

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Нгуен Тхи Хуен Чанг

**СОЗДАНИЕ МАССИВОВ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ В ТОНКИХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ**

01.04.05 - Оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук, доцент  
Кудряшов Сергей Иванович

Москва – 2017

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ .....	7
НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ .....	7
ПРАКТИЧЕСКАЯ И НАУЧНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ .....	7
ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.....	8
ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	8
СТРУКТУРА И ОБЪЁМ ДИССЕРТАЦИИ .....	8
АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ.....	10
ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА .....	12
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>13</b>
1.1. МЕТОДЫ ФАБРИКАЦИИ МАССИВОВ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ .....	13
1.2. ЛАЗЕРНАЯ ФАБРИКАЦИИ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ .....	23
1.2.1. МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ .....	23
1.2.2. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 25	
1.2.3. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРООТВЕРСТИЙ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ.....	30
1.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОК НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ.....	33
1.3.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ.....	33
1.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРУГЛОГО ОТВЕРСТИЯ В БЕСКОНЕЧНО ТОНКОМ ИДЕАЛЬНО ПРОВОДЯЩЕМ ЭКРАНЕ (ТЕОРИЯ БЕТЕ-БОУКАМПА).....	37
1.3.3. КРУГЛОЕ ОТВЕРСТИЕ В ЭКРАНЕ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ .....	40
1.3.4. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ СВЕТА ЧЕРЕЗ РЕШЕТКИ ИЗ НАНООТВЕРСТИЙ .....	47
1.3.5. УСИЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА МАССИВОВ НАНО-И МИКРООТВЕРСТИЙ.....	54
1.4. ПРИМЕНЕНИЕ НАНООТВЕРСТИЙ.....	56
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ....</b>	<b>63</b>
2.1. ЛАЗЕРНАЯ СИСТЕМА .....	63
2.2. МАТЕРИАЛЫ.....	65
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	66
<b>ГЛАВА 3. ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ .....</b>	<b>67</b>
3.1. ТИПЫ НАНО- И МИКРОСТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ТОНКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ.....	67
3.2. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНКАХ. 74	
3.3. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА ПЛЕНКЕ СПЛАВА ЗОЛОТА С ПАЛЛАДИЕМ.....	76

3.4. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПЛЕНКЕ 77	
3.5. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА МЕДНОЙ ПЛЕНКЕ .....	78
3.6. ВЫВОДЫ .....	79
<b>ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ .....</b>	<b>80</b>
4.1. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ .....	82
4.1.1. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ.....	83
4.1.2. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИАМЕТРА ОТВЕРСТИЯ .....	85
4.1.3. ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЕРИОДА МИКРООТВЕРСТИЙ И ТИПА ПЛЕНКИ .....	86
4.2. СЕНСОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗОНАНСОВ .....	88
4.2.1. УСИЛЕННОЕ ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРАСИТЕЛЕМ НА ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКЕ СПЛАВА ЗОЛОТА С ПАЛЛАДИЕМ.....	89
4.2.2. УСИЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕМ НА СЕРЕБРЯНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКЕ .....	92
4.2.3. ДИФРАКЦИОННАЯ МИКРОРЕШЕТКА КАК НОВАЯ ОПТИЧЕСКАЯ БИОСЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА .....	97
4.3. ВЫВОДЫ .....	102
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>103</b>
<b>ТЕРМИНОЛОГИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ .....</b>	<b>105</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>107</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>108</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микроотверстия являются нано- и микроразмерными дырками ( $10^{-9}$  м,  $10^{-6}$  м, соответственно) различной формы [Klein Koerkamp 2004], свойства которых определяются не только эффектом диаметра отверстий [van der Molen 2004], периода [Gordon 2008], формы отверстий [Klein Koerkamp 2004, Treshin 2013, Klimov 2015], резонанса [Krishnan 2001], толщины пленки [Xiang Shou 2005], но и их взаимным расположением в пространстве [Ebbesen 1998, Гусев 2000, Krishnan 2001, Thio 2001, Barnes 2003, Wang 2005, Genet 2007, Yang 2008, Lee 2009, Константинова 2013]. В общем случае, важнейшими свойствами наноструктур, отличающими их от обычных материалов, являются повышенная диффузионная и миграционная способность атомов, молекул веществ и электронов по поверхности твердых наноструктур, а для жидких наноструктур - ускоренная диффузия внутри них [Емельянов 1999, Баграев 2009, Глезер 2010], повышенная прочность изолированных твердых наноструктур [Андриевский 2009, Гордеев 2014] и способность твердых наноструктур к самоорганизации и самосборке [Емельянов 1999, Баграев 2009].

Наноотверстия в тонких металлических пленках являются одними из наиболее простых и распространенных элементов нанооптики, поскольку наномасштабное распространение, преобразование частоты и локальное усиление электромагнитных полей оптического диапазона в апертуре наноотверстий представляют большой интерес [Koch 2005, Genet 2007, Melentiev 2012]. Аналогичные структуры субмикронного размера – полые нанопочки [Nakata 2003, Nakata 2007], наноострия [Moening 2009, Moening 2010] и сферические наночастицы [Willis 2005, Banks 2006, Kuznetsov 2009], сформированные на поверхности металлических пленок под действием сфокусированного лазерного излучения, также обладают уникальными оптическими, нелинейно оптическими и спектральными свойствами и в настоящее время активно применяются в биосенсорике, оптофлюидике, нанофотонике [Brolo 2004 б, Brolo 2005, Tetz 2006, Sinton 2008, Gordon 2010, Im 2010 б, Kuznetsov 2011, Im 2011, Shibsekhar 2013, Mudassar 2014, Shibsekhar 2015, Caballero 2016]. Примечательно, что подобные структуры микрометровых размеров представляют интерес для плазмоники среднего и дальнего инфракрасного (ИК) диапазонов, например, для поверхностно-усиленного поглощения ИК излучения или его отражения [Brolo 2004 а, Сое 2006, Neubrech 2008, Du 2011, Debby 2012, Заярный 2016]. А также, уникальные оптические свойства оптических полей использованы в решетках наноотверстий для управления движением атомов и молекул с нанометровой точностью [Белкина 1957, Betzig 1993, Veerman 1999, Gersen 2000, Gersen 2001, Klimov 2003, Rigneault 2005, Wenger 2005].

Одной из важных функциональных наноструктур является металлическое наноострие ввиду его способности локального усиления электромагнитного поля за счет так называемого

эффекта громоотвода [Novotny 2012, Sharma 2016]. Ранее было показано, что массив лазерно-индуцированных nanoострий (nanoоструй) обладает резонансным оптическим поглощением [Reininghaus 2013, Емельянов 2014, Данилов 2016], а также демонстрирует усиленную фотоэмиссию заряженных частиц при облучении его мощным ультракоротким лазерным импульсом (УКИ) [Gubko 2014]. Одним из перспективных методов создания массивов nano- и микроотверстий на тонких металлических пленках является использование остро сфокусированных наносекундных [Moening 2009], пикосекундных [Nakata 2007] и фемтосекундных [Korte 2004, Емельянов 2014, Данилов 2016, Заярный 2016] лазерных импульсов. Данный метод позволяет создавать на поверхности тонкой металлической пленки за один импульс единичное nanoострие на подставке из микровыпуклости (microbump). Другим примечательным методом формирования nanoострий являются возбуждение и фокусировка интенсивных поверхностных электромагнитных волн на металлических поверхностных микрокольцах [Губко 2013, Gubko 2014, Емельянов 2014, Данилов 2016]. Данный метод позволяет создавать массив из множества разупорядоченных (при слабой фокусировке – весь массив за два импульса) или упорядоченных (при поточечной записи массива – множественными парами сильнофокусированных УКИ) nanoострий на поверхности объемного металла без сопутствующего формирования микровыпуклостей. Важно отметить, что в обоих случаях формирование nanoострий сопровождается образованием наносферы (наночастицы) на кончике nanoострия, которая при превышении которого порогового значения плотности энергии улетает и может быть осаждена на другую поверхность [Kuznetsov 2009, Емельянов 2014, Данилов 2016].

Формирование лазерно-индуцированных nanoострий относится к явлениям гидродинамического течения в расплавленной оболочке микровыпуклости [Kuznetsov 2010, Емельянов 2014, Данилов 2016], давления паров испарения [Nakata 2007], а также термоупругой и пластической деформации при расширении нагретой пленки [Meshcheryakov 2006]. Вместе с тем до сих пор не проведены систематические исследования влияния толщины металлической пленки, а также фокусировки УКИ (ширины ванны расплава) на геометрические параметры возникающих nanoструктур. В связи с этим физический механизм формирования лазерно-индуцированного образования этих nanoструктур остается невыясненным.

В настоящее время многие ученые интересуются наномасштабным распространением, преобразованием частоты, локальным усилением электромагнитных полей оптического диапазона [Сое 2006, Degiron 2004]. Если в плоской металлической пленке имеется решетка nanoотверстий, то в некоторых случаях возникает экстраординарное пропускание света (ЭПС) через эти отверстия [Ebbesen 1998, Gruppetal 1999, Wannemacher 2001, Degiron 2004, Ebbesen

2004, Coe 2006, Ebbesen 2007, Xiao 2007, Arabi 2011, Заярный 2014]. С момента обнаружения эффекта экстраординарного пропускания света через массив упорядоченных субволновых отверстий в тонкой металлической пленке [Ebbesen 1998, Baida 2002, Delgado 2010] по сравнению с пропусканием через единичные (или невзаимодействующие) отверстия [Bethe 1944, Bouwkamp 1950, Levine 1950] не прекращаются исследования возможности применения данного эффекта для задач сенсорики [Gordon 2007, Gordon 2008]. Действительно, основной причиной экстраординарного пропускания является возбуждение поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) [Ghaemi 1998, Aizpuru 2003, Дмитрук 2014], которые приводят к усилению локального электромагнитного поля у поверхности. Создание высокочувствительных сенсоров для молекулярных соединений или даже биологических объектов на массивах нанодоверстий осуществлялось за счет таких эффектов, как гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [Brolo 2004 a, Reilly 2007], гигантское инфракрасное поглощение света (ГИПС) [Williams 2004, Osawa 2006, Bukasov 2009, Han 2010, Guo 2011, Заярный 2016], а также за счет зависимости положения максимума пропускания света от эффективной диэлектрической проницаемости окружения металлической пленки [Brolo 2004 a]. Главным преимуществом использования массива упорядоченных субволновых отверстий является возможность селективного по спектру усиления сигнала от молекул, контролируемого периодом решетки из отверстий [Reilly 2007]. Интересно, что в ряде случаев отмечалась возможность неоднородного усиления ансамбля линий поглощения внутри спектральной области усиления, механизм которого остается темой дискуссий [Osawa 2001]. Довольно чувствительным является метод ГИПС, позволяющий детектировать монослой осажденного вещества, а также использовать не только благородные металлы (что необходимо для ГКР), но и переходные или даже некоторые сплавы, так как в ИК-диапазоне они имеют схожие оптические свойства [Osawa 2001].

В данной работе проведено экспериментальное исследование по выбору режимов формирования больших упорядоченных массивов микроотверстий с различными параметрами в тонких пленках различных металлов под действием фемтосекундного лазерного импульса (длительность около 200 фс) и влияния параметров получаемых массивов микроотверстий на их оптические свойства. В частности, 1) показано, что пороговые плотности энергии зависят от толщины и материала пленки, а диаметр микроотверстий зависит от плотности энергии падающего излучения; 2) обнаружено, что коэффициент пропускания массивов микроотверстий зависит от толщины и типа пленки, размера (диаметра и периода) микроотверстий; 3) на базе больших упорядоченных массивов микроотверстий в тонких серебряных пленках продемонстрирована платформа (биосенсорная подложка) для хемо- и биосенсорики с использованием метода усиленного инфракрасного (ИК) поглощения света (ГИПС).

## ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное формирование массивов микроотверстий в тонких металлических пленках с помощью фемтосекундных лазерных импульсов и исследование оптических свойств этих массивов микроотверстий.

Были поставлены и решены следующие конкретные задачи:

1. Выбор оптимальных лазерных параметров – таких, как плотность энергии, длительность и частоты следования импульсов, а также скорости моторизованной подвижки для формирования массивов микроотверстий с варьируемыми размерами (диаметрами, периодами) в металлических пленках разных материалов с различными толщинами.
2. Формирование массивов микроотверстий с варьируемыми размерами (диаметрами, периодами) в тонких пленках различных металлов (Au/Pd, Ag, Al, Cu) с помощью фемтосекундного лазерного излучения.
3. Исследование влияния диаметра и периода массивов микроотверстий, толщины и типа пленки на их оптические свойства.

## НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ

1. Впервые выбраны оптимальные режимы формирования микроотверстий с различными диаметрами, а также их больших (до миллиона элементов) массивов на тонких металлических пленках различных материалов варьируемой толщины под действием сильнофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с варьируемой энергией и частотой следования импульсов, а также скоростью сканирования поверхности пленок.
2. Впервые экспериментально получены согласующиеся с теорией зависимости аномального резонансного пропускания больших массивов микроотверстий на тонких металлических пленках от толщины и материала пленок, а также диаметра и периода следования отверстий.
3. Впервые экспериментально обнаружено усиленное ИК-поглощение родамина 6Ж и бактерий золотистого стафилококка в области резонанса пропускания массивов микроотверстий на серебряной пленке.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ И НАУЧНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

На основе проведенных исследований непосредственно в данной работе выбраны режимы формирования больших (лабораторных размеров – порядка нескольких мм) массивов микроотверстий в тонких металлических пленках под действием фемтосекундного лазерного импульса. Такие массивы могут быть применены в молекулярной сенсорике, спектроскопии, использующей резонанс поверхностных плазмонов, усиленное поглощение света, флюоресценцию и т. п. Указанные структуры могут также играть роль автономных фотонных

устройств, таких как светофильтры и поляризационные элементы ИК-диапазона. Обнаруженные большие массивы микроотверстий ( $\sim 10^5 - 10^6$  отверстий на массив) могут дать более точные и воспроизводимые данные без краевых и позиционных эффектов, демонстрируя при этом более выраженные спектры резонансного пропускания для обычного макроспектрального анализа образцов с лучшими статистическими параметрами, более лёгким нанесением химикатов и биологических аналитов, а также с манипуляцией образцами.

## ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Спецификация режимов формирования микроотверстий с различными диаметрами на тонких металлических пленках варьируемой толщины под действием сильнофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с варьируемой энергией и частотой следования импульсов, а также скоростью сканирования поверхности пленок позволяет с оптимальной производительностью формировать большие массивы микроотверстий с различными диаметрами и периодами.
2. Аномальное резонансное пропускание массивов микроотверстий в тонких металлических пленках зависит от толщины и материала пленок, диаметра и периода следования микроотверстий, и вместе со спектральным положением различных порядков резонансного пропускания определяется плазмон-поляритонным эффектом для тыльной стороны пленки.
3. Усиленное ИК-поглощение родамина 6Ж и бактерий золотистого стафилококка реализуется в области резонанса пропускания массивов микроотверстий на серебряной пленке.

## ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием сертифицированного оборудования, хорошей воспроизводимостью, согласием с существующей теорией, докладами на международных конференциях и публикациями в ведущих мировых научных журналах.

## СТРУКТУРА И ОБЪЁМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 177 наименований.

Объём диссертации составляет 121 страницу, включая 69 рисунков и 8 таблиц.



Во *введении* формируется цель и задачи работы, показана научная новизна и значимость полученных результатов, перечислены защищаемые положения и кратко рассматривается содержание диссертационной работы по главам.

В *главе 1*, являющейся обзором литературы, представлен критический анализ работ по формированию нано- и микроотверстий методом литографии и лазерным импульсом, а также применению массивов нано- и микроотверстий в ИК-сенсорике и других областях науки и техники. Кроме этих, рассмотрены общие оптические свойства массивов нано- и микроотверстий – такие, как экстраординарное пропускание света, локализованные поверхностные плазмоны и усиление ИК-поглощения света.

В *главе 2* приведены схемы экспериментальных установок и их описание, описаны методики проведения экспериментов и измерений, указано использовавшееся в экспериментах оборудование и материалы, а также приведены основные программы для обработки экспериментальных данных.

В *главе 3* даны основные экспериментальные результаты исследований по выбору режимов при воздействии фемтосекундного лазерного импульса с длительностью 200 фс на тонкие металлические пленки (сплав Au/Pd, Ag, Al, Cu) в режиме формирования микроотверстий с различными параметрами. Исследованы зависимости основных параметров нано- и микроотверстий (диаметра, периода) от условий фокусировки, плотности энергии лазерного излучения и частоты следования импульсов, а также скорости моторизованной подвижки, при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов. Описано формирование больших массивов микроотверстий с диаметром 2 – 4 мкм и периодом 5 – 8 мкм в тонких металлических пленках (сплав Au/Pd, Ag, Al, Cu) с варьируемой толщиной.

В *главе 4* исследованы спектральные свойства массивов микроотверстий, сформированных с помощью фемтосекундных лазерных импульсов в главе 3. В частности, подробно исследованы коэффициенты пропускания и отражения света через решетки из микроотверстий в зависимости от толщины и типа пленки, размеров (диаметра, периода) микроотверстий в ИК диапазоне.

Также показано усиление ИК-поглощения света красителем родамина 6Ж с фактором усиления порядка 10 крат в диапазоне  $1400 - 1600 \text{ см}^{-1}$  на решетке микроотверстий с периодом 6 мкм и диаметром 3 мкм из пленки сплава золота с палладием, и порядка 455 крат на пике  $1261 \text{ см}^{-1}$  на решетке с периодом 6 мкм и диаметром 4 мкм из серебряной пленки.

Показана возможность применения полученных массивов микроотверстий в виде биосенсорной подложки для ИК-детектирования бактерий золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*).

В *заключении* сформулированы основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе.

В *конце работы* представлен список часто используемых сокращений, пояснение используемых терминов, дополнения и благодарности.

#### АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ

Результаты диссертации опубликованы в 5 научных статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 8 публикациях в материалах конференций.

