

На правах рукописи

ГРИТЧЕНКО Антон Сергеевич

**Нанолокализованные источники излучения на основе плазмонных
и квантово-размерных наноструктур**

Специальность 1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Высшая школа экономики (Национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Кандидат физ.-мат. наук,
МЕЛЕНТЬЕВ Павел Николаевич
ИСАН, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: Доктор физ.-мат. наук, профессор РАН
МЕРЗЛИКИН Александр Михайлович,
ИТПЭ РАН, заместитель директора по научной
работе

Кандидат физ.-мат. наук,
АЛЯТКИН Сергей Юрьевич,
Сколковский институт науки и технологий,
научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный
университет»

Защита диссертации состоится 29 декабря 2022 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.123.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИСАН по адресу: <https://isan.troitsk.ru/obrazovanie/dissertacionnyj-sovjet/teksty-dissertacij/gritchenko-anton-sergeevich.html>

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация содержит результаты исследования взаимодействия плазмонных наноструктур с квантово-размерными источниками излучения. Основным результатом проведённых исследований является демонстрация принципиально нового подхода в создании нано локализованных источников света со спектрально – узкой линией излучения.

Актуальность исследования и используемые подходы

Плазмоника – раздел оптики, изучающий колебания плотности заряда вблизи поверхности металлов, и их взаимодействие с внешними электромагнитными полями [1]. Достижимая локализация электромагнитных полей в плазмонике находится в нанометровом диапазоне, поэтому зачастую используется термин наноплазмоника [2]. В настоящий момент времени наноплазмоника – широко развивающаяся область науки, о чем можно судить по динамике публикационной активности в данной сфере. Первые работы появились в 50х годах XX века [3], и к настоящему времени можно говорить о плазмонике как об отдельном типе оптики, имеющем, аналогично традиционной фотонной оптике, такие элементы как линзы, зеркала, дифракционные элементы, резонаторы, источники плазмонных волн [4-6].

Отдельно можно выделить область плазмоники, в которой исследуются физические аспекты квантовых эффектов при взаимодействии света с металлами, а также вопросы их возможных применений [7]. Эта область включает в себя изучение таких процессов, как генерация когерентных плазмонных волн, передача квантовой информации по плазмонным волноводам, квантовая инженерия источников излучения при их взаимодействии с плазмонными полями [8, 9].

Наноплазмоника находит свои применения в наиболее стремительно развивающихся областях науки – квантовой технологии и биологии. Сильная локализация электромагнитного поля позволяет изучать квантовые эффекты на нанометровом масштабе с использованием единичных квантовых эмиттеров [10]. Методы и инструменты, созданные в процессе развития наноплазмоники, широко используются в детектировании веществ, в том числе биологические [11, 12], а также в биовизуализации [13, 14]. В настоящее время в этой области наук выделяют два важных направления исследований: классическая наноплазмоника и квантовая наноплазмоника.

Наиболее ярким следствием плазмонного резонанса является увеличение амплитуды электрического поля вблизи поверхности наночастицы. При этом из-за малых размеров частицы, другой важный для приложений параметр, интенсивность поля, может быть увеличен в 10^{11} раз и более. Такие большие значения увеличения интенсивности обычно достигаются в промежутках между наночастицами, за счет так называемых гар-плазмонов [15]. Спектром и усилением гар-плазмонов можно управлять за счет

изменения расстояния между наночастицами и их формы, что позволяет подстраивать резонанс под необходимую длину волны возбуждающего излучения [16].

Волновые свойства поверхностных плазмонов позволили управлять их распространением путем создания аналогичных классической фотонной оптике элементов, что привело к возможности использования плазмонных схем для соединения между логическими элементами внутри устройств наноэлектроники [17]. Негативной стороной использования плазмонных схем передачи информации является крайне малая длина распространения поверхностных плазмонов [18], определяемая качеством металлической поверхности. Однако в последнее время были разработаны методики создания атомарно гладких поверхностей, позволившие достичь теоретического предела распространения плазмонных волн [19].

Волновая природа поверхностных плазмонов позволяет создавать интерференционные оптические элементы на поверхности металла в микроскопических масштабах. Характеристики интерференционной картины определяются взаимным расположением источников когерентного излучения, которые, в случае плазмонной оптики, определяются структурой поверхности металла. Сегодня методы оптической, ионной и электронной литографии позволяют структурировать поверхность с нанометровой точностью, что открывает возможности создания целого класса интерференционных элементов плазмонной оптики. Одним из таких устройств является наклонный плазмонный интерферометр. Было продемонстрировано использование такого интерферометра в качестве спектрометра, а также для измерения длительности фемтосекундных импульсов в предметной плоскости микроскопа, что зачастую необходимо для широкого круга экспериментальных задач в области нанофотоники и наноплазмоники.

Другим примером плазмонных интерференционных элементов служат резонаторы на распределенной обратной связи. Они выполнены в форме периодической структуры плазмонных наночастиц, каждая из которых является точечным источником плазмонных волн. Оптические свойства таких структур определяются формой и размером наночастиц, а также периодом их расположения в составе наноструктуры. Так как резонаторы на основе плазмонных наноструктур с распределенной обратной связью работают на принципах Брэгговской дифракции, то, аналогично обыкновенным кристаллам в рентгеновской области, а также фотонным кристаллам в оптической области, эти структуры имеют запрещенные и разрешенные зоны, образуя так называемые плазмонные кристаллы. На настоящий момент было продемонстрировано использование плазмонных кристаллов в качестве резонаторов в составе нанолазеров [20], а также для управления квантовыми свойствами излучателей [21].

Усиление поля вблизи наночастицы – плазмонного резонатора приводит к увеличению локальной плотности состояний и увеличению скорости флуоресценции излучателя, также известному как эффект Парселла. Плазмонные резонаторы хорошо подходят для усиления флуоресценции, так как обладают ультра-малым объемом моды, что

приводит к высоким показателям усиления излучения. Наиболее подходящими геометриями являются зазоры между наночастицами, в которых мода расположена в промежутке (гар-плазмонная мода). Такие геометрии получают путем литографии (например, геометрия антенны «галстук-бабочка», bowtie) [22], либо путем расположения излучателя между металлической поверхностью и наночастицей [23]. В отдельных работах демонстрируется усиление излучения от единичной квантовой точки более, чем в 1000 раз.

Наибольший интерес вызывают системы, образованные усиливающей средой, которая состоит из молекул красителей или квантовых точек, связанных с плазмонным резонатором. Такие системы, по аналогии с лазерами, обеспечивают обратную связь и возможность инверсии населенности среды, что приводит к образованию спектрально узкой и яркой линии излучения [24]. Первая демонстрация образования узкой линии излучения и порогового эффекта была выполнена в системе металлическая наночастица в оболочке из молекул красителя [25], такие системы в дальнейшем стали называть спазерами [26].

