage plasmonic nanoantenna and longitudinal optical near-fields in photoreactive polymer thin films, *ACS Photonics*, 2014, Vol. 1, No. 10, pp. 1025-1032.
10. Bian S., Williams J.M., Kim D.Y., Li L., Balasubramanian S., Kumar J., Tripathy S. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films, *J. Appl. Phys.*, 1999, Vol. 86, pp. 4498.
11. Barrett C.J.; Rochon P.L.; Natansohn A.L. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, 1998, Vol. 109, pp. 1505.
12. Ishitobi H., Tanabe M., Sekkat Z., Kawata S. The anisotropic nanomovement of azo-polymer, *Opt. Express.*, 2007, Vol. 15, pp. 652-661.
13. Kumar J., Li L., Jiang X.L., Kim D.-Y., Lee T.S., Tripathy S. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, Vol. 72, pp. 2096.
14. Kharintsev S.S., Fishman A.I., Kazarian S.G., Salakhov M.Kh. Polarization of near-field light induced with a plasmonic nanoantenna, *Phys. Rev. B*, 2015, Vol. 92, pp. 115113.
15. Halabieh R. H. El, Mermut O., Barrett C. Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores, *J. Pure Appl. Chem.*, 2004, Vol. 76, pp. 1445-1465.

16. *Ishitobi H., Nakamura I., Kobayashi T., Hayazawa N., Sekkat Z., Kawata S., Inouye Y.* Nanomovement of Azo Polymers Induced by Longitudinal Fields, *ACS Photonics*, 2014, Vol. 1, pp. 190-197.
17. *Mino T., Saito Y., and Verma P.* Quantitative analysis of polarization-controlled tip-enhanced Raman imaging through the evaluation of the tip dipole, *ACS Nano*, 2014, Vol. 8, No. 10, pp. 10187.
18. *Kharintsev S.S., Alekseev A.M., Vasilchenko L.E., Kharitonov A.V., Salakhov M.Kh.* Electrochemical design of plasmonic nanoantennas for tip-enhanced optical spectroscopy and imaging performance, *Opt. Mat. Exp.*, 2015, Vol. 5, No. 10, pp. 2225.
19. *Kharintsev S.S., Fishman A.I., Salakhov M.Kh.* Plasmonic optical antenna design for performing tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, Vol. 46, pp. 145501.
20. *Kharintsev S.S., Rogov A.M., Kazarian S.G.* Nanopatterning and tuning of optical taper antenna apex for tip-enhanced Raman scattering performance, *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, Vol. 84, pp. 093106.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.А. Лаврентьев.

Харинцев Сергей Сергеевич – Институт физики, Казанский федеральный университет; e-mail: skharint@gmail.com; 420008, Казань, ул. Кремлевская, 16,а; тел.: +79172695685; кафедра оптики и нанофотоники; к.ф.-м.н.; доцент.

Нефедьева Ксения Леонидовна – e-mail: nefedieva_ksu@mail.ru; кафедра оптики и нанофотоники; аспирант.

Фишман Александр Израилович – e-mail: alexandr.fishman@gmail.com; кафедра общей физики; д.ф.-м.н.; профессор.

Филиппова Елена Алексеевна – кафедра общей физики; к.ф.-м.н.

Алексеев Александр Михайлович – Национальная лаборатория Астана, Назарбаевский университет; e-mail: alexander.alekseev@nu.edu.kz; 01000, Казахстан, Астана, пр. Кабанбай батыра, 53; к.ф.-м.н.; старший научный сотрудник.

Kharintsev Sergey Sergeevich – Institute of Physics, Kazan Federal University; e-mail: skharint@gmail.com; 16,a, Kremlevskaya street, Kazan, 420008, Russia; phone:: +79172695685; the department of optics and photonics; cand. of phis.-math. sc.; associate professor.

Nefedieva Ksenia Leonidovna – email: nefedieva_ksu@mail.ru; the department of optics and photonics; postgraduate student.

Fishman Aleksander Izrailovich – e-mail: alexandr.fishman@gmail.com; the department of general physics; dr. of phis.-math. sc.; professor.

Filippova Elena Alexeevna – the department of general physics; cand. of phis.-math. sc.

Alekseev Aleksander Mikhaylovich – National Laboratory Astana, Nazarbayev University; e-mail: alexander.alekseev@nu.edu.kz; 53, Kabanbay batyr ave, Astana, 01000, Kazakhstan; cand. of phis.-math. sc.; senior researcher.