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:**

1. Д. А. Заярный, А. А. Ионин, И. В. Киселева, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, И. А. Тимкин, Р. А. Хмельницкий, Ч. Т. Х. Нгуен. Усиленное инфракрасное поглощение света красителем на металлической дифракционной решетке. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т.100. – С. 332 – 335.
2. В. И. Емельянов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, И. В. Киселева, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Ч. Т. Х. Нгуен. Наномасштабная гидродинамическая неустойчивость расплава при абляции тонкой пленки золота фемтосекундным лазерным импульсом. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т.99. – С. 601 – 605.
3. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Ч. Т. Х. Нгуен, А. А. Руденко, И. Н. Сараева, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин. Структура и механизмы лазерного формирования микроконусов на поверхности серебряных пленок варьируемой толщины. // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – том 103. – вып. 8. – с. 617 – 621.
4. P. N. Danilov, S. A. Gonchukov, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva and D. A. Zayarny. Background-free, highly sensitive surface-enhanced IR absorption of rhodamine 6G molecules deposited onto an array of microholes in thin silver film. // Laser Phys. Lett. – 2016. – V.13. – p. 055602.
5. T. V. Baikova, P. A. Danilov, S. A. Gonchukov, V. M. Yermachenko, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, T. S. Svistunova and D. A. Zayarny. Diffraction microgratings as a novel optical biosensing platform. // Laser Phys. Lett. – 2016 – V.13. – p.075602 (4pp).

#### **Публикации в материалах научных конференций:**

1. Нгуен Ч. Т. Х. Усиленное инфракрасное поглощение света красителем на металлической дифракционной решетке. // IV Международная молодежная научная

- школа-конференция "Современные проблемы физики и технологий". 17 – 22 марта 2015г.: Программа, аннотации докладов секции «Лазерная физика, оптика и физика плазмы». Г. Москва, НИЯУ МИФИ, 2015. С. 6.
2. Nguyen Trang T. H., Kudryashov Sergey I., Danilov Pavel N., Ionin Andrey A., Khmel'nitskii Roman A., Rudenko Andrey A., Saraeva Irina N., Zayarny Dmitry A. Fabrication of periodic arrays of microholes in thin silver films by femtosecond laser pulses. // Сборник тезисов V Международная молодежная научная школа- конференция "Современные проблемы физики и технологий" 18 – 23 апреля 2016г. Г. Москва, НИЯУ МИФИ, 2016. С.75 – 77.
  3. Nguyen T. H. T., Emelyanov V. I., Zayarniy D. A., Ionin A. A., Kiseleva I. V., Kudryashov S. I. , Makarov S. V., Rudenko A. A. Micro – holes fabrication in thin film Au/Pd using femtosecond laser pulses. // Сборник тезисов V Международная молодежная научная школа-конференция "Современные проблемы физики и технологий" 18 – 23 апреля 2016г. Г. Москва, НИЯУ МИФИ, 2016. С.72 – 75.
  4. T. H. T. Nguyen, P. A. Danilov, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, D. A. Zayarny. Surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy of a dye R6G deposited in arrays of microholes in Ag-thin films. // International symposium flamn-16. 27 июня – 1 июля 2016: Программа, аннотации докладов секции «Laser-Matter Interaction». Санкт Петербург, Россия, 2016. С.18.
  5. Nguyen Trang Thi Huyen, S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, D. A. Zayarny. Surface-enhanced infrared absorption on diffraction micrograting in thin silver film. // Сборник тезисов докладов LPpM3-2016. 4 – 9 июля 2016, Москва, Россия, 2016. С. 78 – 79.
  6. Nguyen Thi Huyen Trang. Nanoscale hydrodynamic instability in a molten thin gold film induced by femtosecond laser ablation. // Сборник тезисов докладов Youth Scientific School and Conference of national teacher-training college 2016. 24 – 25 October 2016, Ho Chi Minh, Viet Nam, 2016. p. 740 – 747.
  7. Trang T.H. Nguyen, Pavel A. Danilov, Andrey A. Ionin, Roman A. Khmel'nitskii, Sergey I. Kudryashov, Andrey A. Rudenko, Irina N. Saraeva, Dmitry A. Zayarny and Minh H. Pham. Fabrication of microholes in thin metal films by femtosecond laser pulses. // The 9th international conference on photonics & applications “ICPA-9”. 6 – 10 november 2016, Ninh Binh city, Viet Nam. / Advances in Optics Photonics Spectroscopy Applications IX, 2016. p. 375 – 380.
  8. Trang T. H. Nguyen, Pavel N. Danilov, Sergey A. Gonchukov, Andrey A. Ionin, Roman A. Khmel'nitskii, Sergey I. Kudryashov, Andrey A. Rudenko, Irina N. Saraeva and Dmitry A. Zayarny. Background-free, highly sensitive surface-enhanced IR absorption of rhodamine 6G

molecules deposited onto an array of microholes in thin silver film. // Сборник тезисов VI Международная молодежная научная школа-конференция "Современные проблемы физики и технологий" 17 – 22 апреля 2017. Г. Москва, НИЯУ МИФИ, 2017. С. 69 – 71.

Результаты, представленные в диссертационной работе, также докладывались автором на научных семинарах ФИАН и МФТИ.

#### ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Все представленные в диссертации оригинальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. МЕТОДЫ ФАБРИКАЦИИ МАССИВОВ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ

Как уже было сказано ранее, наноотверстия и наноструктуры могут найти широкое применение практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Однако создание реально функционирующих устройств для широкого распространения требует создание таких методов формирования наноструктур, которые позволили бы создавать бездефектные структуры с контролируемой геометрией.

В других нанотехнологических подходах существуют два принципиально важных пути. В общем случае все методы создания наноструктур можно разделить на два типа. Первый тип – метод «сверху-вниз», второй – «снизу-вверх». При методах «сверху-вниз» формирование структур начинается с формирования крупномасштабного образца, в дальнейшем уменьшаемого до наноразмеров. Методы «снизу-вверх» начинают с атомов и молекул и строят из них наноструктуры.

Фотолитография на данный момент самый распространенный метод формирования структур «сверху-вниз». Поскольку экспонирование производится видимым или ультрафиолетовым излучением, размеры структур ограничены дифракционным пределом и составляют десятки нанометров и выше. Использование в литографии альтернативных методов экспонирования позволило значительно уменьшить размеры получаемых структур.

**Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ)** позволяет значительно расширить возможности создания структур на наномасштабе. В случае электронно-лучевой литографии сфокусированный пучок электронов проходит по тонкому слою резиста (полимера чувствительного к излучению), что делает последний более или менее растворимыми в органическом растворе. Резист 16 используется в качестве маски, на которую осаждаются частицы, формируя структуры с хорошо контролируемой геометрией. Электронно-лучевая литография обеспечивает разрешение до 20 нанометров [Yamazaki 2004] и позволяет формировать наноотверстия с диаметром 100 – 300 нм на серебряной пленке [Ahmad 2009].

В рамках этой технологии производства наноотверстия электронный луч сканирующего электронного микроскопа используется для облучения заданных областей на положительном резисте, который расположен на подложке (рис.1.1. а, б). На следующем этапе эти облученные области резиста удаляются с помощью химических процессов (рис.1.1. в). На получаемую маску напыляется тонкий металл (рис.1.1. г). На конечной стадии процесса маска с металлом на ней

удаляется, в результате чего на подложке остаются металлические нанотверстия или наноструктуры.

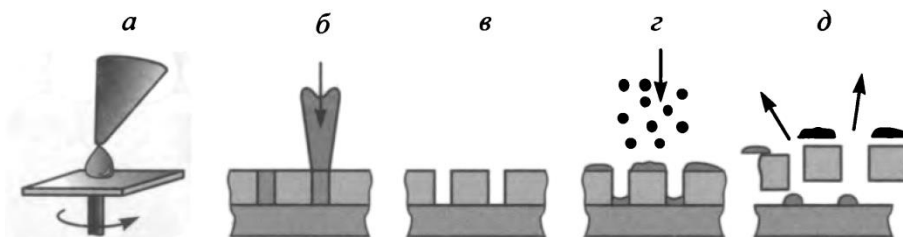


Рис. 1.1. Процесс электронно-лучевой литографии: а – нанесение тонкого слоя резиста на подложку; б – облучение заданных областей резиста электронным пучком; в – удаление облученных участков резиста; г – напыление слоя металла; д – удаление остатков резиста и металла на нем.

Новый метод разработан для изготовления уникальных золотых квази-3D плазмонных наноструктур на полидиметилсилоксане PDMS (polydimethylsiloxane) и 2D массивов нанотверстий на кремнии с помощью метода ЭЛЛ [Brolo 2004 a]. Размер и форма наностолбов хорошо управлялись с помощью различных условий пучка. Коэффициент усиления выше, чем  $6.4 \times 10^5$ , получен для молекул 4-меркаптопиридина  $C_5H_5NS$ , адсорбированных на золотом массиве квази-3D наноструктур на PDMS с диаметром 400 нм, периодом 100 нм и глубиной 300 нм. В то же время, усиление не наблюдалось золотого массива 2D нанотверстий на кремнии с тем же диаметром и периодом. Экспериментальные результаты подтверждены расчетом конечной разности, временной области (FDTD – finite-difference time-domain). Кроме того, суммированные электрические поля (СЭП) с расчетом FDTD ясно показали, что сильный эффект SERS для золотых массивов квази-3D наноструктур на PDMS происходит из-за сильных локализованных электрических полей на золото-воздушной границе. Расчеты FDTD также показали, что суммированные электрические поля на золото-воздушной границе раздела золотых массивов 2D нанотверстий на кремнии были очень слабыми. СЭП на золото-воздушной границе золотых массивов 2D нанотверстий будут сильнее в случае изменения подложку из кремния на PDMS. Усиление комбинационного рассеяния происходит более заметно на золотом массиве квази-3D наноструктур, чем на золотом массиве 2D нанотверстий с одной подложкой PDMS. Сильная и воспроизводимая спектроскопия SERS для молекул, адсорбированных на контролируемом золотом массиве квази-3D наноструктур на PDMS, которая используется применения интеграции SERS активных нанобразцов внутри микрожидкостных устройств, химических и биологических сенсоров, безопасности пищевых продуктов.

На рис. 1.2 показан процесс создания золотых массивов наностолбов на PDMS (polydimethylsiloxane) и nanoотверстий на Si подложке.

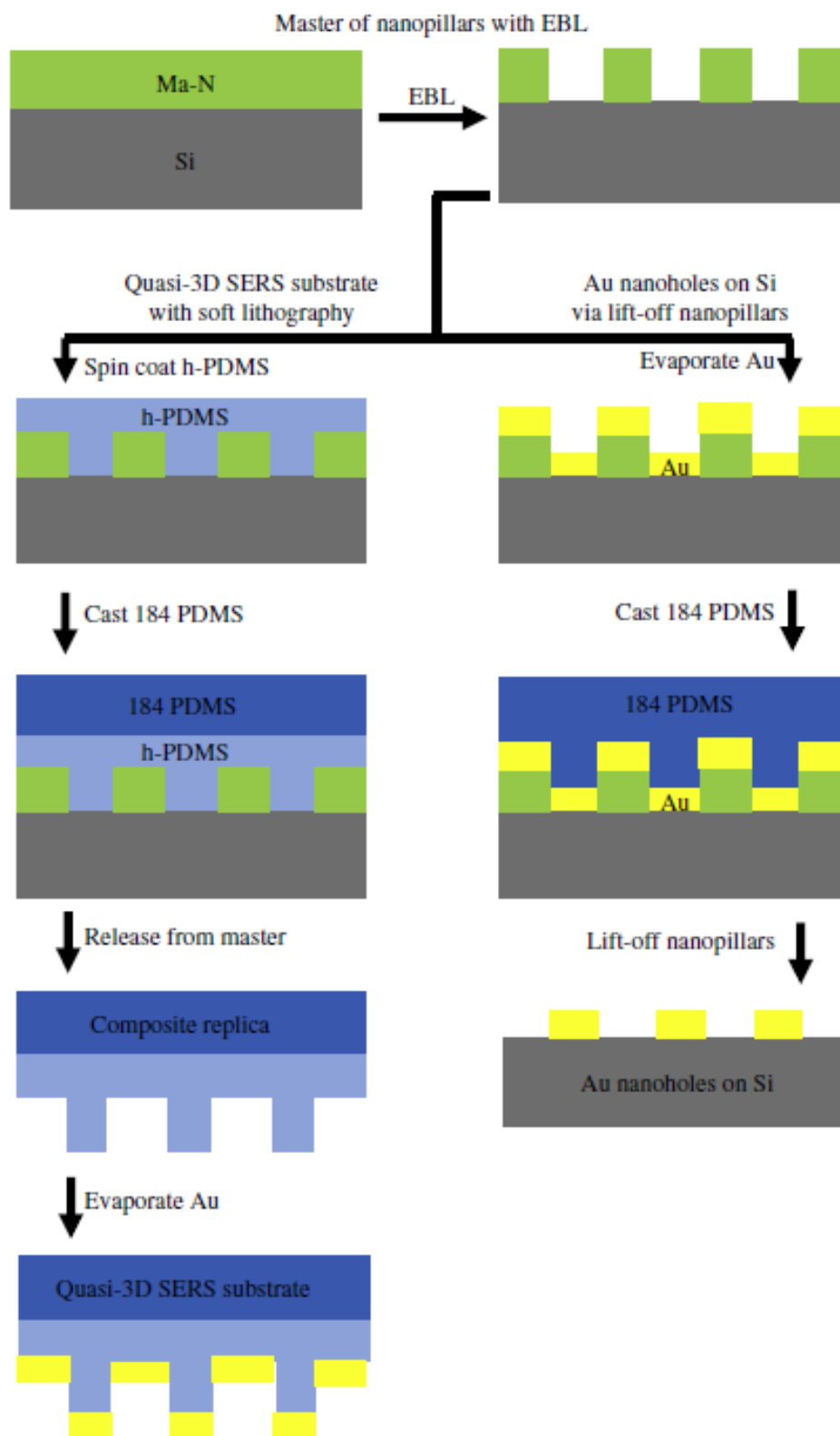


Рис. 1.2. Схема основных этапов процесса формирования золотых массивов квази-3D наноструктур (наностолбов) на PDMS и золотых массивов 2D nanoотверстий на кремниевой подложке с помощью метода ЭЛЛ [Yu 2008].

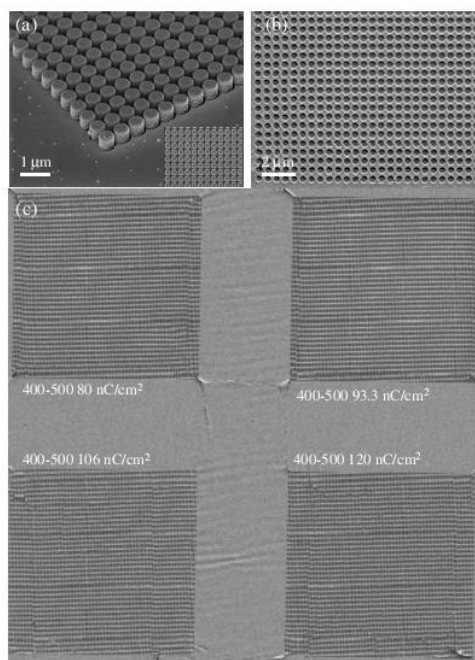


Рис. 1.3. (а) СЭМ изображения  $\text{Mn-N}$  2403 маски наностолбов с диаметром 500 нм, периодом 600 нм и высотой 500 нм под углом обзора  $45^\circ$ . (б) Сверху обзор СЭМ-изображения копии PDMS с наноотверстиями. (в) СЭМ-изображения четырех  $20 \text{ мкм} \times 20 \text{ мкм}$  золотых массивов наноотверстий с диаметром 400 нм, периодом 500 нм и глубиной 300 нм на PDMS [Yu 2008].

Кремниевая подложка с массивами  $\text{Mn-N}$  наностолбов служили в качестве маски, чтобы изготовить массивы наноотверстий в PDMS путем литографии, как показаны на рис.1.3. На рисунке 1.3. показаны СЭМ-изображения маски с наностолбами, которые имеют прямые боковые стенки, четкие пробелы и одинаковый размер. После копии формования, без дефектов одинакового размера массивы наноотверстий были получены в PDMS. Диаметр наноотверстий в PDMS немного больше, чем диаметр наностолбов на маске. Глубина наноотверстий является такой же, как высота наностолбов, которая измерена с помощью АСМ (АСМ - атомно-силовая микроскопия) (AFM - Atomic-force microscopy). Одинаковые модели могут быть сделаны на PDMS с большой площадью, как показаны на рисунке 1.3. с. PDMS с массивами наноотверстий в последствии получил 2 нм Cr- и 50 нм Au-пленки с помощью термического испарения, в результате чего золотые массивы квази-3D наноструктур, которые имеют золотые пленки с наноотверстиями сверху. Рис. 1.4 а показано золотой массив наноотверстий с размером  $50 \text{ мкм} \times 50 \text{ мкм}$ . Увеличенный верхний обзор и под углом обзора  $45^\circ$  массива наноотверстий на кремниевой подложке, показаны на рисунках 1.4 б и в, соответственно.

Золотые массивы квази-3D наноструктур были изготовлены на кремнии и ITO-покрытии (ITO – indium tin oxide) стеклянных подложках в предыдущих исследованиях [Yu 2008].



Коэффициент усиления (КУ) в диапазоне высокой  $10^5$  был достигнут в массивах с диаметром 400 – 500 нм, периодом 50 – 100 нм и глубиной 550 нм. На рисунке 1.5 показаны СЭМ изображения золотых массивов квази-3D наноструктур на PDMS с периодом 450 нм и 500 нм и двумя зонами дозах, которые использованы для изготовления соответствующих массивов наностолбов на маске.