Идея о том, что большой ансамбль квантовых излучателей в состоянии инверсии заселённости может не только усиливать проходящий свет, но и генерировать когерентный свет, восходит к работам Летохова об астрофизических лазерах [27]. В промежутке между работами Летохова и настоящим временем такие системы называли однопроходными лазерами или ASE системами (Amplified Spontaneous Emission, УСИ, Усиленное Спонтанное Излучение) [28]. Было показано, что при увеличении оптической накачки происходит самопроизвольное излучение света, причем линия излучения сужается. Однако вопрос о когерентности этого излучения являлся предметом дискуссий.

Несмотря на демонстрацию таких характерных для лазерного излучения эффектов, как сужение линии излучения, природа процессов в спазерных (от SPASER, Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation) системах до сих пор остается предметом дискуссий [23]. Так как резонаторы, использующиеся для спазеров имеют низкую добротность, то процессы усиленного спонтанного излучения в них также вероятны [29].

Спазерные системы являются нанолокализованными источниками излучения, обладающими узкой линией эмиссии, а также высокой яркостью, что делает их перспективными источниками излучения для многих приложений, от квантовой оптики до биосенсорики и биовизуализации.

Наиболее важными с точки зрения использования в приложениях характеристиками нанолокализованных излучателей являются ширина линии (FWHM), интенсивность насыщения перехода, I_{sat} , сечение эмиссии, σ_{rad} . Из этих характеристик можно вычислить спектральную яркость излучателя, $\Phi_{max} = \frac{I_{sat} \times \sigma_{rad}}{\Delta\lambda_{FWHM}}$. Помимо спектральной яркости для приложений мультиплексного биодетектирования и биовизуализации

важную роль играет ширина линии излучения. Чем меньше ширина спектра флуоресценции, тем сильнее можно уменьшить вклад паразитной флуоресценции посторонних веществ при детектировании.

Для выполнения данных требований необходимо создание нанолокализованных источников излучения, одновременно обладающих высокой яркостью и узкой линией излучения. Возможным решением данной проблемы может послужить так называемая квантовая инженерия эмиттеров при помощи плазмонных резонаторов. При помещении излучателя в плазмонный резонатор скорость излучения данных флуорофоров увеличивается и может стать меньше характерных скоростей релаксационных процессов между возбужденными состояниями в данных излучателях, которые приводят к уширению линии излучения.

Ранее было показано, что металлы могут проявлять флуоресцентные свойства [30]. Металлические нанокластеры представляют собой наночастицы, состоящие, как правило, из атомов благородных металлов и имеющие размеры менее 2 нм. При таких размерах в металлических наночастицах начинает проявляться дискретная структура энергетических уровней. Интересным свойством таких частиц является их флуоресценция, появляющаяся в силу оптических переходов между этими уровнями. Таким образом, данные частицы можно рассматривать как флуоресцентные молекулярные системы. Кластеры обладают невысокой яркостью и имеют достаточно большую ширину линии излучения, обычно составляющую 50-100 нм. Металлические нанокластеры, в отличие от других нанолокализованных источников излучения, имеют большие времена колебательной релаксации, приводящей к уширению линии на уровне десятков – сотен пикосекунд, вплоть до микросекунд, поэтому существует возможность их использования для квантовой инженерии излучения при помощи плазмонных резонаторов [31]. В настоящей работе впервые показано создание нанолокализованного источника излучения, образованного металлическим нанокластером, помещенным в плазмонный резонатор, обладающего высокой яркостью и малой шириной линии излучения.

Цель и задачи диссертации

Целью настоящей диссертации является изучение взаимодействия квантовых излучателей с плазмонными резонаторами для создания новых нанолокализованных источников излучения. Изучение взаимодействия квантовых излучателей с плазмонными системами показало возможность построения высокоярких и узкополосных источников излучения, которые могут быть использованы для детектирования биомолекул и неорганических веществ, а также для биовизуализации и в системах оптического секвенирования молекул ДНК.

Для достижения целей были поставлены следующие задачи:

- 1) Построить экспериментальную установку на основе оптического микроскопа для исследований оптических и квантовых свойств наноразмерных систем

- 2) Исследовать явления интерференции плазмонных волн в планарных системах: (а) плазмонном интерферометре и (б) плазмонном кристалле. Показать возможные применения данных систем для задач характеристики излучения и свойств материалов. Изучить взаимодействие квантовых излучателей с плазмонными кристаллами и показать возможность их применения для высокочувствительной сенсорики и создания наноразмерных излучателей.
- 3) Исследовать методы измерения статистических свойств наноразмерных излучателей. Установить технические ограничения современных подходов.
- 4) Разработать метод создания наноразмерного источника излучения, основанного на квантово-размерном кластере серебра в плазмонном нанорезонаторе. Изучить оптические и квантовые свойства такой системы.

Эти задачи легли в основу разделов данной диссертации.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы заключается в оригинальных результатах, полученных впервые во время работы над диссертацией, опубликованных в рецензируемых научных изданиях и выносимых на защиту в настоящей диссертации.

Практическая значимость и области применений

Создание и изучение нанолокализованных источников излучения имеет высокую практическую значимость для задач сенсорики, включая детектирование биологических веществ, задач биовизуализации, а также для широкого круга задач квантовой оптики. Такие источники могут использоваться в составе систем лаборатория-на-чипе.

Изучение и развитие экспериментальных методов в области взаимодействия квантовых излучателей с резонаторами имеет практическую значимость для дальнейших исследований в этой и смежных областях.

Теоретическая значимость

Изучение взаимодействия квантово-размерных излучателей с резонаторами является одной из актуальнейших задач теоретической физики. Экспериментальные исследования в данной области являются основой для развития представлений об электромагнитном взаимодействии на наноуровне.

Защищаемые положения

1. Созданный плазмонный интерферометр, образованный нанощелью и наноканавкой в монокристаллической плёнке золота, позволяет измерять характеристики лазерного импульса длительностью от 6 фс до 50 фс в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне.

2. Созданный сенсор на основе плазмонного кристалла, использующий эффект Эббесена, позволяет измерять ультранизкие концентрации молекул красителя Су-5 в растворе по регистрации флуоресценции. Найдены оптимальные параметры плазмонного кристалла сенсора при использовании лазерного излучения длиной волны 628 нм: толщина плёнки серебра равна 100 нм, диаметр нанодоверстий равен 175 нм, период пространственного расположения нанодоверстий равен 565 нм. Созданный сенсор позволяет регистрировать менее 1000 флуоресцентных молекул Су-5, находящихся в растворе, в объёме менее 10 мкл.

3. Созданный нанолокализованный излучатель света на основе квантово-размерных кластеров серебра, расположенных в плазмонном резонаторе, имеет следующие параметры: (а) поток фотонов более 10^7 фотонов/с, (б) спектральная ширина $\Delta\lambda < 4$ нм, (в) время спонтанной релаксации $\tau = 16$ пс, (г) сечение флуоресценции $\sigma \approx 10^{-14}$ см².

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается соответствием их теоретическому моделированию, а также их экспериментальной воспроизводимостью.

Личный вклад

Все экспериментальные результаты, представленные в настоящей диссертации, получены автором лично, либо совместно с соавторами, на созданной для этих нужд экспериментальной установке.