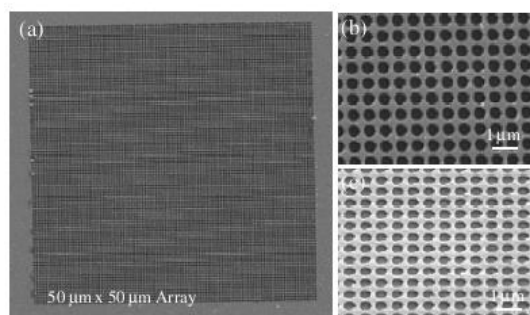


Рис. 1.4. СЭМ изображения золотых массивов 2D наноотверстий на кремниевой подложке с помощью обратной литографии, (а) сверху взгляд всего массива 50 мкм × 50 мкм (а) и сверху обзор (б) и под углом обзора  $45^\circ$  (с) в части массива [Yu 2008].

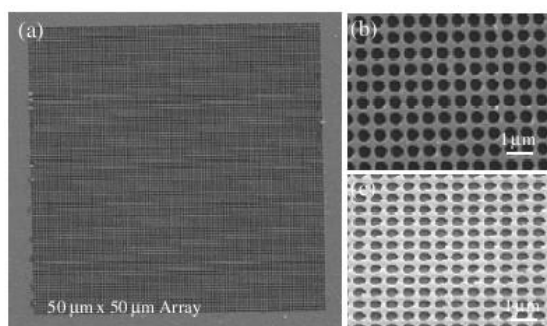


Рис. 1.5. (а) – (г) СЭМ - изображения золотых массивов квази-3D наноструктур на PDMS, поданных от Ma-N 2403 маски наностолбов с диаметром 400 нм, периодом 450 нм и 500 нм и высотой 300 нм с помощью ЭЛЛ с различными дозами площади [Yu 2008].

**Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)** в целом аналогична электронно-лучевой. Основным отличием является то, что пучок ионов лучше фокусируется в среде за счет большой массы ионов, и разрушение связей в резисте происходит быстрее, чем в случае электронно-лучевой литографии. Оба метода являются комбинацией «сверху-вниз» технологии при изготовлении маски и «снизу-вверх» технологии при напылении металла.

Кроме того, ионный пучок может быть использован для непосредственного нанесения атомов на подложку, формируя таким образом наноструктуры только сканированием луча и не используя каких-либо масок. В этом случае мы имеем пример технологии «снизу-вверх».

Электронно- и ионно-лучевые литографии являются хорошим инструментом для точного контроля размера, формы и зазора в формируемых металлических наноструктурах, однако высокие временные и денежные затраты на процесс формирования структур, не позволяют использовать их для массового производства. Поэтому последние исследования в области литографии сфокусированы на создании нешаблонных литографических технологий, которые бы позволяли создавать наноструктуры с большой площадью и малыми затратами. К нешаблонным методам относят наносферную и коллоидную литографии.

**Наносферная литография (НСЛ)** – это недорогой и универсальный гибридный метод «снизу-вверх», используемый для создания металлических наноструктур с периодической структурой на поверхностях [Haunes 2001, Marie-Pier 2010]. В наносферной литографии для травления или осаждения маски используются монослои наносфер. Однослойная наносферная литография начинается с осаждения одного слоя латексных или кремниевых сферических частиц на подложку для получения однослойной коллоидной кристаллической маски с плотной гексагональной упаковкой. Бездефектная площадь такой маски может достигать значений 10-100 мкм<sup>2</sup> [Haunes 2001]. Такой коллоидный кристалл имеет треугольные пустые пространства, образованные тремя соседними частицами, что делает эти кристаллы полезными в качестве масок для процессов осаждения или травления. В случае аддитивной литографии, металл или другой материал осаждается из паров на маску при нормальном падении, формируя на поверхности наносфер тонкую пленку. В дальнейшем, маска с осевшей на ней пленкой удаляется растворением, при этом материал, осевший в промежутки между сферами, остается, формируя периодическую структуру [Hulteen 2006]. С помощью метода наносферной литографии наноотверстия созданы с диаметрами более 180 нм для золота, 120 нм [Marie-Pier 2010] и 0.56 – 1.25 мкм [Ahmad 2009] для серебра.

При влекательными особенностями наносферной литографии является низкая стоимость, универсальность и возможность формировать хорошо упорядоченные периодические структуры с размерами менее 100 нм. Существует много возможностей изменять геометрию и форму формируемых структур, а как следствие и их оптические свойства. В частности, изменение толщины осаждаемого слоя, размер коллоидных сфер, число слоев, угол осаждения материала и т.д.

**Коллоидная литография (КЛЛ)** – это универсальный метод, который может быть использован для формирования случайно упорядоченных массивов нанодырок, нанодисков и наноколец [Aizpurua 2003]. Эта нешаблонный метод получения наноструктур основан на самоорганизации на подложке поглощающих полистироловых частиц за счет электростатического взаимодействия. Расстояние между самоорганизованными на поверхности

частицами задается между частичным отталкиванием, которое можно контролировать концентрацией электролита в коллоидном растворе [Nanagr 2003]. Такие случайным образом осажденные частицы можно использовать как маску для дальнейшего травления или осаждения, при этом размер этих частиц будет определять размер формируемой структуры. Основным отличием коллоидной и наносферной литографий заключается в том, что в первом случае на поверхности не формируется коллоидная структура с плотной гексагональной упаковкой.

Таким образом, развитие идей, лежащих в основе фотолитографии, позволило создать ряд разновидностей, позволяющих формировать наноструктуры с разрешением до 10 нм. Однако универсальный метод, сочетающий в себе преимущества всех (контроль формы и размеров формируемых структур, их дешевизна и скорость производства) и свободный от большинства недостатков, пока не разработан.

**Атомная нанолитография.** В предыдущих разделах синтез наноструктур и наночастиц фактически был обусловлен управлением движением отдельных атомов различными материальными шаблонами – масками.

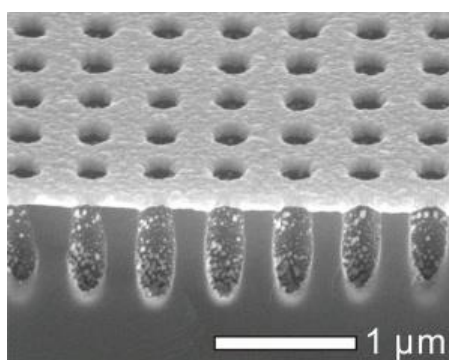


Рис. 1.6. Металлический массив nanoотверстий на кремнии создан для исследования экстраординарного оптического пропускания света [Im 2011].

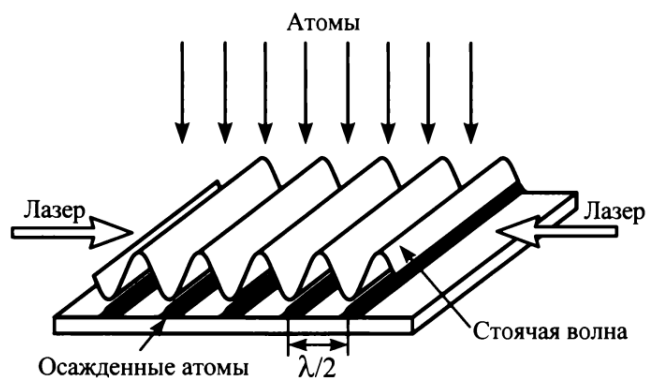


Рис. 1.7. Схема фокусировки атомного пучка узлами стоячей световой волны [Bradley1999].

Методика используется создать большой по площади массив периодических нанотверстий в металлических пленках на основе испарения металла с помощью шаблона из кремния (см. рис. 1.6) [Im 2011]. В последнее время, благодаря развитию нанооптики, оказывается возможным управлять движением атомов с помощью оптических полей [McClelland 1993, Bradley 1999, Balykin 2006].

В зависимости от соотношения частоты лазерного излучения и резонансной частоты электронных колебаний в нейтральном атоме атом будет выталкиваться из области более слабого оптического поля в область более сильного или наоборот. Впервые возможность фокусировки атомных пучков в нанополоски была продемонстрирована с помощью стоячей лазерной волны. Геометрия этого эксперимента показана на рис. 1.7. С помощью стоячей волны, образующейся при суперпозиции нескольких лазерных пучков, можно получить и более сложные структуры.

Подобная методика была также применена для создания наноструктур из Al [McGowan 1995] и Na [Timp 1992].

**Метод сфокусированных ионных пучков.** Сфокусированный пучок ионов (обычно  $\text{Ga}^+$ ) (рис. 1.9) позволяет легировать подложку или создавать на ней тонкие слои новых химических соединений [Wang 2007]. Разрешение при ионно-лучевой литографии может достигать 10 нанометров при использовании полиметилметакрилата или неорганических резистов [Gierak 1997].

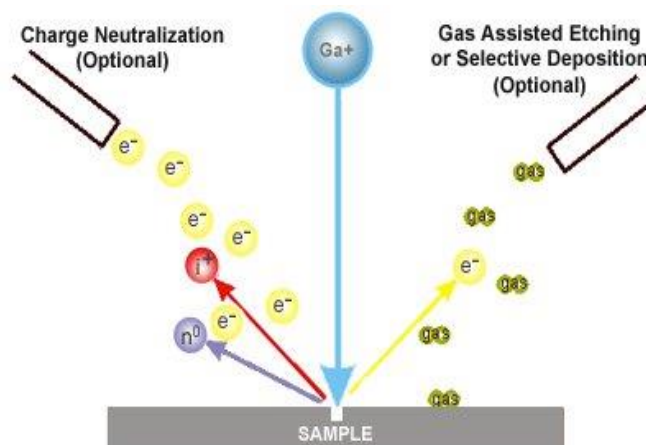


Рис.1.9. Схема принципа работы сфокусированных ионных пучков

Замечательной особенностью сфокусированных ионных пучков (focused ion beam – FIB) является их способность модифицировать вещество (разрушать химические и кристаллические связи) с высоким пространственным разрешением (до 5 нм) и на большую глубину (до 10 мкм)

[Munnik 2003]. Микроразмерные каналы выполнены методами фотолитографии и кислотного травления в стеклянной подложке, а наноразмерные структуры получены методами сфокусированного ионного и электронного пучков [Евстрапов 2011]. Модификация связей в веществе может быть такой сильной, что многие вещества сами по себе становятся положительными резистами. Таким образом, направляя сфокусированный ионный пучок последовательно в нужные области и убирая затем модифицированные участки тем или иным методом, можно создавать небольшое число наночастиц и наноструктур любой сложности.

Заметим, что трехмерная обработка металлов с помощью сфокусированных ионных пучков является типичным примером «сверху-вниз» нанотехнологии.

**Оптическая литография (фотолитография)** – это технологический процесс, основанный на использовании фотохимических явлений, которые происходят в нанесенном на подложку слое фоторезиста (ФР) при его обработке ультрафиолетовым излучением через маску (фотошаблон) и последующей операции формирования маски в слое фоторезиста и травлении технологического слоя через маску в ФР (рис. 1.10).

Принципиальное отличие фотолитографии от других видов литографии заключается в том, что экспонирование производится светом (видимым или ультрафиолетовым), тогда как в других видах литографии для этого используется рентгеновское излучение (рентгеновская литография), поток электронов (электронно-лучевая литография) или ионов (ионно-лучевая литография) и другое.

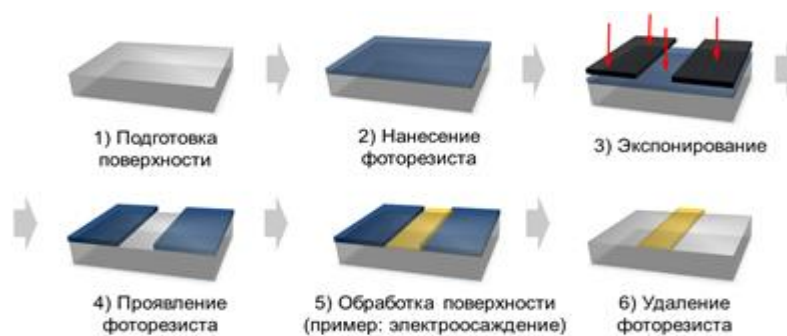


Рис. 1.10. Схема основных этапов процесса фотолитографии

**Рентгеновская литография** — технология изготовления электронных микросхем; вариант фотолитографии, использующий экспонирование (облучение) резиста с помощью рентгеновских лучей.

Рентгеновская литография использует мягкое рентгеновское излучения с длиной волны 0.4 – 5.0 нм. Пучок рентгеновских лучей пропускается через шаблон и экспонирует слой резиста.

Оптическими элементами рентгеновских литографических установок могут быть отражающие зеркала (рефлекторы) на основе наногетероструктур со слоями Ni-C, Cr-C, Co-C, Mo-C, W-C и зонные пластинки; в качестве шаблонов используются тонкие (1 мкм и меньше) металлические мембраны. Многослойные рентгеновские зеркала обеспечивают брэгговское отражение при условии  $d = \lambda / (2 \sin \Theta)$ , где  $d$  – период структуры и  $\Theta$  – угол скольжения. При перпендикулярном падении излучения  $\Theta = 90^\circ$  и период  $d = \lambda / 2$ , поэтому толщина каждого слоя в рентгеновском зеркале равна примерно  $\lambda / 4$  или 1 нм.

Рентгенолитография, как и оптическая литография, осуществляется путём одновременного экспонирования большого числа деталей рисунка, но коротковолновое рентгеновское излучение позволяет создавать рисунок с более тонкими деталями и более высоким разрешением.

Благодаря малой длине волны рентгеновского излучения методы рентгенолитографии обладают высокой разрешающей способностью ( $\sim 10$  нм). По сравнению с электронно-лучевой и ионно-лучевой литографией в рентгеновской литографии малы радиационные повреждения формируемых структур и высока производительность благодаря возможности одновременной обработки больших площадей образца. Рентгеновская литография отличается большой глубиной резкости и малым влиянием материала подложки и её топографии на разрешающую способность.

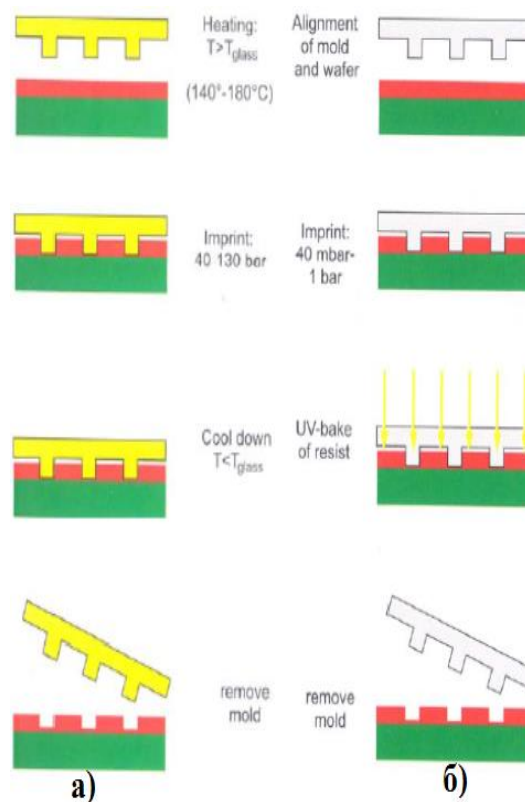


Рис. 1.11. Схема основных этапов процесса печатной нанолитографии а) метод горячего тиснения, б) с применением полимеризации резиста.

**Печатная нанолитография** несколько обособлена от других литографических методов ввиду принципиально иного подхода получения заданной структуры на поверхности материала. Этот метод наиболее близок к классической литографии ввиду непосредственного контакта маски и модифицируемой поверхности (рис. 1.11). В отличие от методов проекционной литографии в печатной нанолитографии рисунок переносится на поверхность с помощью твердого штампа, а образующаяся структура задается механическими деформациями. В отдельных случаях к методам нанопечати также относят нанесение рисунка с использованием типа зондовых микроскопов, однако применение сканирующих зондовых микроскоп (СЗМ, SPM — Scanning Probe Microscope) не позволяет использовать эту методику для массового производства наноструктур.

Основной проблемой реализации этого метода является использование высоких давлений, что приводит к значительным напряжениям в маске, и ее быстрому износу. В целях уменьшения давления, прикладываемого к штампу, возможно использование модифицированных методик нанопечатной литографии.

## 1.2. ЛАЗЕРНАЯ ФАБРИКАЦИИ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

### 1.2.1. МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

**Лазерная абляция (ЛА)** (*laser ablation*) — метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом (рис. 1.12). Импульсная лазерная абляция была разработана в 1960-х годах, вскоре после появления рубинового лазера импульсного принципа действия. С тех пор, в многочисленных экспериментах была осуществлена лазерная абляция, как в газовых, таких жидких средах, а также в разреженном состоянии и в вакууме. Данным методом можно напылять широкий спектр тонких пленок на подложках, выбирая в качестве мишени различные материалы и используя разные газы. Плотность, толщину и однородность пленок также можно изменять, варьируя различные параметры лазерной абляции, такие как длина волны лазерного излучения, плотность энергии, длительность лазерного импульса, расстояния до объектов и температуру подложки.

Главными характерными особенностями лазерной абляции являются следующие:

1. лазерная абляция связана с непосредственным поглощением энергии лазерного импульса в веществе;
2. результатом лазерной абляции является формирование облака плазмы;

3. лазерная абляция происходит на границе раздела конденсированной и газообразной (или вакуума) или жидкой фаз;
4. лазерная абляция имеет пороговый характер.

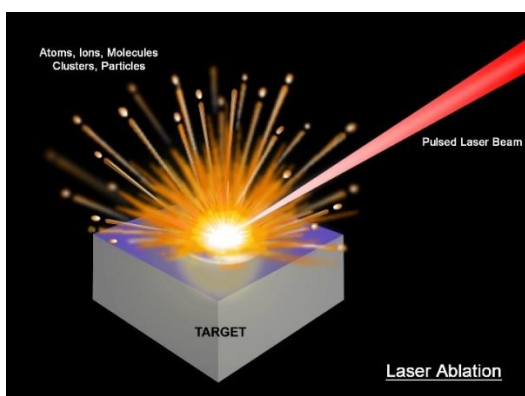


Рис. 1.12. Лазерная абляция мишени под действием импульсного лазерного излучения.