Апробация работы

Результаты работ, представленных в диссертации, были доложены на конференциях:

1. Melentiev, P. N., Kuzin, A. A., Gritchenko, A. S., Kalmykov, A. S., & Balykin, V. I. "Plasmon interferometer for femtosecond pulse duration measurements", Ultrafast light 2017, 03-05 October 2017, Moscow
2. P Melentiev, A Kalmykov, A Gritchenko, A Afanasiev, V Balykin, AS Baburin, E Ryzhova, I Filippov, IA Rodionov, IA Nechepurenko, AV Dorofeenko, I Ryzhikov, AP Vinogradov, AA Zyablovsky, ES Andrianov, AA Lisyansky, "Intracavity Spectroscopy and Sensorics with Plasmonic Nanolaser". In European Quantum Electronics Conference, 23–27 June 2019, Munich, Germany
3. Gritchenko, A. S., Baburin, A. S., Orlikovsky, N. A., Dobronosova, A. A., Rodionov, I. A., Balykin, V. I., & Melentiev, P. N. "Plasmonic sensor of biomarkers based on the Ebbesen effect", MetaNano 2019, 15-19 July 2019, St. Petersburg
4. Gritchenko, A. S., Kalmykov, A. S., Kulnitskiy, B. A., Vainer, Y. G., Wang, S. P., Kang, B., Melentiev, P. N. & Balykin, V. I., "Narrow-Band and Bright Fluorescence of Silver Nanoclusters in a Plasmonic Cavity", Laser Physics 2022, 14-16 September 2022, Ashtarak, Armenia

Структура и объем диссертации

Диссертация написана на 126 листах, содержит 48 иллюстраций, 3 таблицы, 1 приложение, 126 литературных источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** показана актуальность проведенных работ для современной науки, рассмотрено текущее состояние области наноплазмоники, приведены современные методы и подходы. Определена цель и поставлены задачи. Представлены выносимые на защиту положения, обоснована новизна и научная значимость полученных результатов.

В **Главе 1** описан процесс создания уникальной экспериментальной установки для микроскопии и оптической характеристики плазмонных и гибридных систем наноразмерных излучателей в плазмонных резонаторах. Представлены основные элементы установки.

В п. 1.1 показана общая схема экспериментальной установки, разобран вопрос прецизионного позиционирования образца в предметной плоскости микроскопа, а также представлен способ измерения пространственного распределения лазерного излучения в плоскости образца при помощи пьезокерамического транслятора.

В п. 1.2 описаны использовавшиеся источники излучения. В работе использовались источники разных типов: (1) широкополосные источники, (2) источники лазерного излучения непрерывного действия, (3) импульсные лазерные источники, в т.ч. перестраиваемые. Обоснован выбор использовавшихся источников излучения.

В п. 1.3 поднят вопрос о выборе двумерного детектора излучения на основе ПЗС. Было показано, что при экспозициях от 1 с ПЗС камера для любительской астрофотографии сравнима с дорогостоящими научными КМОП и ПЗС камерам с функцией электронного размножения фотоэлектронов. Продемонстрировано, что отношение сигнал/шум при регистрации единичной квантовой точки лишь в три раза меньше, чем при регистрации при помощи дорогостоящей научной ПЗС камеры. Минимальный поток фотонов, который можно задетектировать при помощи любительской камеры составил 10 фотонов/с. Таким образом, такие камеры подходят для наблюдения объектов с малыми сигналами, таких как единичные квантовые точки, молекулы красителей, центры окраски в алмазе. Это позволяет открыть возможности для работы в областях современной фотоники, биосенсорики и биовизуализации существенно большему кругу исследователей.

В п.1.4 представлены методики измерения характеристик источников излучения с временным разрешением: (1) времени спонтанной релаксации и (2) степени когерентности второго порядка ($g^{(2)}$ -функции) излучения. Показан способ измерения

времени спонтанной релаксации при помощи системы счета фотонов, указаны технические ограничения установки, рассмотрены способы обработки сигналов. Особое внимание уделено измерению степени когерентности второго порядка. Обоснована актуальность измерения данной характеристики источников излучения. Приведены основные режимы работы системы счета единичных фотонов, указаны их недостатки.

В п. 1.5 описано построение монохроматора для выделения спектральной линии излучения с шириной $\Delta\nu = 10$ ГГц и возможностью выделения линии с шириной $\Delta\nu = 530$ МГц при помощи эталона Фабри-Перо, устанавливаемого после монохроматора.

Глава 2 посвящена вопросам практического использования интерференции поверхностных плазмонных волн. Были описаны необходимые условия для наблюдения картины интерференции плазмонов.

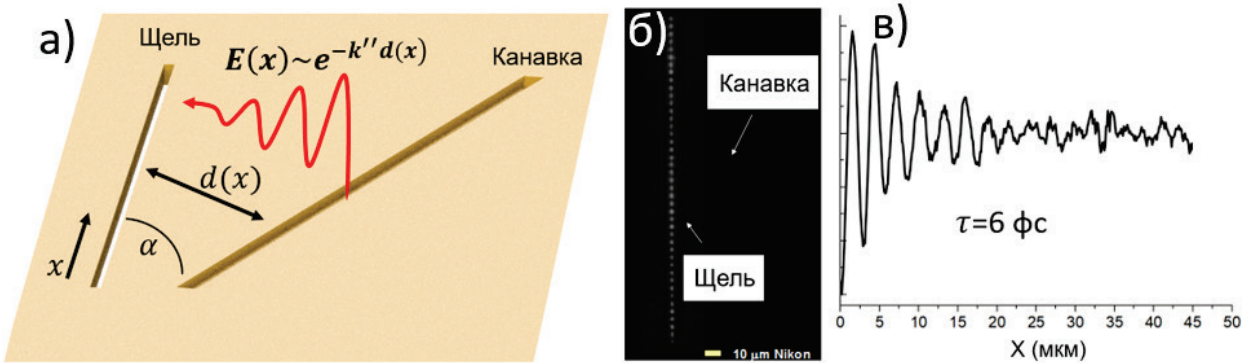


Рисунок 1. Наклонный плазмонный интерферометр: (а) схема наклонного плазмонного интерферометра, (б) интерференционная картина, наблюдаемая в интерферометре при облучении непрерывным лазерным излучением, (в) срез интерференционной картины при возбуждении импульсным лазерным излучением.

В п. 2.1 рассмотрены процессы интерференции плазмонов в наклонном интерферометре (Рисунок 1, а). Показано, что картина интерференции зависит от (1) геометрии наклонного интерферометра, (2) диэлектрических постоянных металла и окружающего интерферометр диэлектрика, (3) длительности лазерных импульсов. Интерферометры были изготовлены на поверхности монокристаллической золотой пленки. Длины распространения плазмонных волн в таких пленках близки к теоретически допустимым, что позволяет с высокой степенью достоверности моделировать интерференционную картину.

Интерференционная картина в наклонном интерферометре представляет затухающую синусоиду. В случае непрерывного возбуждения период T и коэффициент затухания L_{SPP} данной синусоиды определяется следующими выражениями: $T_x = \frac{2\pi}{k' \sin(\alpha)}$; $L_{SPP} = 1/2|k''_x|$, где k' - действительная часть волнового вектора, а k'' -

мнимая. Зная эти параметры можно вычислить комплексную диэлектрическую проницаемость металлической пленки. Экспериментально была измерена картина интерференции при возбуждении непрерывным лазерным излучением на длине волны 800 нм (Рисунок 1, б). Экспериментальная картина хорошо совпадает с результатами моделирования, параметры для которого были взяты из зарекомендовавшего себя источника.

В случае импульсного возбуждения интенсивность интерференционной картины $I(x)$ также определяется длительностью импульса: $I(x) \sim e^{-\frac{d(x)}{\delta\tau \times v_{sp}}}$, где $\delta\tau$ – длительность импульса, v_{sp} – групповая скорость плазмонов, а $d(x)$ – расстояние от щели до канавки в выбранной точке x на щели интерферометра. С уменьшением длительности импульсов коэффициент затухания растет. Экспериментально измерены картины интерференции при возбуждении импульсным лазерным излучением на длине волны 800 нм и длительностью от 6 до 50 фс (Рисунок 1, в). Показана возможность оценки длительности лазерных импульсов в плоскости образца при помощи наклонного плазмонного интерферометра.

В п. 2.2 рассмотрена интерференция плазмонных волн в периодической плазмонной структуре – плазмонном кристалле, образованном в монокристаллической плёнке серебра, реализующей минимальные потери при распространении плазмонных волн. В настоящей работе кристалл основан на массиве наноотверстий в тонкой металлической пленке. Каждое наноотверстие представляет собой точечный источник плазмонных волн. В случае периодической структуры, состоящей из таких источников, можно записать условие Брэгга для векторов обратной решетки: $\vec{k}_{spp} = \left(\frac{2n_x\pi}{\Lambda}\right)\vec{i} + \left(\frac{2n_y\pi}{\Lambda}\right)\vec{j}$. Данное условие выражает набор волновых векторов, для которых выполняется условие конструктивной интерференции.

Интерференция плазмонных волн в массиве наноотверстий приводит к эффекту сверхпропускания Эббесена. Энергия падающей волны за счет интерференции плазмонов лучше проходит через наноотверстия, что приводит к увеличенному относительно геометрической оптики пропусканию таких матриц. В диссертации экспериментально изучена зависимость оптических свойств матрицы наноотверстий от геометрических параметров структуры: (1) пространственного периода между отверстиями, (2) диаметра отверстий, (3) диэлектрической проницаемости материалов (Рисунок 2, а).

Был создан сенсор для флуоресцентных меток биомаркеров на основе плазмонного кристалла (Рисунок 2, б), исследованы предельные параметры такого сенсора. Плазмонный кристалл использовался в качестве эффективного оптического фильтра, имеющего максимум пропускания на длине волны излучения флуоресцентной метки, а минимум на длине волны возбуждающего лазера. Для построения сенсора молекул Су-5 была использована матрица наноотверстий с периодом 565 нм и диаметром

отверстий 175 нм. Найдено, что предел детектирования сенсора составил значение равное 20 пг/мл (3 частицы на триллион, ppt), что сопоставимо с предельной чувствительностью сенсоров на основе счета единичных молекул (Рисунок 2, в).

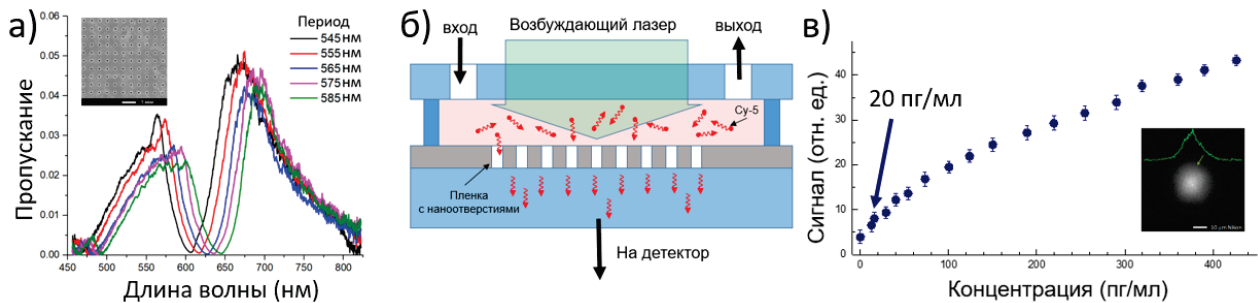


Рисунок 2 Сенсор на основе плазмонного кристалла: (а) спектр пропускания плазмонного кристалла в зависимости от периода nanoотверстий, на вставке РЭМ изображение кристалла, (б) схема детектирования флуоресценции молекул красителя при помощи сенсора на основе плазмонного кристалла, (в) зависимость сигнала сенсора в зависимости от концентрации молекул красителя в сенсоре, на вставке изображение флуоресценции аналита в сенсоре при концентрации молекул красителя 40 пг/мл.

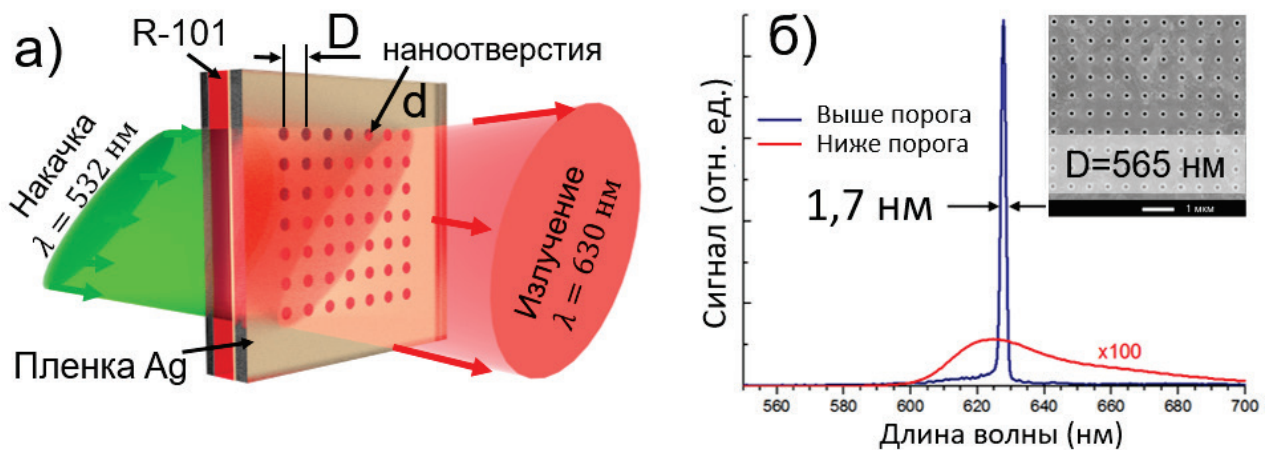


Рисунок 3 Нанолазер на основе плазмонного кристалла с концентрированным раствором молекул красителя R-101 в качестве активной среды и накачкой диодным лазером, (б) спектр излучения плазмонного нанолазера в случае накачки выше порога (синим) и ниже порога накачки (красным), на вставке РЭМ изображение использовавшегося плазмонного кристалла.