Подробное описание механизма ЛА является очень сложным, сам механизм включает процесс абляции материала мишени с лазерным облучением, развитие плазменного факела с содержанием ионов и электронов с высокой энергией, а также кристаллический рост самого покрытия на подложке. Процесс лазерной абляции протекает при фокусировке лазерного излучения высокой мощности на поверхность твердой мишени. Воздействие лазера на вещество приводит к быстрому поглощению энергии излучения, нагреву и взрывообразному испарению вещества с поверхности мишени. Процесс сопровождается распространением ударной волны окружающей среде. Процесс ЛА в целом можно разделить на этапы:

1. взаимодействие лазерного излучения с мишенью — абляция материала мишени и создание плазмы;
2. динамика плазмы — ее расширение.

Каждый из этих этапов имеет решающее значение для физико-механических и химических параметров покрытия. Глубина проникновения лазерного излучения в этот момент зависит от длины волны лазерного излучения и показателя преломления материала мишени, а также пористости и морфологии мишени.

Абляция с использованием коротких импульсных лазеров (нс до фс) является одним из наиболее распространенных методов микро-изготовления, которая используется для высокой точности сверления микроотверстий, резки и составления образца в металлах и диэлектриках [Chichkov 1996, Gordon 2008, Ramirez-San-Juan 2011, Kulchin 2013, Danilov 2014]. Было показано, что фемтосекундные импульсы производят резкие границы практически с маленьким тепловым повреждением или без теплового повреждения к объему окружающего освещения из-за быстрого



поглощения энергии [Webb 2004, Заярный 2014, Заярный 2016]. В противоположность этому, наносекундные и даже пикосекундные импульсы создают тепловое повреждение и уменьшение качества абляции [Chichkov 1996, Kautek 1996, Nolte 1997, Webb 2004, Kulchin 2013].

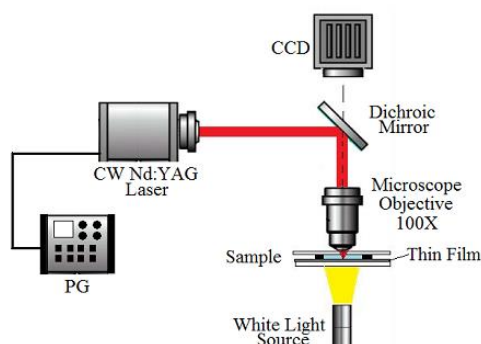


Рис. 1.13. Схема экспериментальной установки для изготовления микроотверстий. PG, является генератором импульсов задержки, используется для импульса тока лазеров [Ramirez-San-Juan 2011].

Схема CW лазера для формирования микроотверстий на тонкой металлической пленке показана на рис. 1.13. Микроотверстие изготовлено с диаметром 600 нм, 800 нм и 1.2 мкм на пленке титана толщиной 65 нм при воздействии CW лазерного импульса с мощностью 5.7 мВт и длительностью одиночных импульсов 180 мкс, 1 мс и 320 мс, соответственно (рис. 1.14).

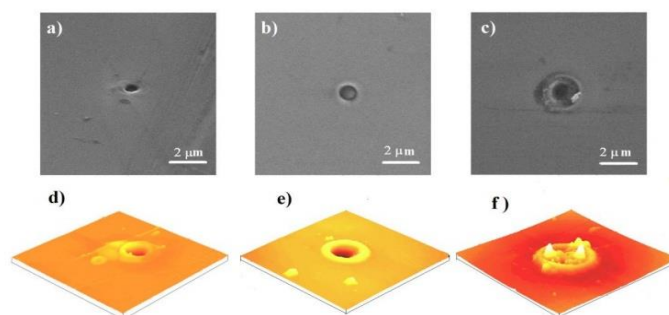


Рис. 1.14. СЭМ изображение наноотверстий с различными длительностями лазерных импульсов. Наноотверстия с диаметром: а – 600 нм, б – 800 нм, с – 1,2 мкм [Ramirez-San-Juan 2011].

### 1.2.2. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как известно, лазерное излучение используется для сварки, резки и получения отверстий в различных материалах. Оно поглощается и нагревает материал вплоть до плавления и испарения с выносом материала (абляция) из области воздействия излучения на материал. Механизм такого

действия лазерного излучения сильно зависит от длительности импульса лазерного излучения [Chichkov 1996, Jandeleit 1996, Емельянов 2014]. В случае непрозрачных материалов (обычно металлов) излучение сильно поглощается, и энергия излучения вызывает нагрев вплоть до плавления, испарения и образования плазмы. В случае сравнительно длинных импульсов (нс и сотни пс) процесс нагрева является равновесным, получается плавление с выбрасыванием капель, тепло успевает распространиться из облучаемой области. Это приводит к тому, что при резке и сверлении получают недостаточно гладкие края. На них часто остаются капли расплавленного металла.

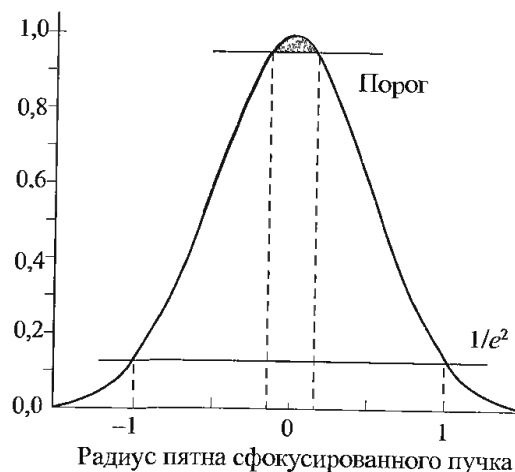


Рис. 1.15. График зависимости интенсивности от радиуса сфокусированного лазерного пучка (гауссовый пучок). При тщательном контроле энергии импульса, только в центральной области интенсивность выше порога абляции.

При использовании излучения в виде УКИ (короче, чем 1 пс) имеет место неравновесный процесс нагрева из-за специфического механизма взаимодействия излучения с веществом. Энергия лазерного импульса вкладывается в области фокуса быстрее, чем происходит диффузия тепла в окружающую (необлучённую) область. Вещество быстро испаряется и даже ионизируется. Абляция материала получается не в виде капель расплавленного материала, но в виде пара и плазмы (плавление имеет место лишь в очень узкой области изменения интенсивности, а энергия недостаточна образования капель). Это приводит к тому, что получается резкий край обработки материала. Исследования показали, что для осуществления этого механизма энергия в УКИ должна составлять порядка 1 мкДж. При тщательном контроле энергии импульса и острой фокусировке размеры области, подвергшейся обработке, могут быть меньше дифракционного предела. Таким образом, возможна прецизионная микрообработка. Исследования также показали, что для прецизионной обработки металлов кроме энергии порядка

1 мкДж, желательна частота повторения импульсов порядка 1 МГц. При такой частоте в области воздействия плазма не успевает остыть, и испарение вещества облегчается (кумулятивный эффект).

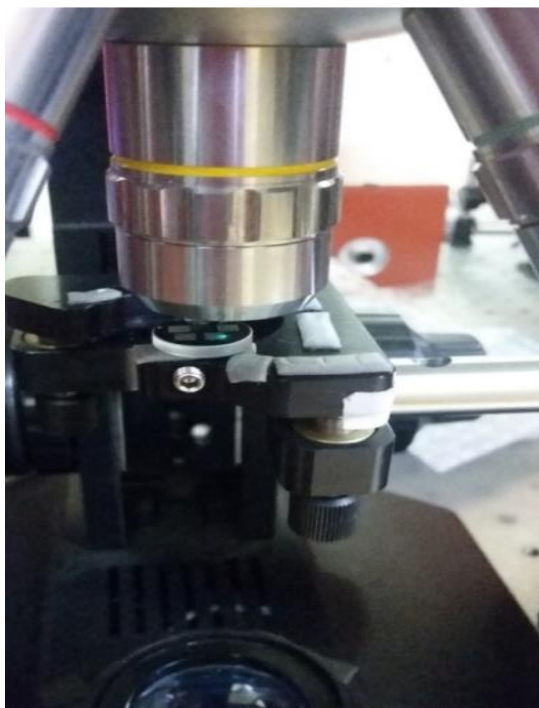


Рис. 1.16. Формирование квадрата нановерстий на Al пленке при помощи фемтосекундного лазерного импульса.

Фемтосекундные лазеры непрерывного действия позволяют реализовать эти требования за счёт своей высокой стабильности, высокой пиковой мощности при малой энергии в импульсе, и высокой частоте повторения импульсов. Высокая пиковая мощность фемтосекундных лазеров, сочетающаяся с малой расходимостью пучка излучения (дифракционная расходимость), позволяют концентрировать свет в пространстве и во времени, т.е. получать высокую интенсивность в малом объёме. Пиковая мощность до нескольких МВт получается при энергии в импульсе менее 1 мкДж. Это позволяет использовать для фокусирования стандартные объективы микроскопов (они повреждаются лазерным излучением, если энергия в импульсе превосходит несколько мкДж) и получать высокие интенсивности, при которых становятся эффективными многие нелинейные эффекты. Рис. 1.16 показан процесс формирования двухмерного квадрата нановерстий с размером 2 мм x 2 мм на Al пленке при помощи фемтосекундного лазера.

Важным для понимания механизма формирования микровыпуклостей, наноострий и наночастиц является то, что несколько выше порога плавления пленки оно может происходить деформации поверхности. Данный экспериментальный факт не объясняется существующими на

сегодняшний день моделями, основанными либо на методе молекулярной динамики [Ivanov 2008, Ivanov 2013], либо на решении континуальной задачи о распространении упругих волн и пластических деформаций в нагретой пленке [Meshcheryakov 2006]. Вместе с тем ранее в [Ivanov 2008] предсказывалось возникновение области перехода в виде ступеньки между утонченной вершиной и оплавленным краем микровыпуклости. Далее будет рассмотрен возможный механизм формирования nanoострий из расплавленной пленки.

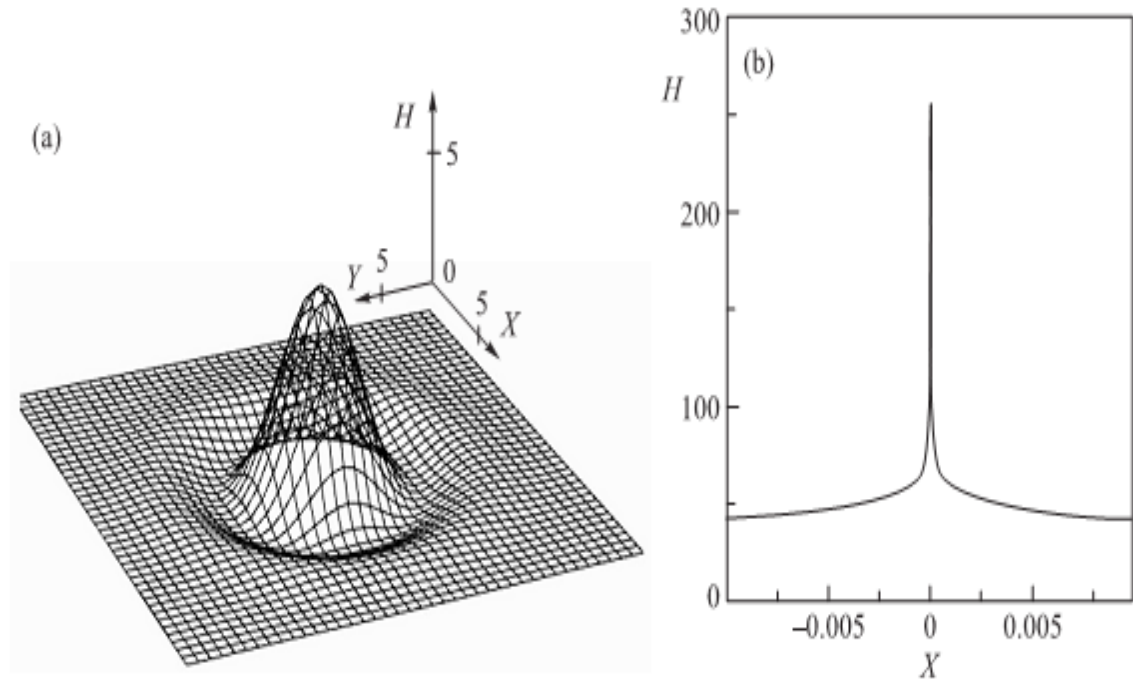


Рис. 1.17. Расчетные профили nanoострии на квазилинейной (а, решение по формуле (1.2) при  $\varepsilon = 1$ ,  $\theta = 1$ ) и нелинейной (б, численное решение одномерного уравнения (1.1) в пренебрежении членом  $\sim (\nabla H)^2$ ) стадии ее образования [Емельянов 2014].

Предполагается, что формирование и развитие nanoострии с образованием наночастицы связаны с термокапиллярной неустойчивостью расплава пленки. Вследствие низкой теплопроводности диэлектрической подложки под пленкой толщиной  $h$  при лазерном плавлении последней в расплаве возникает нормальный градиент температуры  $T$ , направленный от облученной поверхности в глубь вдоль оси  $z$ . В результате возникает неустойчивость рельефа поверхности расплава: при локальном увеличении его толщины  $h(\mathbf{r}, t) = h_m + h_1(\mathbf{r}, t)$ , где  $h_m = \text{const}$ ,  $h_1(\mathbf{r}) \ll h_m$ ,  $\mathbf{r} = \{x, y\}$ , термокапиллярные силы вызывают восходящие потоки, усиливающие флуктуацию. Флуктуация  $h_1(\mathbf{r}, t)$  подчиняется полученному в длинноволновом приближении двумерному гидродинамическому уравнению типа уравнения Курамото–Сивашинского [Emel'yanov 2011]:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = -\varepsilon \Delta H - \Delta^2 H - \varepsilon [(\nabla H)^2 + (\Delta H)^2], \quad (1.1)$$

где  $H = 2h_1/h_m$ , безразмерное время  $\theta = t(D_1, l^2)$  контрольный параметр  $\varepsilon = \frac{D}{D_1} > 0$ ,  $D = (|\sigma_T| h_m^2 \cdot 2\rho\eta) \left| \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=h_m} > 0$ ,  $D_1 = \frac{\sigma h_m}{3\rho\eta} > 0$ ,  $\rho$  и  $\eta$  – плотность и кинематическая вязкость расплава соответственно, масштабный параметр  $l_{||} = h_m/\sqrt{3}$ ,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения расплава,  $\sigma_T = \partial\sigma/\partial T < 0$ ,  $\Delta$  и  $\nabla$  – двумерные оператор Лапласа и градиент по безразмерным координатам  $X = \frac{x}{l_{||}}$  и  $Y = \frac{y}{l_{||}}$ . В квазилинейном режиме (намалых временах) при условии синхронизации фазгармоник рельефа ( $q_x$  и  $q_y$ ) решение уравнения (1.1) задается суперпозицией гармоник:

$$H(x, y, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{[\varepsilon(q_x^2 + q_y^2) - (q_x^2 + q_y^2)^2]\theta\} \cos(q_x X + q_y Y) dq_x dq_y \quad (1.2)$$

Оно описывает возникновение и нарастание аксиально-симметричного пичка (рис. 1.17 а) с диаметром порядка толщины расплава  $h_m$ , что экспериментально наблюдается на начальной стадии формирования наноструи.

В нелинейном режиме (при достаточно высокой плотности лазерной энергии) в рассматриваемом случае жесткой аксиально-симметричной фокусировки доминирует последний член уравнения (1.1). Итоговое нелинейное уравнение в одномерном приближении численно исследовалось в работе [Bernoff 1995], демонстрируя “взрывное” решение с дальнейшим нарастанием нанопичка и образованием наноострия (рис. 1.17 б). Восходящие по наноструе потоки остывающего расплава приводят к аккумуляции вещества на ее конце с последующим образованием там шаровой наночастицы, минимизирующей поверхностную энергию (альтернативным механизмом образования наночастицы может являться неустойчивость Рэлея [Zhang 2010, Unger 2012]). Уход расплава из центральной области поверхности ( $x = 0$ , рис. 1.17 б) вверх по наноострию вызывает потоки расплава вдоль поверхности к основанию наноострия, приводящие к истончению пленки расплава в его окрестности.

Хотя микровыпуклости (микроконусы), возникающие на поверхности тонких пленок хороших проводников при их наносекундной [Кульчин 2014] или фемтосекундной [Korte 2003, Данилов 2014] абляции, являются простейшими морфологическими типами из широкого спектра возможных поверхностных наноструктур (наноострий, наноколец, нанокорон, наноотверстий [Nakata 2007, Kuznetsov 2009, Nakata 2009, Kulchin 2013, Kulchin 2014, Danilov 2014, Kuchmizhak 2016]), их линейные и нелинейные нанооптические свойства вызывают значительный интерес [Reichenbach 2014, Sihvola 2015]. Между тем, в отличие от наноострий [Nakata 2007], кристаллическая структура микроконусов (в том числе в зависимости от материала пленки) экспериментально не исследовалась. Известны лишь результаты молекулярно-динамического

(МД) моделирования, указывающие на нанокристаллический характер структуры микроконусов, в частности в случае золота. Влияние толщины исходной пленки на структуру и размеры микроконусов также ранее исследовалось только для наносекундных лазерных импульсов и только в ограниченном диапазоне толщин пленок (50 – 100 нм) [Кульчин 2014]. Более толстые пленки благородных металлов и, в особенности, пленки их сплавов под действием фемтосекундных лазерных импульсов демонстрируют необычные по сравнению с предсказанными термомеханическими механизмами модификации тонких пленок механизмы топологической наномодификации поверхности, указывающие на объемное кипение с выделением легколетучих элементов и сегрегацию химических элементов [Заярный 2015]. В этом отношении детальные абляционные исследования размерных эффектов и кристаллической структуры микроконусов могут дать определяющие указания на механизмы формирования микроконусов на поверхности пленок различной толщины под действием фемтосекундных лазерных импульсов, в том числе на механизмы замедленной наномасштабной кристаллизации тонких слоев металлов в условиях ламинарного невязкого течения.