В п. 2.3 рассмотрено достижение режима лазерования с использованием в качестве резонатора с распределённой обратной связью плазмонного кристалла (Рисунок 3, а), образованного nanoотверстиями в плёнке серебра ультра – высокого качества и активной средой – молекулами красителей R-101 в высокой концентрации ($n = 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Показано, что моды поля плазмонного кристалла и моды слоя активной среды образуют гибридную фотон-плазмонную систему, в которой реализуется низкий

для плазмонных лазеров порог генерации из-за малых потерь энергии в фотонной подсистеме и высокая поперечная локализация поля из-за соответствующей локализации поля плазмонной подсистемой. Нанолазер демонстрирует узкую линию излучения с характерной шириной $\Delta\lambda = 1,7$ нм (Рисунок 3, б).

В **Главе 3** представлены результаты исследований статистических свойств лазерного и усиленного спонтанного излучения.

В п. 3.1 Рассмотрены теоретические предпосылки разницы статистических свойств и их связь с природой излучения. Представлен анализ существующих методик измерений статистических свойств и их ограничений.

В п. 3.2 описана экспериментальная реализация источника усиленного спонтанного излучения на основе красителя R101 с накачкой мощным импульсным диодным лазером с длиной волны 527 нм и длительностью импульса 10 нс (Рисунок 4, а). Источник представляет собой спектроскопическую кювету с раствором красителя R-101 в ДМСО в концентрации $n = 6 \times 10^{18}$ см⁻³. Пятно лазерной накачки было сформировано в полосу длиной 2.5 см и толщиной 30 мкм. Для реализации режима лазирования данная кювета могла быть помещена в резонатор Фабри-Перо, образованный двумя плоскими зеркалами. Спектр усиленного спонтанного излучения имеет центральную длину волны 670 нм, спектр излучения в случае наличия обратной связи сдвигается в красную область на 6 нм. В обоих случаях порог генерации находится в районе $I_{\text{пор}} = 90 \frac{\text{кВт}}{\text{см}^2}$. Было показано, что по спектральным свойствам, а также по порогу генерации крайне сложно отличить лазерную генерацию от процесса усиленного спонтанного излучения (Рисунок 4, б). Была обоснована необходимость измерения статистических свойств усиленного спонтанного излучения.

В п. 3.3 детально рассмотрены артефакты, которые могут возникнуть при измерении $g^{(2)}$ -функции излучения при помощи схемы Хэнбери-Брауна и Твисса (ХБТ) (Рисунок 4, в). Описаны механизмы возникновения оптических и электрических перекрестных помех в системах счета единичных фотонов, рассмотрены методы борьбы с ними. Оптические перекрестные помехи в системе ХБТ возникают вследствие образования вторичных фотонов в результате релаксации электрон-дырочных пар при лавинном пробое в одном из лавинных диодов и регистрацией этих фотонов другим лавинным фотодиодом. В результате на картине корреляции второго порядка возникают пики, положение которых определяется расстоянием между детекторами. При использовании оптической линии задержки возможно удаление этих пиков в области больших задержек, где их присутствие не мешает изучению поведения $g^{(2)}$ -функции при нулевых задержках. Электрические перекрестные помехи возникают вследствие появления наведенного электрического сигнала в электрическом сигнальном проводе, который соединяет лавинный фотодиод и систему счета единичных фотонов. При этом данный сигнал образуется из-за распространения по проводу второго лавинного фотодиода сигнала при регистрации фотона. Данные помехи устраняются путем

удаления сигнальных линий друг от друга и дополнительной электрической изоляцией проводов.

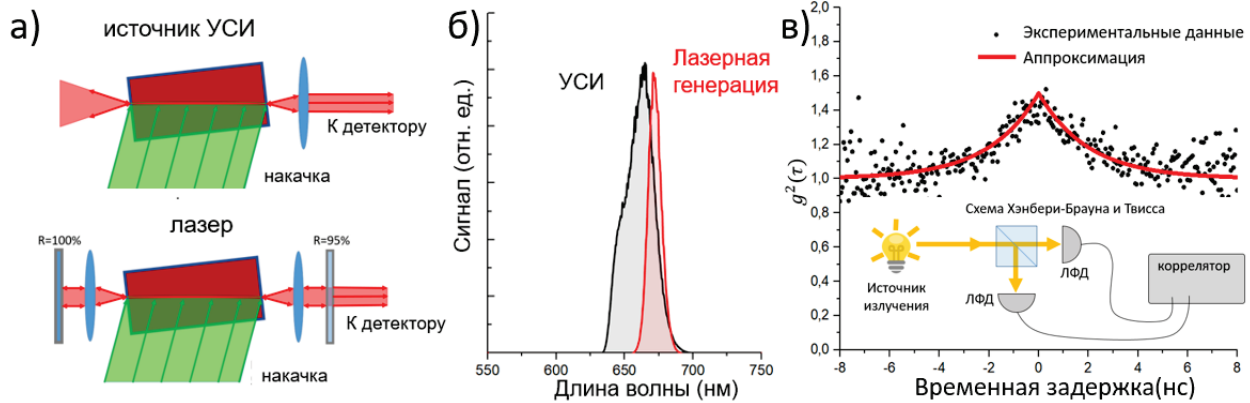


Рисунок 4 Измерение статистики усиленного спонтанного излучения: (а) схемы источника усиленного спонтанного излучения (сверху) и лазерного излучения (снизу), (б) спектры источников усиленного спонтанного излучения (черным) и лазерного излучения (красным) выше порога генерации, (в) измеренная $g^{(2)}$ -функция источника усиленного спонтанного излучения, на вставке – схема Хэнбери-Брауна и Твисса для измерения статистики излучения.

Отдельно разбираются режимы регистрации и обработки данных при измерении $g^{(2)}$ -функции. Показано, что для этих нужд предпочтительнее использование режима TTTR (Time Tagged Time Resolved). Разработана методика измерения корреляционной функции источников с малыми временами когерентности при импульсной накачке, что типично для плазмонных нанолазеров. Показан метод нормировки данных при помощи регистрации корреляционной функции источников с временами когерентности менее временного разрешения системы счета фотонов.

В п. 3.4 показано измерение корреляционных функций второго порядка (Рисунок 4, в) для двух реализаций системы: (1) источник усиленного спонтанного при лазерной накачке с небольшим превышением порога генерации ($I_{pump} \approx 100 \frac{kW}{cm^2}$) и отсутствием обратной оптической связи, (2) источник, реализованный при лазерной накачке значительно превышающей порог генерации УСИ ($I_{pump} \approx 500 \frac{kW}{cm^2}$). Для увеличения времени когерентности был использован подход спектрального выделения линии, соответствующей времени когерентности $\tau_{coh} = 1$ нс. В качестве источника для нормировки $g^{(2)}$ -функции использовался измеряемый источник, но без спектрального выделения линии и временами когерентности существенно меньше разрешающей способности системы счета фотонов. Были получены значения $g^2(0) = 1,5$ в случае накачки, близкой к пороговой и $g^2(0) = 1,2$ для случая накачки, значительно превышающей пороговую. Уменьшение значения $g^{(2)}$ -функции связывают с уменьшением спонтанных шумов биения.

В п. 3.5 показано, что на доступном уровне технологического развития техники оптических измерений возможно проведение измерений статистических свойств

излучения, обладающего спектральной шириной не более $\Delta\nu = 1$ ГГц, что соответствует времени когерентности не менее 500 пс. Анализ литературных данных показал, что часто для проведения таких измерений используется спектральное обужение измеряемого излучения с использованием интерференционных фильтров. Однако данные недавних исследований показывают, что такой подход может привести к ошибочным выводам о статистических свойствах источника излучения. Значительный прогресс в этой области может быть достигнут при создании оптических детекторов, имеющих временное разрешение лучше 1 пс, обладающих при этом высокой чувствительностью. Появление на рынке спектральных приборов стрик камер, обладающих временным разрешением в фемто и атто секундном временных интервалах, может позволить частично разрешить имеющуюся нехватку оборудования в этой области, позволяя проводить прямые измерения статистических свойств излучения. Этот подход является видимой перспективой в измерениях статистических свойств современных источников излучения, основанных на использовании нанорезонаторов – плазмонных нанолазеров и подобных систем.

В **Главе 4** представлены результаты изучения ультра яркого и узкополосного источника излучения, созданного с использованием нанокластеров серебра, размещённых в моде плазмонного нанорезонатора. Впервые показано, что возникающее спектрально-узкое излучение от таких источников является результатом влияния плазмонного резонатора на динамику релаксации возбуждённых состояний кластеров, что приводит к подавлению механизма фононного уширения, характеризуемого более медленными временами релаксации. Рассмотрены методы создания таких структур, а также характеристика их свойств методами оптической и электронной микроскопии.

В п. 4.1 описаны флуоресцентные нанокластеры, образование дискретной структуры энергетических уровней в них. Указаны возможные оптические межзонные и внутризонные переходы, а также оптические характеристики нанокластеров, известные из литературных источников

В п. 4.2 подробно рассматривается динамика серебряных флуоресцентных нанокластеров, помещенных в плазмонный резонатор в зазоре между двумя наночастицами (гар-плазмонный резонатор) (Рисунок 5, а). Указаны характерные времена безызлучательной релаксации в нанокластерах, которое составляет до сотен пикосекунд. Такие процессы приводят к уширению линии флуоресценции за счет взаимодействия с фононной подсистемой. В случае нахождения нанокластера в моде резонатора, за счет увеличения скорости спонтанной релаксации, процессы с участием фононной подсистемы могут быть существенно подавлены, что приводит к уменьшению ширины линии флуоресценции.

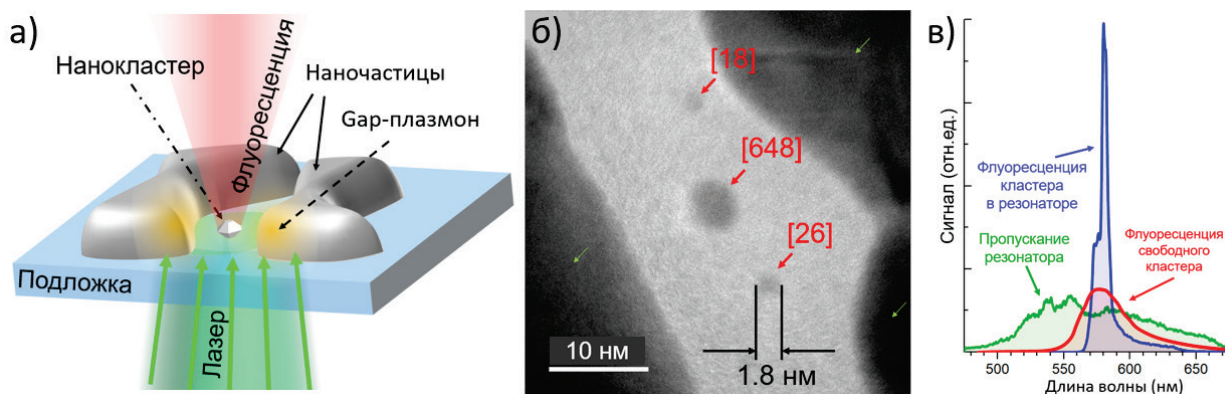


Рисунок 5 Нанолокализованный источник излучения на основе нанокластера серебра, расположенного в плазмонном резонаторе: (а) схема источника, флуоресцентный серебряный нанокластер, находящийся в резонаторе, образованном двумя плазмонными наночастицами, (б) ПЭМ изображение источника излучения, зеленые стрелки указывают на плазмонные наночастицы, красные стрелки указывают на нанокластеры, в квадратных скобках обозначены оценки количества атомов в нанокластерах, (в) спектры флуоресценции источника излучения (синим), свободных кластеров (красным) и пропускания резонатора (зеленым).

В п. 4.3 рассматривается процесс образования наноструктур при росте тонкой серебряной пленки в режиме Вольмера-Вебера. При таком режиме рост металлических структур происходит в определенной последовательности. Сначала одиночные атомы серебра из теплового пучка попадают на поверхность диэлектрической подложки. Затем эти атомы мигрируют по поверхности, сталкиваясь друг с другом и образуя димеры, тримеры, а впоследствии кластеры, содержащие большее количество атомов. Далее единичные атомы и кластеры прикрепляются к частицам большего размера, образуя металлические островки. В то же время вокруг каждого островка образуется обедненная зона, в которой не содержатся единичные атомы, в которой образование кластеров маловероятно, так как почти все атомы, попадающие в эту зону, присоединяются к островку. Однако на поверхности образца существуют зоны, находящиеся между обедненными зонами, в которых и образуются флуоресцентные кластеры.

Напыление производилось при помощи источника молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ компонентен). Для исследования влияния материала диэлектрика были использованы следующие подложки: (1) покровные стекла (ThorLabs) для исследования оптических свойств образцов при помощи оптической микроскопии и выбора оптимальных параметров роста наноструктур, (2) кварцевые подложки (Siebert Wafer) с ультра-малой флуоресценцией подложки для получения данных с минимумом влияния постороннего излучения и (3) кварцевые мембраны (Ted Pella) с толщиной 18 нм для одновременного изучения образцов в оптическом и электронном микроскопе.

Изображение ПЭМ с большим увеличением позволяет найти нанокластеры размерами 18 атомов в зазорах между частицами с характерными размерами 50-200 нм (Рисунок 5, б). Величина зазора между крупными частицами составляет от 1 до 10 нм. Созданный

образец состоит из плазмонных резонаторов с размерами частиц 50-200 нм, что соответствует наличию плазмонного резонанса на длинах волн $\lambda = 500\text{--}650$ нм. Этот диапазон соответствуют области возбуждения серебряных нанокластеров с размерами менее 2 нм. Таким образом, была получена структура, состоящая из флуоресцентных нанокластеров, расположенных внутри гар-плазмонных резонаторов.