### 1.2.3. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРООТВЕРСТИЙ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

Для формирования наноотверстий и похожих наноструктур существует множество методов, но один из самых лучших методов использует ультракороткие лазерные импульсы (главным образом фемтосекундные) [Ramirez-San-Juan 2011, Danilov 2014, Емельянов 2014, Заярный 2016]. В этом случае различные типы наномасштабной топологии поверхностных наноструктур создаются механизмами явления гидродинамического разлета с фрагментацией сверх-критического флюида материала пленки в расплавленной оболочке микровыпуклости, давления паров испарения, а также термоупругой и пластической деформации при расширении нагретой пленки [Емельянов 2014, Kulchin 2014].

Для лабораторных спектральных исследований актуально формирование больших массивов наноотверстий, нанопичков, наноострий с миллионами наноэлементов в пределах области субмиллиметровых размеров, что оказывается возможным в результате однократного воздействия импульсного лазерного излучения нано-, пико- или фемтосекундной длительности в различных геометриях фокусировки [Pronko 1995, Korte 2003, Kuznetsov 2009, Moening 2011, Guo 2012, Kuznetsov 2012, Kulchin 2013]. При этом непосредственное (без вспомогательных элементов ближнепольной оптики – игл атомно-силового микроскопа или поверхностных пленок из наночастиц) воздействие жестко сфокусированных лазерных импульсов имеет наилучшие технологические перспективы, что связано с универсальностью, бесконтактной природой

воздействия, а также с возможностью применения данной техники прямой лазерной записи в сочетании с нелазерными методами структурирования поверхности.

К настоящему времени систематически исследованы зависимости основных параметров нано- и микроотверстий (диаметра, периода) от условий фокусировки, длины волны, энергии и длительности импульсов лазерного излучения [Pronko 1995, Korte 2003, Kuznetsov 2009, Moening 2011, Guo 2012, Kuznetsov 2012, Kulchin 2013, Емельянов 2014, Данилов 2016], причем минимальные диаметры отверстий (вплоть до 30 нм) получены для наносекундных лазерных импульсов [Kulchin 2013, Данилов 2014], в то время как при воздействии ультракоротких (фемто- и субпикосекундных и коротких пикосекундных) лазерных импульсов возникают субмикронные отверстия [Pronko 1995, Korte 2003, Kuznetsov 2009, Guo 2012, Kuznetsov 2012, Емельянов 2014, Данилов 2014, Данилов 2016]. Более того, прослежена необычная тенденция к уменьшению размеров нанозементам при увеличении длительности лазерных импульсов от десятков фемтосекунд до единиц пикосекунд [Nakata 2007]. Все эти факты противоречат расхожему мнению о том, что в силу своей малой длительности ультракороткого лазерного импульса (УКИ) обеспечивают наиболее высокое пространственное разрешение наноструктурирования материалов, невзирая на временные и пространственные масштабы процессов энерго- и массопереноса, определяющих формирование данных наноструктур [Chichkov 1996]. При этом суть проблемы заключается в том, что, несмотря на разнообразие и большое количество фактического материала [Pronko 1995, Korte 2003, Kuznetsov 2009, Moening 2011, Guo 2012, Kuznetsov 2012, Kulchin 2013, Емельянов 2014, Данилов 2016], механизмы формирования нано- и микроотверстий в тонких пленках под действием коротких и ультракоротких лазерных импульсов, представляющие интерес для понимания физики наномасштабного взаимодействия лазерного излучения с веществом и для широкого спектра приложений в лазерных нано- и микротехнологиях, практически не исследованы.

В частности, во множестве работ, посвященных этому вопросу, выдвигается предположение о том, что использование ультракоротких (главным образом, фемтосекундных) лазерных импульсов предпочтительно при формировании наноотверстий и похожих наноструктур [Nakata 2003, Koch 2005, Koch 2005 б, Nakata 2007, Kuznetsov 2008]. В этом случае предполагаемыми механизмами модификации контакта пленка–подложка являются отрыв пленки в твердом или жидком состоянии вследствие термоупругих напряжений [Ivanov 2008, Meshcheryakov 2013, Ионин 2013], кавитации в расплаве [Ионин 2013] и гидродинамического разлета с фрагментацией сверхкритического флюида материала пленки [Ионин 2013], которые могут определять различные типы наномасштабной топологии поверхностных наноструктур.

Однако соответствие топологии поверхностных наноструктур механизмам их генерации под действием лазерных УКИ до сих пор экспериментально не установлено.

Вместе с тем, как указывалось выше, в работах [Moening 2009, Moening 2010] было продемонстрировано, что некоторые из наноструктур (нанопички, наноотверстия), сформированных на поверхности пленок золота фемтосекундными лазерными импульсами [Koch 2005, Kuznetsov 2008], могут быть воспроизведены с помощью более дешевого и простого в использовании наносекундного лазерного источника. Поэтому большой интерес представляют также физические механизмы формирования поверхностных нано- и микроструктур наносекундными лазерными импульсами. Как известно, в этом случае лазерная модификация может происходить в результате отрыва пленки в твердом или жидком состоянии вследствие генерируемых в ней термоупругих напряжений [Lee 1999], поверхностной кавитации на границе пленка–подложка одного из граничащих материалов с «выдуванием» твердой или жидкой пленки [Nakata 2007, Ramirez-San-Juan 2011], гидродинамической неустойчивости пленки расплава [Vrij 1999, Емельянов 2014] (включая ее спинодальный распад [Bischof 1996, Veiko 1980]), и, наконец, ее полного испарения. Соответствующие механизмы наносекундной лазерной модификации тонких пленок были установлены для мультимикромасштабных областей модификации, в то время как на нанометровых или (суб)микронных масштабах они могут проявляться по-другому (размерный эффект), и это еще только предстоит исследовать.

Недостатком лазерной фабрикации нано- и микроотверстий является то, что формирование отверстия в металлах предполагает наличие расплава и прогрев значительного объема материала, что препятствует формированию отверстий малого диаметра. Недостатком этого метода является узкая направленность на обработку только диэлектриков.

Известен также способ прошивки прецизионных отверстий лазерным излучением, включающий генерирование лазерного излучения путем его возбуждения в одном или более активных элементах, модуляцию добротности резонатора и создание излучения в виде цугов импульсов с помощью лазерного затвора, коллимацию и фокусировку лазерного излучения на обрабатываемый образец и управление его интенсивностью в процессе обработки образца. Лазерное излучение направляет его в элемент, который пропускает излучение только в направлении обрабатываемых образцов, а в процессе управления интенсивностью лазерного излучения увеличивают интенсивность импульсов в цуге по мере заглубления канала отверстия.

С точки зрения технологии изготовления подобных массивов периодически упорядоченных субволновых отверстий сталкивается с проблемой невозможности их массового производства с использованием метода ионно-лучевой литографии, при помощи которого они получают для



лабораторных исследований. С другой стороны, высокопроизводительный метод лазерной абляции позволяет создавать в тонких металлических пленках массивы нано-[Kulchin 2013] и микроразмерных [Емельянов 2014] отверстий. Важно отметить, что ультракороткие лазерные импульсы (УКИ) позволяют получать высококачественные отверстия в широком диапазоне их размеров (вплоть до 0.1 – 0.2 мкм, что в несколько раз меньше длины волны) без использования ближнепольных оптических элементов [Кульчин 2014, Данилов 2014].

### 1.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОК НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ.

При пропускании света через решетки нанootверстий в плоской металлической пленке возникает аномально большое прохождение света [Ebbesen 2007, Ebbesen 1998, Gruppetal 1999, Degiron 2004, Ebbesen 2004, Wannemacher 2001]. Balykin, Klimov, Letokhov (2003, 2005) предложили использовать уникальные оптические свойства оптических полей в решетках нанootверстий для управления движением атомов и молекул с нанометровой точностью.

С первого доклада экстраординарного пропускания света через решетки из золотых нанootверстий [Ebbesen 1998], уникальное оптическое свойство локального поверхностного плазмонного резонанса [Brolo 2004 a, Debby 2012], золотых нанootверстий для ПУКРС (ПУКРС – поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света) (SERS - surface-enhanced Raman scattering) [Brolo 2004 a] и поверхностного плазмонного резонанса (ППР) сенсоров (SPR sensors – Surface plasmon resonance sensors) [Brolo 2004 a, Prikulis 2004, Tetz 2006, Henzie 2007] были продемонстрированы. С другой стороны, золотые пленки со случайными нанootверстиями были изготовлены с помощью метода наносфера литографии [Prikulis 2004].

#### 1.3.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ

Плазмонные колебания возникают на поверхности раздела металла и диэлектрика. Если объемные плазмоны могут существовать только в области прозрачности металлов и не могут быть сильно локализованы, то такие плазмоны могут существовать только в области непрозрачности металла и поэтому могут иметь сильную локализацию в пространстве на оптических частотах. Такие плазмоны называются **поверхностными плазмонами**. Плазмоника – новый раздел фотоники, использующий в своих целях так называемые поверхностные плазмонные поляритоны: квазичастицы, введенные для учета взаимодействия света со свободными электронами, колеблющимися около поверхности металла. Данные частицы играют ключевую роль в оптических свойствах металлов.

*Плазмоны на плоской границе раздела «металл- диэлектрик»*

Наиболее простым является случай с одной границей раздела «металл-диэлектрик» [Климов 2010] (рис. 1.18). В этом случае система уравнений Максвелла допускает решение в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_m &= E_0 \left\{ 1, 0, \frac{k_{sp}}{k_{zm}} \right\} \exp\{i(k_{sp}x - k_{zm}z - \omega t)\}, \\ \mathbf{H}_m &= -E_0 \frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} \left( \frac{\omega}{c} \right) \{0, 1, 0\} \exp\{i(k_{sp}x - k_{zm}z - \omega t)\} \end{aligned} \quad (1.3)$$

в области, заполненной металлом, и

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_d &= E_0 \left\{ 1, 0, -\frac{k_{sp}}{k_{zd}} \right\} \exp\{i(k_{sp}x + k_{zd}z - \omega t)\}, \\ \mathbf{H}_d &= E_0 \frac{\varepsilon_d}{k_{zd}} \left( \frac{\omega}{c} \right) \{0, 1, 0\} \exp\{i(k_{sp}x + k_{zd}z - \omega t)\} \end{aligned} \quad (1.4)$$

в области, заполненной диэлектриком. Весьма важно, что поверхностные плазмоны в такой системе могут иметь только одну поляризацию (ТМ).

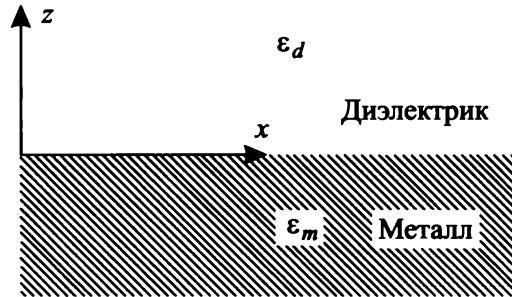


Рис. 1.18. Геометрия задачи о поверхностных плазмонах на границе «металл-диэлектрик». Волны распространяются вдоль оси  $x$  декартовой системы координат.

В (1.3) и (1.4)

$$\begin{aligned} k_{zm} &= \sqrt{\varepsilon_m(\omega) \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{sp}^2}, \\ k_{zd} &= \sqrt{\varepsilon_d(\omega) \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{sp}^2} \end{aligned} \quad (1.5)$$

волновые векторы в поперечном к границе раздела направлении.

Из условия непрерывности тангенциальных компонент напряженностей электрических и магнитных полей легко найти условие (дисперсионное уравнение)

$$\frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} + \frac{\varepsilon_d}{k_{zd}} = 0 \quad (1.6)$$

при котором существуют распространяющиеся волны без источников.

Комбинируя (1.6) и (1.5), можно представить дисперсионное уравнение в явном виде

$$k_x = k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega)+\varepsilon_d(\omega)}} \quad (1.7)$$

в котором продольный волновой вектор поверхностного плазмона является явной функцией частоты. При выполнении дисперсионного уравнения (1.7) компоненты волнового вектора в направлении, перпендикулярном границе, можно записать в виде

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2, \quad j = m, d \quad (1.8)$$

Получив уравнения (1.7) и (1.8), можно рассмотреть условия, которые должны быть выполнены для того, чтобы локализованные поверхностные волны могли существовать. Для простоты мы предположим, что мнимыми частями диэлектрических функций мы можем пренебречь. Мы хотим найти распространяющиеся волны. Это значит, что компонента волнового вектора вдоль границы раздела должна быть действительной, т. е. подкоренное выражение в (1.7) должно быть положительным.

С другой стороны, мы хотим найти локализованные вблизи поверхности раздела волны. Для этого нормальные к поверхности компоненты волновых векторов должны быть чисто мнимыми. В этом случае имеется экспоненциальное спадание полей при удалении от границы раздела. Это может быть достигнуто только в том случае, когда знаменатель в (1.8) отрицателен. Комбинируя эти условия, мы приходим к выводу, что локализованные поверхностные плазмоны могут существовать только при выполнении условий

$$\begin{aligned} \varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega) &< 0, \\ \varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega) &< 0. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Закон дисперсии (1.7) на границе «металл-воздух» показан на рис. 1.19. Из этого рисунка видно, что в том случае, когда металл с законом дисперсии Друде

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \quad (1.10)$$

Занимает полупространство  $z < 0$ , а диэлектрик –  $z > 0$ , в системе могут существовать два типа собственных колебаний. Одно из них с  $\omega > \omega_{pl}$  ( $\varepsilon(\omega) > 0$ ) является модификацией

объемных плазмонов с тем лишь отличием, что при  $k_{sp} \rightarrow \infty$

$$\omega = ck_{sp} \sqrt{\frac{\epsilon_d + 1}{\epsilon_d}} \quad (1.11)$$

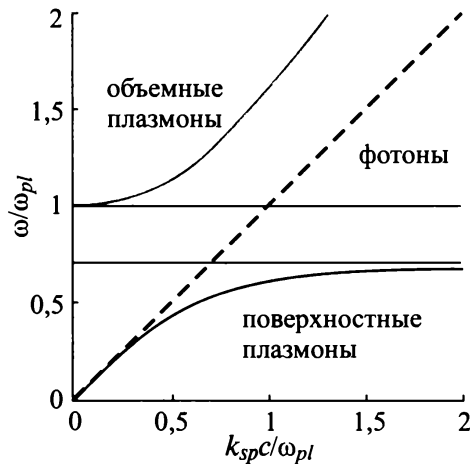


Рис. 1.19. Закон дисперсии плазменных колебаний в системе «металл- диэлектрик» (1.7) в случае закона дисперсии Друде (1.9). Нижняя кривая — поверхностные плазмоны; верхняя кривая — объемные плазмоны; прямая штриховая линия — фотоны в свободном пространстве.

Более интересной является ветвь с  $\omega < \omega_{sp} = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\epsilon_d + 1}}$ . Собственно эта ветвь и соответствует поверхностным плазмонам. Поверхностные плазмоны обладают целым рядом важных свойств.

Во-первых, при одинаковой частоте волновой вектор поверхностного плазмона больше волнового вектора фотона в свободном пространстве и поэтому возбуждение поверхностного плазмона обычными фотонами невозможно. Во-вторых, поверхностный плазмон может существовать только в области тех частот, где диэлектрическая проницаемость одной из сред отрицательна, т. е. на границе «металл-диэлектрик». И, наконец, самым важным свойством поверхностных плазмонов является их сильная локализация вблизи поверхности раздела. Эта локализация возникает из-за того, что в зоне поверхностных плазмонов  $k_{sp} > \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}$  и z-компоненты волнового вектора (1.5) являются чисто мнимыми величинами, в результате чего поля спадают экспоненциально по мере удаления от границы раздела. Именно эта локализация и является основой многих приложений поверхностных плазмонов.

#### *Возбуждение поверхностных плазмонов методом поверхностной дифракционной решетки*

Поверхностные плазмоны на границе «металл-диэлектрик» — это нерadiационные волны и поэтому их непосредственно нельзя возбудить с помощью световых волн, свободно распространяющихся в прозрачной среде. При одинаковой частоте или энергии волновой вектор

(или импульс) фотона в плоскости границы раздела не может быть равен волновому вектору поверхностного плазмона, и, таким образом, закон сохранения энергии-импульса не позволяет фотону перейти в плазмон и наоборот. Однако, если увеличить параллельную поверхности компоненту импульса фотона, то возможно возбудить поверхностного плазмона.

Если рельеф поверхности синусоидально модулирован с периодом  $d$  (дифракционная решетка со штрихами, параллельными оси  $y$ ) и амплитуда модуляции мала по сравнению с длиной волны света, то в результате взаимодействия волновой вектор в пространстве с  $\epsilon_2$  в направлении, параллельном к поверхности,  $k_{\parallel 0} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta$  ( $\theta$  – угол падения), преобразуется в набор векторов (рис. 1.20):

$$k_{\parallel} = k_{\parallel 0} \pm G = k_{\parallel 0} \pm \frac{2\pi n}{d}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1.12)$$

Тогда можно найти такое значение  $n$ , при котором условие  $k_{\parallel} = k_{sp}$  выполняется, возбуждение поверхностного плазмона становится возможным.

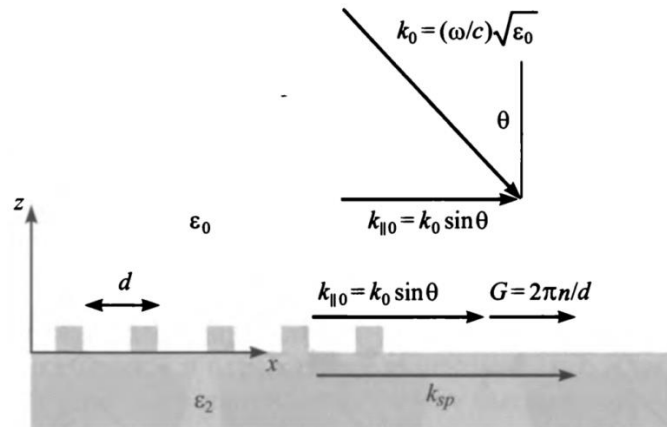


Рис. 1.20. Возбуждение поверхностных плазмонов с помощью решеток на металлической поверхности.