В п. 4.4 представлены результаты измерения оптических характеристик системы, состоящей из серебряных нанокластеров, помещенных в моду плазмонного резонатора. Показано, что такой гибридный нанолокализованный источник обладает узкой линией излучения $\Delta\lambda < 4$ нм (Рисунок 5, в). Показано, что изменение размера пятна лазерной накачки или его положения на образце приводит к изменению количества возбуждаемых нанокластеров, а также их размеров. В результате спектр флуоресценции изменяется: (1) если в пятно накачки попадает лишь один кластер, то в спектре присутствует единственная яркая линия, спектральное положение которой зависит от размеров нанокластера; (2) если в пятне накачки присутствуют сразу несколько кластеров, то на спектре будут присутствовать несколько линий.

Измерены временные характеристики излучения. Показано, что время жизни возбужденного состояния сокращается с 1,6 нс (для свободных кластеров) до 16 пс (для кластеров в плазмонном резонаторе). Полученные данные свидетельствуют о коэффициенте Парселла порядка $F_p \approx 100$ на длине волны около 575 нм, близкой к пику флуоресценции свободных серебряных кластеров. Стократное уменьшение времени флуоресценции свидетельствует о пропорциональном увеличении яркости источника по сравнению со свободными серебряными нанокластерами. Малые значения времен флуоресценции, измеренные в эксперименте, сравнимы со значениями времен релаксационных процессов между уровнями возбужденного состояния сложных квантовых систем.

Сечение флуоресценции является одним из ключевых параметров для новых источников излучения. Под сечением флуоресценции мы понимаем величину $\sigma_{\text{фл}} = \sigma_{\text{погл}} \times \eta$, где η – квантовый выход флуоресценции. Экспериментально его можно вычислялось по формуле $\sigma_{\text{фл}} = P_{\text{фл}}/I_{\text{возб}}$, где $I_{\text{возб}} = 30$ кВт/см² – интенсивность возбуждающего излучения, $P_{\text{фл}}$ – мощность излучения от нанокластера. Мощность излучения от нанокластера измерялась при помощи ЛФД, как поток фотонов за единицу времени, а далее пересчитывалась в единицы мощности [Вт]: $P_{\text{фл}} = \Phi_{\text{SPAD}} \times \hbar\omega / \eta_{\text{SPAD}} \times \eta_{\text{микроскоп}}$, где Φ_{SPAD} – поток фотонов на ЛФД, η_{SPAD} – квантовая эффективность ЛФД, $\eta_{\text{микроскоп}}$ – эффективность сбора и отображения излучения микроскопом, $\hbar\omega$ – энергия фотона на длине волны излучения $\lambda = 580$ нм. Было показано, что $\sigma_{\text{фл}} = \frac{P_{\text{фл}}}{I_{\text{возб}}} = \frac{10^7 \frac{\text{фот}}{\text{с}} * 2.13 * 1.6 * 10^{-19} \text{ Дж/фот}}{0.5 * 0.035 * 3 * 10^4 \text{ Вт/см}^2} \approx 0.7 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, где $2.13 \times 1.6 \times 10^{-19}$ Дж/фот – энергия одного фотона в джоулях, поток фотонов на детекторе

$\Phi_{SPAD} = 10^7 \frac{\text{фот}}{\text{с}}$. Значение $\sigma_{\text{фл}} \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ сравнимо с наиболее яркими нанолокализованными источниками излучения.

Показана зависимость спектра флуоресценции от параметров накачки: (1) длины волны возбуждающего лазера, (2) мощности накачки. Из полученных данных сделан вывод о существенном влиянии резонатора на динамику и спектр излучения.

Были измерены характеристики мерцания источника излучения. Испускание света происходит сериями коротких вспышек с характерными временами 10-20 нс и длительными временами отсутствия флуоресценции на временах порядка 10 мс.

Измерения поляризационной зависимости показали, что присутствует сильная поляризация излучения. Это может быть связано с анизотропией мод плазмонного резонатора, в котором находится излучающий нанокластер. При этом при возбуждении различных мод плазмонного резонатора, изменяется спектральное положение его резонанса, что может привести к изменению спектра флуоресценции системы.

Основные результаты работы

В **заключении** подведены итоги диссертационной работы, а также приведены её основные результаты:

1. Подробно рассмотрено явление интерференции плазмонных волн. Показана возможность оценки длительности лазерного излучения при помощи наклонного плазмонного интерферометра.
2. Рассмотрены интерференционные эффекты в периодических плазмонных наноструктурах – плазмонных кристаллах. Было продемонстрировано использование плазмонного кристалла для создания высокочувствительного флуоресцентного сенсора, а также в качестве резонатора для построения плазмонного нанолазера. Показана невозможность измерения статистических свойств таких излучателей.
3. Создан ультра-яркий и спектрально узкий источник излучения на основе серебряного нанокластера в плазмонном резонаторе. Были исследованы его оптические характеристики. Показано, что яркость источника сравнима с наиболее яркими нанолокализованными источниками излучения.

Список публикаций по теме диссертации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в международных рецензируемых изданиях:

1. Melentiev, P. N., Kuzin, A. A., **Gritchenko, A. S.**, Kalmykov, A. S., & Balykin, V. I. (2017). Femtosecond plasmon interferometer. *Optics Communications*, 382, 509-513.
2. P. Melentiev, A. Kalmykov, **A. Gritchenko**, A. Afanasiev, V. Balykin, A.S. Baburin, E. Ryzhova, I. Filippov, I.A. Rodionov, I.A. Nechepurenko, A.V. Dorofeenko, I. Ryzhikov, A.P. Vinogradov, A.A. Zyablovsky, E.S. Andrianov, A.A. Lisyansky (2017). Plasmonic nanolaser for intracavity spectroscopy and sensorics. *Applied Physics Letters*, 111(21), 213104.
3. **Gritchenko, A. S.**, Baburin, A. S., Orlikovsky, N. A., Dobronosova, A. A., Rodionov, I. A., Balykin, V. I., & Melentiev, P. N. (2019). State-of-the-art plasmonic crystals for molecules fluorescence detection. *Optical Materials Express*, 9(3), 1173-1179.
4. **Gritchenko, A. S.**, Eremchev, I. Y., Naumov, A. V., Melentiev, P. N., & Balykin, V. I. (2021). Single quantum emitters detection with amateur CCD: Comparison to a scientific-grade camera. *Optics & Laser Technology*, 143, 107301.
5. **Gritchenko, A. S.**, Kalmykov, A. S., Kulnitskiy, B. A., Vainer, Y. G., Wang, S. P., Kang, B., Melentiev, P. N. & Balykin, V. I. (2022). Ultra-bright and narrow-band emission from Ag atomic sized nanoclusters in a self-assembled plasmonic resonator. *Nanoscale*, 14(27), 9910-9917.

Список использованных источников

1. Surface polaritons / Agranovich V. M.: Elsevier, 2012.
2. Наноплазмоника / Климов В. В.: Общество с ограниченной ответственностью Издательская фирма "Физико-математическая литература", 2009.
3. Pines D., Bohm D. A collective description of electron interactions: II. Collective vs individual particle aspects of the interactions // *Physical Review*. – 1952. – V. 85, № 2. – P. 338.
4. Balykin V., Melentiev P. Planar plasmonic optics: from basic elements to quantum generator // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 1092. – Art. № 012085.
5. Melentiev P., Kuzin A., Negrov D., Balykin V. Diffraction-limited focusing of plasmonic wave by a parabolic mirror // *Plasmonics*. – 2018. – V. 13, № 6. – P. 2361-2367.
6. Temnov V. V., Woggon U., Dintinger J., Devaux E., Ebbesen T. W. Surface plasmon interferometry: measuring group velocity of surface plasmons // *Optics Letters*. – 2007. – V. 32, № 10. – P. 1235-1237.
7. Tame M. S., McEnery K., Özdemir Ş., Lee J., Maier S. A., Kim M. Quantum plasmonics // *Nature Physics*. – 2013. – V. 9, № 6. – P. 329-340.
8. Bozhevolnyi S. I., Khurgin J. B. The case for quantum plasmonics // *Nature Photonics*. – 2017. – V. 11, № 7. – P. 398-400.
9. Doronin I. V., Kalmykov A. S., Zyablovsky A. A., Andrianov E. S., Khlebtsov B. N., Melentiev P. N., Balykin V. I. Resonant concentration-driven control of dye molecule photodegradation via strong optical coupling to plasmonic nanoparticles // *Nano Letters*. – 2021. – V. 22, № 1. – P. 105-110.
10. Zhou Z.-K., Liu J., Bao Y., Wu L., Png C. E., Wang X.-H., Qiu C.-W. Quantum plasmonics get applied // *Progress in Quantum Electronics*. – 2019. – V. 65. – P. 1-20.
11. Mejía-Salazar J., Oliveira Jr O. N. Plasmonic biosensing: Focus review // *Chemical reviews*. – 2018. – V. 118, № 20. – P. 10617-10625.
12. McPhillips J., Murphy A., Jonsson M. P., Hendren W. R., Atkinson R., Hook F., Zayats A. V., Pollard R. J. High-performance biosensing using arrays of plasmonic nanotubes // *ACS nano*. – 2010. – V. 4, № 4. – P. 2210-2216.
13. Galanzha E. I., Weingold R., Nedosekin D. A., Sarimollaoglu M., Nolan J., Harrington W., Kuchyanov A. S., Parkhomenko R. G., Watanabe F., Nima Z. Spaser as a biological probe // *Nature communications*. – 2017. – V. 8, № 1. – P. 1-7.
14. Gao Z., Wang J. H., Song P., Kang B., Xu J. J., Chen H. Y. Spaser nanoparticles for ultranarrow bandwidth STED super-resolution imaging // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32, № 9. – Art. № 1907233.
15. Kim H. C., Cheng X. SERS-active substrate based on gap surface plasmon polaritons // *Optics Express*. – 2009. – V. 17, № 20. – P. 17234-17241.
16. Jung J., Søndergaard T., Bozhevolnyi S. I. Gap plasmon-polariton nanoresonators: Scattering enhancement and launching of surface plasmon polaritons // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79, № 3. – Art. № 035401.

17. Kinsey N., Ferrera M., Shalaev V., Boltasseva A. Examining nanophotonics for integrated hybrid systems: a review of plasmonic interconnects and modulators using traditional and alternative materials // *JOSA B*. – 2015. – V. 32, № 1. – P. 121-142.
18. Gerasimov V. V., Knyazev B. A., Lemzyakov A. G., Nikitin A. K., Zhizhin G. N. Growth of terahertz surface plasmon propagation length due to thin-layer dielectric coating // *JOSA B*. – 2016. – V. 33, № 11. – P. 2196-2203.
19. Baburin A. S., Kalmykov A. S., Kirtaev R. V., Negrov D. V., Moskalev D. O., Ryzhikov I. A., Melentiev P. N., Rodionov I. A., Balykin V. I. Toward a theoretically limited SPP propagation length above two hundred microns on an ultra-smooth silver surface // *Optical Materials Express*. – 2018. – V. 8, № 11. – P. 3254-3261.
20. Schokker A. H., Koenderink A. F. Statistics of randomized plasmonic lattice lasers // *Acs Photonics*. – 2015. – V. 2, № 9. – P. 1289-1297.
21. Langguth L., Punj D., Wenger J., Koenderink A. F. Plasmonic band structure controls single-molecule fluorescence // *ACS nano*. – 2013. – V. 7, № 10. – P. 8840-8848.
22. Kinkhabwala A., Yu Z., Fan S., Avlasevich Y., Müllen K., Moerner W. E. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna // *Nature photonics*. – 2009. – V. 3, № 11. – P. 654-657.
23. Bogdanov S. I., Shalaginov M. Y., Lagutchev A. S., Chiang C.-C., Shah D., Baburin A. S., Ryzhikov I. A., Rodionov I. A., Kildishev A. V., Boltasseva A. Ultrabright room-temperature sub-nanosecond emission from single nitrogen-vacancy centers coupled to nanopatch antennas // *Nano Letters*. – 2018. – V. 18, № 8. – P. 4837-4844.
24. Stockman M. I. Brief history of spaser from conception to the future // *Advanced Photonics*. – 2020. – V. 2, № 5. – Art. № 054002.
25. Проценко И. Е. Теория дипольного нанолазера // *Успехи физических наук*. – 2012. – Т. 182, № 10. – С. 1116-1122.
26. Noginov M., Zhu G., Belgrave A., Bakker R., Shalaev V., Narimanov E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U. Demonstration of a spaser-based nanolaser // *Nature*. – 2009. – V. 460, № 7259. – P. 1110-1112.
27. Johansson S., Letokhov V. Radiative cycle with stimulated emission from atoms and ions in an astrophysical plasma // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90, № 1. – Art. № 011101.
28. Zyablovsky A. A., Doronin I. V., Andrianov E. S., Pukhov A. A., Lozovik Y. E., Vinogradov A. P., Lisyansky A. A. Formation of positive feedback and coherent emission in a cavity-free system // *Optics Express*. – 2019. – V. 27, № 24. – P. 35376-35384.
29. Wang D., Wang W., Knudson M. P., Schatz G. C., Odom T. W. Structural engineering in plasmon nanolasers // *Chemical Reviews*. – 2017. – V. 118, № 6. – P. 2865-2881.
30. Mooradian A. Photoluminescence of metals // *Physical Review Letters*. – 1969. – V. 22, № 5. – P. 185.
31. Link S., Beeby A., FitzGerald S., El-Sayed M. A., Schaaff T. G., Whetten R. L. Visible to infrared luminescence from a 28-atom gold cluster // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – V. 106, № 13. – P. 3410-3415.