### 1.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРУГЛОГО ОТВЕРСТИЯ В БЕСКОНЕЧНО ТОНКОМ ИДЕАЛЬНО ПРОВОДЯЩЕМ ЭКРАНЕ (ТЕОРИЯ БЕТЕ-БОУКАМПА)

Точное формальное решение задачи о дифракции плоской волны на круглом отверстии в бесконечно тонком идеально проводящем экране было получено в 50-х годах целым рядом авторов Meixner (1950), Andrejewski (1953), Nomura (1955). Простые аналитические выражения для ближних полей вблизи малого отверстия в декартовых координатах были получены в [Klimov 1994]. Геометрия задачи показана на рис. 1.21.

В случае нормального падения плоской электромагнитной волны на отверстие

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (1.13)$$

выражения для рассеянных электрических полей за экраном в первом приближении длинноволновой теории возмущений могут быть представлены в виде ( $z > 0$ ):

$$\mathbf{E}_{tan} = \frac{ika}{3\pi} \left[ [\mathbf{n}_z \mathbf{H}_0] \mathbf{A} + \frac{(\mathbf{H}_0 \mathbf{r}) [\mathbf{n}_z \mathbf{r}]}{r^2} \mathbf{B} \right], \quad (1.14)$$

$$\mathbf{E}_z = -\frac{ika}{3\pi r} [\mathbf{H}_0 \mathbf{r}]_z \mathbf{C}. \quad (1.15)$$

где  $\mathbf{H}_0$  - магнитное поле в плоскости экрана в случае отсутствия отверстия,  $\mathbf{n}_z$  - единичный вектор вдоль оси  $z$ ,  $\mathbf{E}_z$  и  $\mathbf{E}_{tan}$  - компоненты электрического поля вдоль оси  $z$  и в перпендикулярной плоскости соответственно.

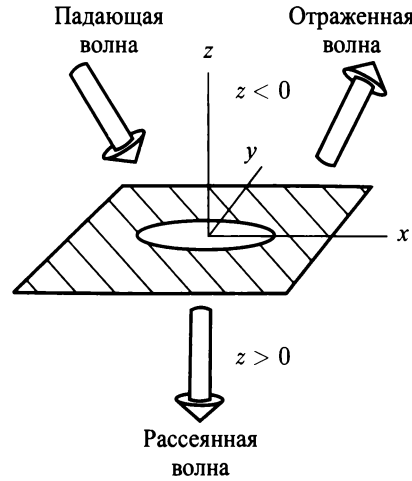


Рис. 1.21. Геометрия задачи о дифракции плоской волны на круглом отверстии в идеально проводящем экране.

В (1.14), (1.15) также использованы обозначения

$$A = R^- \left( \frac{2a^2}{R^*} + 2 - \frac{z^2}{r^2} \right) + za \left( \frac{R^+}{r^2} - \frac{3}{a^2} \operatorname{arctg} \frac{1}{R^+} \right), \quad (1.16)$$

$$B = R^- \left( \frac{2z^2}{r^2} - \frac{2r^2 - z^2}{R^*} \right) + zR^+ a \left( \frac{1}{R^*} - \frac{2}{r^2} \right) + \frac{3zr^2 R^+}{aR^*(1+R^{+2})}, \quad (1.17)$$

$$C = \frac{2arR^+}{R^*(1+R^{+2})}, \quad (1.18)$$

$$R^* = [(R^2 - a^2)^2 + 4a^2 z^2]^{1/2}; R^\pm = \left[ \frac{R^* \pm (R^2 - a^2)}{2a^2} \right]^{1/2} \quad (1.19)$$

$$r^2 = x^2 + y^2; R^2 = r^2 + z^2.$$

На рис. 1.22 показано распределение интенсивности электромагнитного поля вблизи отверстия в случае циркулярной поляризации нормально падающей волны. Из этого рисунка видно, что структура поля является довольно сложной: вблизи краев апертуры имеются максимумы поля, которые исчезают по мере удаления экрана. Особенно интересен максимум поля, который возникает на пучности стоячей волны (перед отверстием) [Klimov1995]. Такая структура поля будет оказывать существенное влияние как на флюоресценции молекулы, расположенной вблизи отверстия, так и на движение атомов и молекул (атомные ловушки и нанопинцеты).

На больших расстояниях от экрана ( $\mathbf{a} \ll \mathbf{R} \ll \lambda$ ) электрическое поле (1.14) и (1.15) представляется формулой

$$\mathbf{E} = \frac{2a^3 ik}{3\pi R^3} [\mathbf{R}\mathbf{H}_0] \quad (1.20)$$

и аналогично полю магнитного диполя с моментом

$$\mathbf{M} = -\frac{2a^3}{3\pi} \mathbf{H}_0 \quad (1.21)$$

В дальней зоне (зоне излучения,  $\mathbf{R} \gg \lambda$ ) электрические и магнитные поля также равны полям магнитного диполя (1.21).

Зная поля в дальней зоне, можно вычислить полную мощность излучения, проходящего через отверстие. Отношение этой мощности к мощности, падающей на отверстие, определяет коэффициент  $T$  пропускания отверстия

$$T = \frac{R^2 \int I_{sca}(\Omega) d\Omega}{SI_0}, \quad (1.22)$$

где  $I_{sca}(\Omega)$  — поток рассеянной энергии в направлении  $\Omega$ ,  $I_0$  — поток падающей на отверстие энергии,  $S = \pi a^2$  — геометрическая площадь отверстия.

В случае нормального падения плоской волны на отверстие коэффициент прохождения был вычислен в работах [Bethe 1944, Vouwkamp 1950] и может быть представлен в виде

$$T = \frac{64}{27\pi^2} (ka)^4 \propto \left(\frac{a}{\lambda}\right)^4 \quad (1.23)$$

Фактор  $(a/\lambda_0)^4$  приводит к очень сильному ослаблению прохождения света через малые отверстия. Заметим, что аналогичный фактор возникает в рэлеевской теории рассеяния света малыми частицами. Подчеркнем, что (1.23) справедливо для нормального падения излучения любой поляризации. При наклонном падении проходящее поле в дальней зоне является

суперпозицией полей электрического и магнитного диполей. В этом случае коэффициент прохождения становится зависящим от поляризации падающего излучения [Bethe 1944].

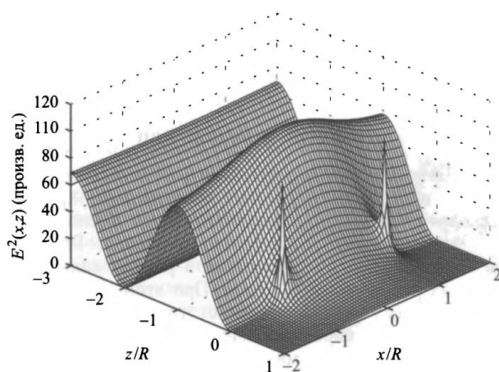


Рис. 1.22. Распределение интенсивности электрического поля вблизи апертуры в случае циркулярно-поляризованной, нормально падающей волны. Волна падает слева, где видна стоячая волна с максимумом перед отверстием. Острые максимумы возникают на острых ребрах отверстия.

### 1.3.3. КРУГЛОЕ ОТВЕРСТИЕ В ЭКРАНЕ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Теория Бете-Боукампа дифракции на отверстиях базируется на двух предположениях. Толщина проводящего экрана считается бесконечно тонкой, а его проводимость – бесконечно большой, что обеспечивает непрозрачность экрана. Рассмотрение экранов конечной толщины возможно в рамках как полуаналитических, так и численных методов. При этом следует рассматривать два режима в зависимости от того, могут ли в отверстии существовать распространяющиеся волны или нет. Теория Бете-Боукампа более или менее применима в том случае, когда распространяющихся волн внутри отверстия нет. В случае круглого отверстия диаметром  $d$  в идеально проводящем экране это условие выполняется при  $d \leq 0,3\lambda_0$ . В этом случае коэффициент прохождения уменьшается экспоненциально с увеличением толщины пленки (экрана)  $h$  [Roberts 1987, Roberts 1989]. Такое поведение характерно для процессов туннелирования. Для отверстий, в которых могут существовать распространяющиеся волны (различной природы), эти выводы неприменимы и коэффициент пропускания может быть намного больше. Известными примерами такого рода волноводных отверстий являются отверстия с радиусом больше радиуса отсечки [de Abajo 2006], одномерная щель, в которой существуют ТЕМ-моды при любой длине волны [Вайнштейн 1988], отверстия в форме кольца [Baida2002, William 2003, Klein Koerkamp 2004] и отверстия в форме буквы С [Shi 2003], отверстия в форме прямоугольника размером 75 нм x 225 нм [Klein Koerkamp 2004], отверстия в форме конуса [Эберле 2002], отверстия в форме квадрата [Сое 2007], отверстия в форме двойного круга [Antoine 2007].



При рассмотрении оптических свойств отверстия помимо конечной толщины экрана следует также учитывать его конечную проводимость. Для тонких пленок экран не является полностью непрозрачным, и поэтому теория Бете-Боукампа снова не является применимой. С другой стороны, оптически толстые пленки становятся непрозрачными, если их толщина  $h$  в несколько раз больше толщины скин-слоя. В таких отверстиях, с другой стороны, могут существовать локализованные плазмоны, которые приводят к существенному увеличению коэффициента прохождения [Degiron 2004, Сое 2006, Сое 2007, Несам 2011, Sanshui Xiao 2007, Vitaliy Lomakin 2005].

### *Локализованные плазмоны в нанотверстии*

Когда представляют оптические свойства отверстия в реальном металлическом экране, интересно получить описание плазмонных мод в этой геометрии, так как с помощью плазмонов можно существенно повысить пропускание света через нанотверстия. В случае малого отверстия в достаточно тонком металлическом экране можно воспользоваться квазистатическим приближением и найти все плазмонные моды. Для этого в качестве модели экрана с круглым отверстием [Becker 1981, Klyuchnik 2003] рассмотрели экран в форме гиперboloида вращения (рис.1.23).

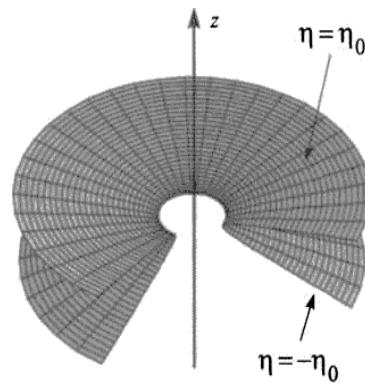


Рис. 1.23. Геометрия экрана в форме однополостного гиперboloида. Верхняя и нижняя поверхности описываются условием  $\eta = \pm\eta_0$  в системе координат сплюсненного сфероида.

Для нахождения плазмонных мод в этой геометрии естественно использовать систему координат  $0 < \xi < \infty, -1 < \eta < 1, 0 < \varphi < 2\pi$  сплюснутого эллипсоида вращения [Смайт1954]. Координаты этой системы выражаются через декартовы координаты соотношениями

$$z = f\xi\eta; x = f\cos\varphi\sqrt{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)}; y = f\sin\varphi\sqrt{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)} \quad (1.24)$$

где  $f$  - фокусное расстояние эллипсоида. Радиус  $a$  отверстия определяется соотношением

$$a = f\sqrt{1 - \eta_0^2} \quad (1.25)$$

где параметр  $\eta = \pm \eta_0$  характеризует гиперболическую поверхность экрана с отверстием. Малые  $\eta_0$  соответствуют тонкому экрану,  $\eta_0 \sim 1$  - соответствует толстому экрану.

В этой системе координат произвольное решение уравнения Лапласа, удовлетворяющее граничным условиям на поверхности гиперboloида, может быть записано в виде суперпозиции

$$\Phi(\xi, \eta, \varphi) = \sum_m \Phi^m(\xi, \eta) \exp(im\varphi)$$

$$\Phi^m(\xi, \eta) = \oint dv A^m(v) \Phi_{\pm}^m(\eta, v) [P_v^m(i\xi) \mp P_v^m(-i\xi)] \quad (1.26)$$

$$\Phi_{\pm}^m(\eta, v) = \begin{cases} [P_v^m(\eta_0) \pm P_v^m(-\eta_0)] P_v^m(\eta), & 1 > \eta > \eta_0, \\ P_v^m(\eta_0) [P_v^m(\eta) \pm P_v^m(-\eta)], & \eta_0 > \eta > -\eta_0, \\ \pm [P_v^m(\eta_0) \pm P_v^m(-\eta_0)] P_v^m(-\eta), & -\eta_0 > \eta > -1, \end{cases}$$

где  $A^m(v)$  - амплитуда плазмонной моды,  $P_v^m(x)$  - присоединенная функция Лежандра (верхний индекс  $m$  для простоты записи далее будет опущен), и интегрирование ведется по контуру в комплексной плоскости  $v$ , который обеспечивает необходимые свойства решения. Удобно взять этот контур в виде  $v = -1,2 + it, 0 < t < \infty$ , где безразмерный параметр  $t$  аналогичен радиальному волновому числу. Знак  $\pm$  соответствует четности потенциала плазмона относительно отражения в плоскости  $xu$ .

Требование непрерывности потенциала и нормальной компоненты электрической индукции приводят к тому, что для каждого  $v$  существует значение диэлектрической проницаемости, при которой в системе имеет место плазмонный резонанс

$$\varepsilon_{plasmon}(\omega) = \frac{P'_{-1/2+it}(\eta_0) [P_{-1/2+it}(\eta_0) \pm P_{-1/2+it}(-\eta_0)]}{P_{-1/2+it}(\eta_0) [P'_{-1/2+it}(\eta_0) \mp P'_{-1/2+it}(-\eta_0)]} \quad (1.27)$$

Этим значениям диэлектрической проницаемости соответствуют моды (1.16).

На рис. 1.24 показаны дисперсионные кривые симметричной и антисимметричной относительно плоскости экрана мод для экрана различной толщины. При построении этих графиков предполагалось, что материал, из которого сделан экран, подчиняется дисперсионному соотношению Друде:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (1.28)$$

Из этих рисунков видно, что при малых значениях  $t$  имеет место щель, в то время как при больших  $t$  значения всех плазмонных частот стремятся к частоте поверхностного плазмона ( $\varepsilon = -1, \omega/\omega_{pl} = \sqrt{2}/2$ ).

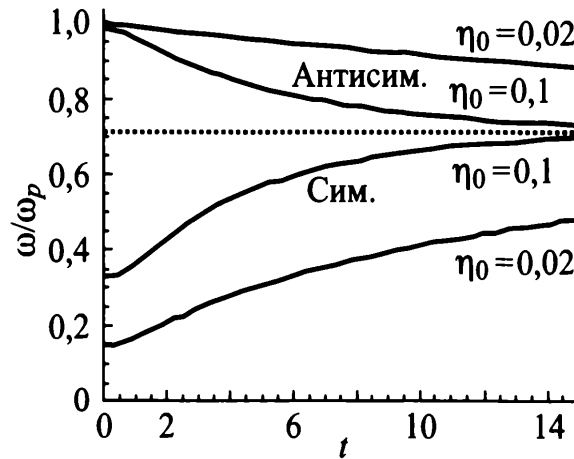


Рис. 1.24. Дисперсионные кривые  $\omega(t)$  симметричной и антисимметричной плазмонных мод с  $t = 0$  при  $\eta_0 = 0,1$  и  $0,02$ .

На рис. 1.25 показана структура потенциала симметричной моды ( $m = 0$ ) (а) и антисимметричной моды ( $m = 1$ ) (б) для  $t = 2$ . Из этих рисунков видно, что электрическое поле (которое перпендикулярно линиям уровня потенциала) симметричного плазмона (а) направлено в основном перпендикулярно к поверхности, в то время как напряженность электрического поля асимметричного плазмона (б) направлена преимущественно вдоль экрана. По-видимому, именно антисимметричные плазмоны будут играть основную роль при прохождении нормально падающего света, в котором напряженность электрического поля параллельна экрану.

Для исследования процесса прохождения света через такое отверстие надо знать значение эффективного дипольного момента плазмонной моды отверстия. В случае теории Бете-Боукампа отверстие можно охарактеризовать эффективным магнитным дипольным моментом (1.21), который пропорционален волновому числу  $k = \omega/c$ . В рамках квазистатического приближения ( $ka \rightarrow 0$ ) магнитный момент Бете-Боукампа (1.21) равен нулю, но для экрана конечной толщины возникает ненулевой электрический дипольный момент, значение которого описывается выражением

$$\mathbf{d} = \int d^2S \sigma(\mathbf{r}(S)) \mathbf{r}(S), \quad (1.29)$$

где  $\sigma_n(\mathbf{r}(S)) = \frac{\varepsilon_n - 1}{4\pi} \frac{\partial \Phi_n}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\eta_0}$  - плотность поверхностных зарядов, а интегрирование ведется по поверхности экрана.

Подставляя в (1.29) выражение (1.26) для потенциала плазмонных мод в области  $-\eta_0 > \eta > \eta_0$  можно найти значение дипольных моментов различных мод. В частности, для нулевой ( $m = 0$ ) симметричной моды получаем

$$|\mathbf{d}| \sim \eta_0 \frac{(t^2 + 1/4)}{|\Gamma(5/4 + it)|^2} (\rho^*)^{3/2} \quad (1.30)$$

Оценка дипольного момента первой ( $m = 1$ ) антисимметричной моды дает аналогичное выражение

$$|\mathbf{d}| \sim \eta_0 \frac{(t^2 + 1/4)}{|\Gamma(5/4 + it)|^2} (\rho^*)^{3/2} \quad (1.31)$$

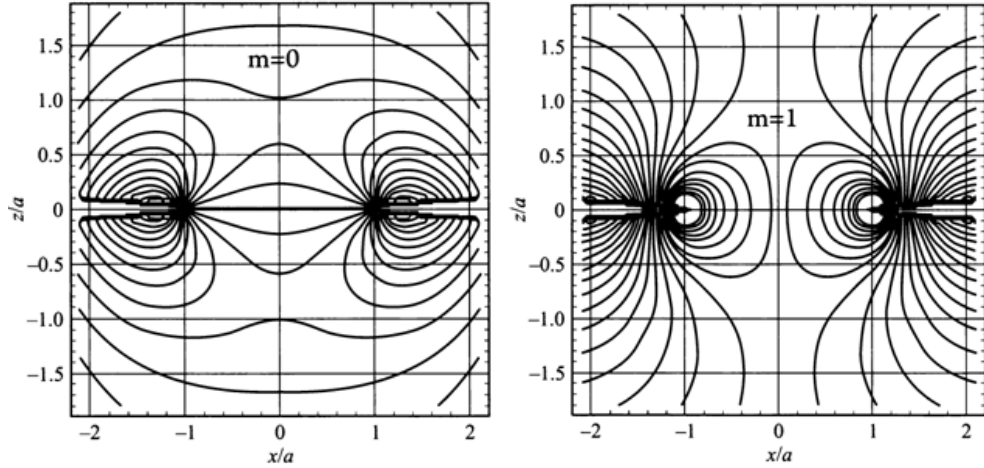


Рис.1.25. Линии уровня потенциала симметричной моды ( $m = 0$ ) (а) и антисимметричной моды ( $m = 1$ ) (б) для  $t = 2$ .

В (1.30), (1.31)  $\rho^* = \lambda/a$  – параметр обрезания в квазиэлектростатической задаче, который возникает из-за слабого убывания потенциалов плазмонов при интегрировании по площади отверстия.

При этом дипольный момент симметричной моды ( $m = 0$ ) направлен перпендикулярно плоскости экрана, а диполь моды с  $m = 1$  параллелен плоскости экрана.

Конечно, квазистатическое решение (1.27) имеет довольно ограниченную область применимости, так как на некотором расстоянии от оси уже необходимо учитывать эффекты, связанные с запаздыванием и с распространяющимися плазмонными модами. Тем не менее, описание распределения полей вблизи отверстия с помощью (1.26) представляется вполне корректным. Более того, расходящиеся в квазистатическом приближении  $\rho^* = \lambda/a \rightarrow \infty$  результаты (1.30), (1.31) свидетельствуют, что дипольный момент является большим и может обеспечить эффективную передачу света от одной стороны поверхности к другой.

Численное моделирование, проведенное в работах [Bonod 2005, Porov 2005] также подтвердило возможность возбуждения такого рода плазмонных резонансов в геометрии, аналогичной геометрии рис.1.23.

*Локализованные поверхностные плазмоны и прохождение света через отверстие*

Как уже отмечалось ранее при обсуждении условий применимости теории Бете-Боукампа, даже для оптически толстой (и непрозрачной) металлической пленки следует учитывать конечную проводимость реального металла, которая приводит к возникновению как локализованных вблизи отверстия, так и распространяющихся вдоль поверхности плазмонов. Как следует из теории, изложенной в предыдущем разделе, не существует резкой границы между этими плазмонами (более сильной локализации соответствует  $t \rightarrow 0$ , более слабой локализации, т. е. поверхностным плазмонам с  $\omega = \omega_{pl}/\sqrt{2}$ , соответствует  $t \rightarrow \infty$ ). В частности, из рис. 1.25 видно, что поверхностный плазмон сосредоточен в области с радиусом  $r > 1,5a$ , где  $a$  — геометрический радиус отверстия.

Возбуждение локализованных плазмонов в нанотверстии в пленке из реального металла может двояко воздействовать на коэффициент пропускания  $T(\lambda)$ . Прежде всего, проникновение полей в металл приводит к эффективному увеличению радиуса отверстия (рис. 1.29). Это в свою очередь приводит к существенному увеличению длины волны отсечки, при которой не существует волноводных мод в отверстии, по сравнению с длиной волны отсечки, рассчитанной по геометрическим параметрам отверстия.

Аналитические и численные исследования показали (рис. 1.25), что существование плазмонов приводит к увеличению длины волны отсечки  $\lambda_{max}$  на 40% [Gordon 2005], что является очень важным при рассмотрении отверстий с диаметром, лишь слегка меньшим длины волны отсечки, рассчитанной по геометрическим параметрам отверстия. Более того, теоретическое изучение проблемы прохождения света через круглое отверстие в металлической пленке с диэлектрической функцией, описываемой законом Друде (1.28), показало, что распространяющиеся моды существуют на частотах ниже плазмонной частоты при любых размерах отверстия [Shin 2005, Webb 2006]. Влияние этих мод на пропускание отверстия до сих пор не подтверждено экспериментально.

Вторым важным следствием плазмонной природы пропускания света через нанотверстия является резонансная зависимость коэффициента пропускания от размеров и геометрии отверстия и длины волны падающего излучения. Увеличение коэффициента пропускания связано со значительным резонансным усилением электрического поля в области плазмонного резонанса.

Только недавно, благодаря успехам нанотехнологий, удалось сформировать одно отверстие в свободно подвешенной металлической пленке, т. е. пленке без какой-либо диэлектрической

подложки, и исследовать плазмонные свойства (рис. 1.26) [Degiron 2004]. Для относительно тонкой, но еще не прозрачной пленки в случае заметного пропускания света отверстием в спектре был обнаружен максимум при ее толщине 200 нм (рис. 1.26 б), который естественно объяснить с помощью локализованного плазмона. Более того, в этих же экспериментах пространственная структура и спектральные особенности такого плазмона были исследованы с помощью возбуждения этого плазмона пучком электронов высокой энергии.

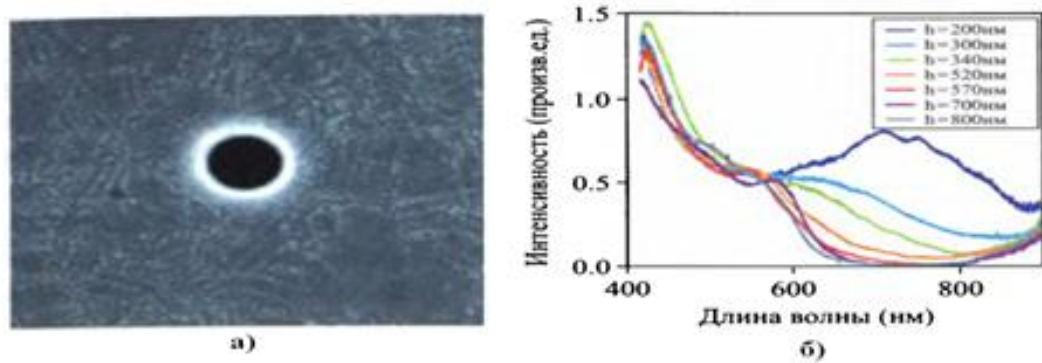


Рис.1.26. Прохождение света через круглое нанотверстие в свободно подвешенной оптически толстой серебряной пленке: а – SEM-изображение одиночного отверстия в серебряной пленке; б – спектры пропускания отверстием диаметром 270 нм при различных толщинах пленки. Максимум коэффициента прохождения на длине волны около 700 нм при толщине пленки 200 нм обусловлен локализованными поверхностными плазмонами [Degiron 2004].

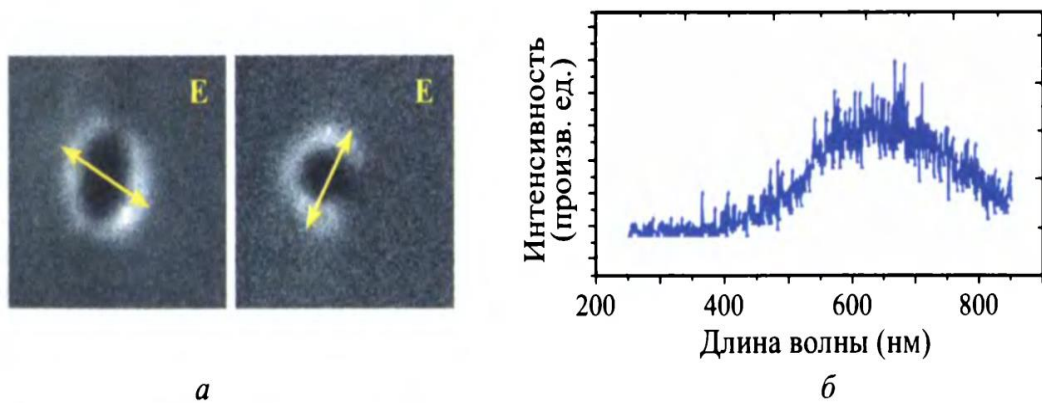


Рис. 1.27. Излучение отверстия при его облучении электронным пучком: а – изображение катодолуминесценции при наблюдении различно поляризованных компонент излучения; б – соответствующий спектр излучения [Degiron 2004].

На рис. 1.26 а показано пространственное распределение оптического излучения в области отверстия, возбужденного электронным пучком при измерениях компонент излучения различной поляризации. Из этого рисунка видно, что всегда максимум излучения находится в тех точках отверстия, где его поверхность перпендикулярна вектору электрического поля. Этот

факт полностью согласуется со структурой плазмонных мод с  $m = 1$ . На рис. 1.27 б показан спектр излучения, изображенного на рис. 1.26 а, который находится в хорошем согласии с зависимостью коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  от длины волны. Это обстоятельство подтверждает плазмонную природу эффекта экстраординарного прохождения света через отверстия.

#### 1.3.4. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ СВЕТА ЧЕРЕЗ РЕШЕТКИ ИЗ НАНООТВЕРСТИЙ

Коэффициент пропускания света через нанотверстие может быть существенно увеличен, если рассматривать не одно, а целый набор периодически расположенных нанотверстий (рис. 1.28). Периодические решетки на поверхности уже рассматривались в качестве способа обеспечения эффективного взаимодействия между светом и поверхностными плазмонами. Точно так же, в периодической решетке нанотверстий могут быть возбуждены поверхностные плазмоны, которые приводят к увеличению поля на поверхности пленки. После туннельного прохождения этого усиленного поля через отверстия происходит обратное преобразование поверхностного плазмона в поля излучения. Как и в случае одного отверстия на гладкой поверхности, прохождение света через решетку регулярно расположенных отверстий происходит путем туннелирования, приводящего к экспоненциальному спадаению коэффициента пропускания с толщиной пленки. Однако, если толщина пленки порядка толщины скин-слоя, взаимодействие между поверхностными плазмонами на передней и задней стороне пленки становится возможным. Особенно эффективным (резонансным) такое взаимодействие становится, если касающиеся с пленкой среды имеют одинаковые диэлектрические свойства.

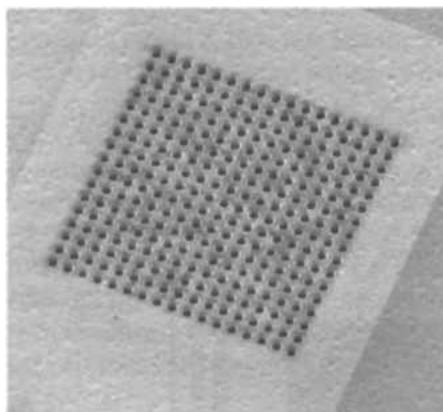


Рис. 1.28. Изображение нанотверстий в золотой пленке на кварцевой подложке, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Толщина пленки 300 нм, диаметр отверстий 200 нм, период квадратной решетки 600 нм [Ebbesen 2001].

Для заданной геометрии решетки только при определенных длинах волн падающего излучения возможно возбуждение поверхностных плазмонных волн, в результате чего спектр

прохождения  $T(\lambda_0)$  имеет хорошо выраженную структуру, в которой пики соответствуют случаю возбуждения поверхностных плазмонов [Климов 2010]. Важно заметить, что на этих резонансных длинах волн коэффициент пропускания (определенный как отношение падающей на отверстие энергии к прошедшей через него) может быть даже больше 1 (рис. 1.29)

$$T = \frac{I_0}{I_n} = \frac{I_n + I_{\text{пл}}}{I_n} = 1 + \frac{I_{\text{пл}}}{I_n} > 1 \quad (1.32)$$

где  $I_n$  – падающий поток,  $I_0$  – прошедший поток,  $I_{\text{пл}}$  – возбуждающий поток поверхностных плазмонов.

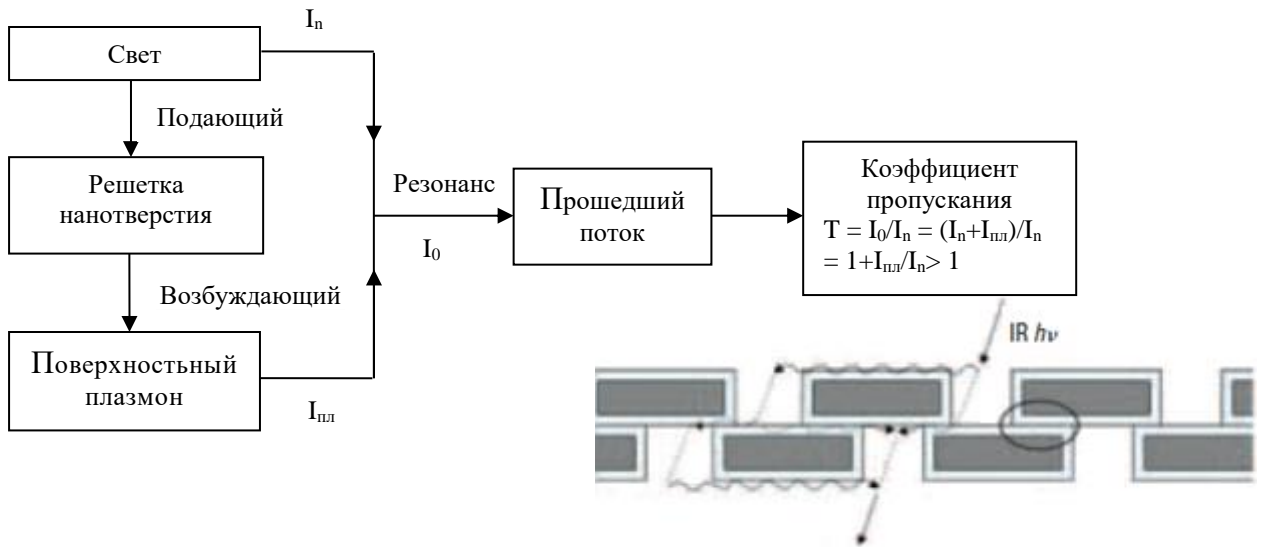


Рис. 1.29. Схема экстраординарного прохождения света через решетки из нанотверстий

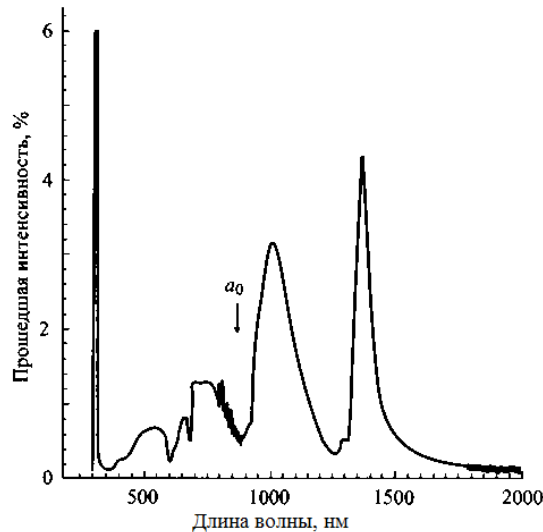


Рис. 1.30. Спектр прохождения нормально падающего света через решетку нанотверстий с диаметром 150 нм и периодом квадратной решетки  $a_0 = 900$  нм. Толщина серебряной пленки 200 нм [Ebbesen 1998].



Это означает, что через одно отверстие проходит света больше, чем на него падает. Конечно, здесь нет никакого парадокса, так как свет проходит через отверстие с помощью поверхностных плазмонов, которые локализованы на всей поверхности пленки и эффективно повышают интенсивность падающего на отверстие света. Если же рассматривать отношение энергии, прошедшей через все отверстия, к энергии, падающей на всю пленку, то конечно, такое отношение будет всегда меньше 1. В силу этого такой эффект естественно назвать экстраординарным прохождением света через решетку круглых нанотверстий [Ebbesen 1998]. В качестве типичного примера на рис. 1.30 показан спектр прохождения света, нормально падающего на серебряную пленку толщиной 200 нм с нанотверстиями диаметром 150 нм, расположенными в квадратной решетке с периодом  $a_0 = 900$  нм.

Помимо острого пика в ультрафиолетовой области, наблюдаемого только для очень тонких пленок, в спектре присутствует целый ряд довольно широких пиков, два из которых расположены на длинах волн, больших, чем период квадратной решетки  $a_0$ . Происхождение этих пиков, а также факт, что коэффициент прохождения через отверстие может быть больше 1 не могут быть, по-видимому, объяснены без привлечения поверхностных плазмонов у процесса прохождения света. С другой стороны, привлечение концепции поверхностных плазмонов позволяет легко объяснить аномально большое пропускание: свет, падающий на непрозрачные области экрана, переносится к отверстию поверхностной волной, после чего он уже может протуннелировать через отверстие.

Следует иметь в виду, что точное экспериментальное определение аномально большого коэффициента пропускания затруднено из-за проблем с нормировками, так как коэффициент пропускания по теории Бете-Боукампа очень чувствителен к радиусу отверстия ( $\sim a^4$ ).

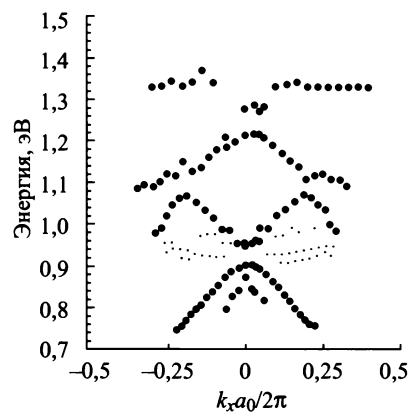


Рис. 1.31. Дисперсионные кривые поверхностных плазмонов вдоль направления (0,1) (вдоль оси  $x$ ), полученные из спектров пропускания при различных углах падения света (жирные точки).

Резонансы при  $k_x = 0$  соответствуют максимумам пропускания на рис. 1.30 [Ebbesen 1998].

Изучение зависимости положения спектральных максимумов от угла падения излучения позволяет выяснить закон дисперсии поверхностных плазмонов, которые принимают участие в процессе прохождения света. Пример экспериментально определенного дисперсионного соотношения приведен на рис. 1.31. На этом рисунке ясно видны приведенные зоны, т. е. участки дисперсионной кривой, смещенные на вектор обратной решетки  $G = 2\pi/a_0$ .

Пересечение дисперсионных кривых на рис. 1.31 с осью  $k_x = 0$  определяет энергии и длины волн, при которых происходит возбуждение поверхностных плазмонов при нормальном падении и таким образом положение пиков на рис. 1.30.

Таким образом, наблюдаемая структура спектра  $T(\lambda)$  может быть объяснена, если предположить, что условие фазового согласования имеет вид

$$\mathbf{k}_{sp} = \mathbf{k} \pm \frac{2\pi i}{a_0} \mathbf{i}_x \pm \frac{2\pi j}{a_0} \mathbf{j}_y \quad (1.33)$$

где  $\mathbf{k}_{sp}$  – продольный волновой вектор поверхностного плазмона,  $\mathbf{k}$  – тангенциальная компонента волнового вектора падающего света,  $\mathbf{i}_x, \mathbf{j}_y$  – единичные векторы в направлении  $x$  и  $y$ , и  $i, j$  – целые числа.

Комбинируя спектр плазмонов для плоской поверхности

$$\mathbf{k}_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (1.34)$$

и (1.33), легко показать, что при нормальном падении максимумы в спектрах пропускания образуются при [Ghaemi 1998].

$$\lambda_{sp}(i, j) = \frac{n_{sp} a_0}{\sqrt{i^2 + j^2}} = a_0 \frac{1}{\sqrt{i^2 + j^2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (1.35)$$

где  $n_{sp} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$  – эффективный индекс преломления для поверхностного плазмона (1.34).

Простое выражение (1.35) часто служит хорошим первым приближением при оценке резонансных условий.

Более точное описание аномального прохождения света через решетку нанотверстий можно сделать с помощью методов численного моделирования [Krishnan 2001]. На рис. 1.32 показаны распределения амплитуды электрического поля в поперечном сечении решетки из круглых отверстий, на которую слева падает плоская волна. На этом рисунке представлены три различных случая. В случае (б) нет резонанса между светом и плазмонами и поэтому

пропускание мало (коэффициент прохождения  $T = 0.005\%$ ), в случае (в) свет резонансно взаимодействует с поверхностными плазмонами на дальней стороне пленки (коэффициент прохождения  $T = 0.5\%$ ), и, наконец, в симметричном случае (г) свет резонансно взаимодействует с поверхностными плазмонами на обеих сторонах пленки (коэффициент прохождения  $T = 20\%$ ). Сравнение рис. 1.32 в с рис. 1.32 б показывает, как взаимодействие света с поверхностным плазмоном приводит к усилению электрического поля на обратной (правой) стороне пленки. Когда диэлектрические свойства сред, с обеих сторон примыкающих к пленке, одинаковы (рис. 1.32 г), поверхностные плазмоны на обеих сторонах находятся в резонансе и происходит существенное усиление интенсивности поля по сравнению с несимметричным случаем (в). В свою очередь, это усиление поля приводит к значительному повышению коэффициента пропускания (до 20%). Следует обратить внимание, что запасенная энергия поля в основном находится на внешних поверхностях пленки, т. е. в поверхностных плазмонах. Таким образом, отверстие можно рассматривать как инвертированный резонатор Фабри-Перо, в котором энергия находится на наружных поверхностях объема отверстия, а взаимодействие между этими поверхностями осуществляется за счет экспоненциально затухающих ближних полей.

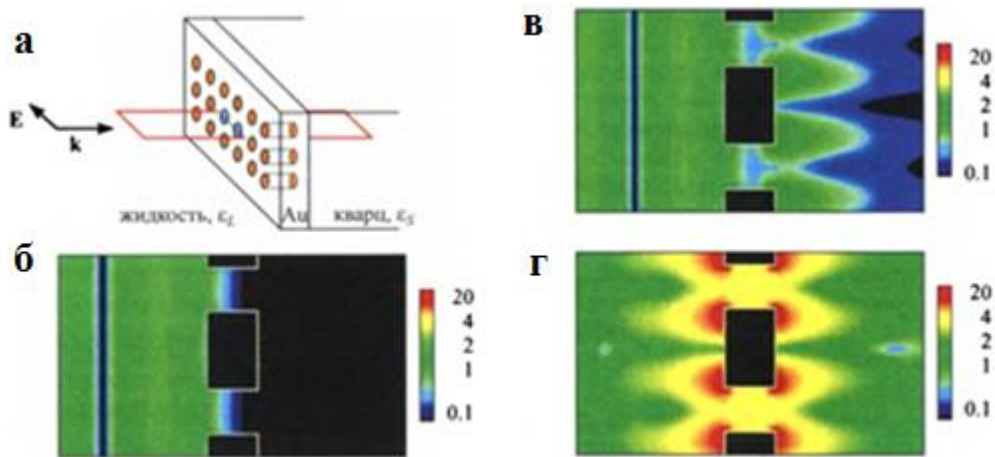


Рис. 1.32. Распределения амплитуды электрического поля в поперечном сечении ( $1.75 \times 1.0$  мкм) решетки нанодоверстий, полученные в результате численного моделирования. Амплитуда нормирована на амплитуду падающего поля. а – геометрия решетки нанодоверстий и падающего излучения. б, в, г – распределение амплитуд электрического поля при различных режимах возбуждения поверхностных плазмонов на решетке: б – нерезонансный асимметричный случай ( $\epsilon_S = 2.31$ ,  $\epsilon_L = 1.0$ ,  $\lambda = 1100$  нм, коэффициент прохождения:  $0.005\%$ ); в – плазмонный резонанс на границе между золотой пленкой и кварцевой подложкой в асимметричном окружении ( $\epsilon_S = 2.31$ ,  $\epsilon_L = 1.0$ ,  $\lambda = 957$  нм, коэффициент прохождения равен  $0.5\%$ ); г – плазмонный резонанс на обеих сторонах пленки при симметричном окружении ( $\epsilon_S = 2.31$ ,  $\epsilon_L = 2.31$ ,  $\lambda = 966$  нм, коэффициент прохождения  $T = 20\%$ ) [Krishnan 2001].

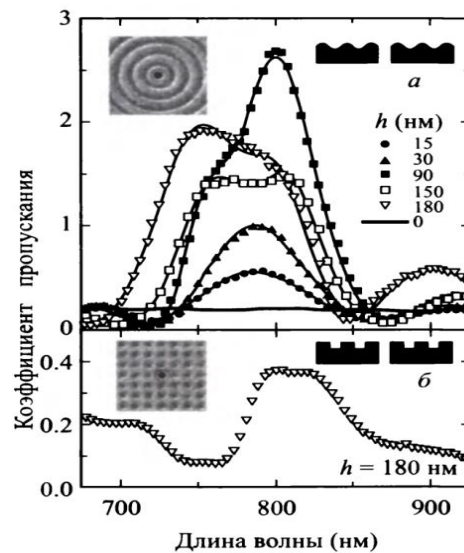


Рис. 1.33. Прохождение через круглое отверстие диаметром 440 нм, окруженное концентрическими кольцами с синусоидальным профилем (а) и квадратной решеткой наноямок высотой  $h$  на пленке Ag/NiAg толщиной 430 нм (б) [Thio 2001].

Так как фазовое согласование между падающим светом и плазмонами критически важно для экстраординарного пропускания, то аналогичный эффект должен встречаться и в других случаях фазового согласования между светом и плазмонами. В частности, аномальное прохождение через одно отверстие может происходить, если это отверстие окружено неоднородностями, которые позволяют осуществить фазовое согласование. Такой эффект был действительно обнаружен в случае одной апертуры, окруженной квадратной решеткой ямок на поверхности непрозрачной металлической пленки [Grupp 1999]. Отдельное отверстие, окруженное концентрическими канавками, также может использоваться для согласования волновых векторов света и поверхностного плазмона. На рис. 1.33 показаны спектры пропускания отверстия, окруженного концентрическими канавками (а) или квадратной решеткой ямок (б). В обоих случаях коэффициент пропускания больше коэффициента пропускания, предсказываемого теорией Бете, а при резонансных условиях коэффициент пропускания становится больше 1. Из рис. 1.33 также видно, что глубина ямок или канавок существенно влияет на коэффициент пропускания, так как от этой величины зависит эффективность взаимодействия света и плазмонов.

Большое число работ было посвящено экспериментальному или численному исследованию влияния толщины пленки [Shou 2005], размера отверстий [Van 2004] или симметрии решетки нанотверстий [Wang 2005] на спектры коэффициента пропускания. Окончательное доказательство роли поверхностных плазмонов в аномальном пропускании света решетками нанотверстий было продемонстрировано с помощью детальных измерений угловых и

поляризационных характеристик прошедшего, отраженного и поглощенного света [Ghaemi 1998, Barnes 2004].

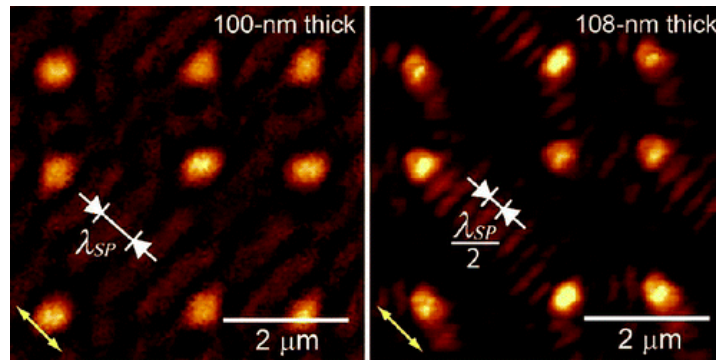


Рис. 1.34. Экспериментальные изображения ближнего поля массивов нанооверстий в золотых пленках с толщиной 100 нм и 108 нм [Gao 2006].

Еще более сложная физическая картина возникает в случае, когда в отверстиях возможно распространение волн, как это например имеет место для основной ТЕМ-моды в одномерной щели, для которой длина волны отсечки равна бесконечности. В этом случае коэффициент пропускания может модулироваться с помощью резонансов этой фундаментальной моды за счет изменения толщины металлической пленки. Такого рода резонансы были действительно экспериментально обнаружены для набора параллельных нанощелей [Porto 1999]. Кроме того, в полной аналогии с обсуждавшимся выше случаем повышения коэффициента пропускания нанотверстий за счет модулирования высоты окружающей поверхности, периодические расположенные вокруг щели и параллельные ей канавки приводят к значительному повышению коэффициента пропускания света одной щелью, причем коэффициент пропускания здесь также может быть больше 1.

Коэффициент пропускания света через металлические массивы нанотверстий может быть существенно увеличен с помощью поверхностных плазмонов [Lomakin 2005, Przybilla 2006, Xiao 2007, Gordon 2008, Arabi 2011]. Ближняя зона оптических изображений непосредственно подтверждает наличие поверхностных плазмонов на металлических массивах нанотверстий с межскважинными расстояниями больше, чем длины волны поверхностного плазмона. Модель простой интерференции обеспечивает интуитивное объяснение двух типов полос длин волн, наблюдаемых в ближней зоне оптических изображений. В дальней зоне спектроскопия показала полосы поверхностного плазмона, который способствовал фактор больше 8 с повышением пропускания (рис. 1.34) [Gao 2006]. Это свидетельствует, что металлические материалы необходимы для повышения светопропускания через массивы нанотверстий.

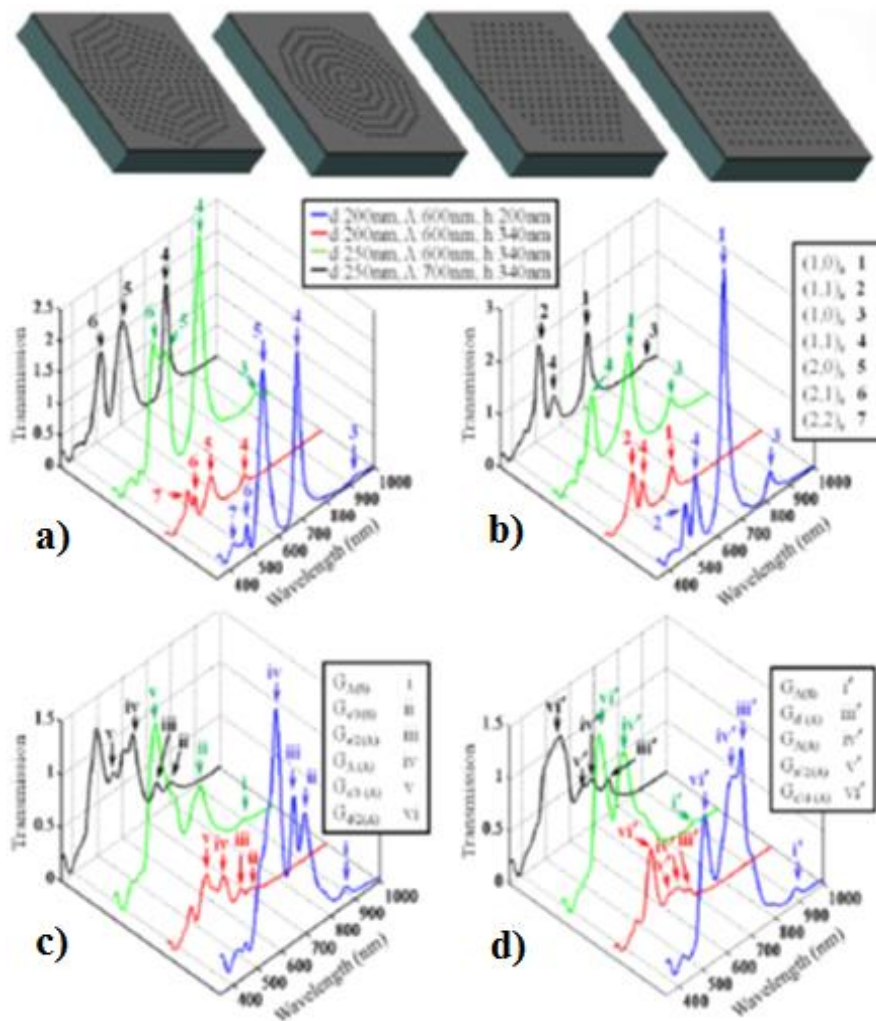


Рис. 1.35. Оптическое пропускание света через а) квадрат ЦПНМ, б) шестиугольный ЦПНМ, с) восьмиугольный ЦПНМ, д) десятиугольный ЦПНМ [Arabi 2011].

Усиленный оптический свет исследован через субволновые центрированные полигональные наноотверстия массивов (ЦПНМ), (CPHA - centered-polygonal hole arrays) в Ag тонкой пленки, нанесенной на кремниевой подложке (рис. 1.35). Ближайшие зоны от отверстия к отверстию усиления света были проанализированы в целях количественной оценки плазмонных поверхностях из Air/Ag интерфейс и Silica/Ag интерфейс [Arabi 2011].

### 1.3.5. УСИЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЯЯНИЯ СВЕТА МАССИВОВ НАНО-И МИКРООТВЕРСТИЙ

Разработка сверхчувствительных биосенсоров на основе взаимодействия искусственных наноструктур с биологическими молекулами является одним из приоритетных направлений развития современных нанобиотехнологий. Значительные усилия направлены на исследования эффектов усиления металлической поверхностью комбинационного рассеяния света (КРС)

(SERS – surface enhanced Raman scattering) [Brolo 2004 a, Hulteen 2006, Yu 2008, Yu 2010, Chursanova 2010, XiKe 2012, Yukhymchuk 2012] инфракрасного поглощения адсорбированных молекул (SEIRA–surface enhanced infrared absorption) [Chang 1982, Aroca 2006, Kneipp 2006, Schlucker 2014, Заярный 2014].

Усиление наноструктурированной металлической поверхностью ИК-поглощения адсорбированных биологических молекул является одним из основных направлений увеличения чувствительности современных оптических биосенсоров. Эффект SEIRA открыто в 1980 году Харштейном и его коллегами. Они заметили, что ИК поглощения молекул можно усилить до  $10 - 10^3$  раз, если молекулы адсорбируются на тонких шершавых или островковых пленках Au или Ag [Hartstein 1980]. Osawa вместе с Икедой 1991 года назвали усиление металлической поверхностью ИК поглощения адсорбированных молекул эффектом SEIRA по аналогии с эффектом SERS [Osawa 1991]. Через то, что фактор усиления в эффекте SEIRA меньший по сравнению с SERS, этот эффект не получил ранее должного внимания. До сих пор продолжается поиск и создание новых SEIRA-усиливающих поверхностей. С одной стороны, существует необходимость создать поверхности, которые бы обеспечивали усиления лишь определенных молекулярных групп, что позволит исследовать структурные особенности макромолекул. Для этого подходят SEIRA-активные поверхности с сильной связью адсорбент-адсорбат, что обеспечат так называемый “молекулярный” механизм усиления. С другой стороны, существует потребность создать универсальные SEIRA-активные поверхности, на которых эффект усиления не зависит от свойств адсорбированных молекул, а связан только с оптическими характеристиками металлических поверхностей. Усиление ИК поглощения молекул, которые находятся вблизи таких поверхностей, обусловлено “электромагнитным” механизмом усиления и не зависит от химической природы адсорбента. Такие поверхности можно использовать для создания универсальных систем детектирования и исследования сверхмалых количеств биологических молекул.

Эти эффекты могут интерпретировать с помощью электромагнитного и молекулярного механизмов усиления. Электромагнитный механизм усиления обусловлен локальным усилением электромагнитного поля вблизи структурных неоднородностей металла благодаря взаимодействию с поверхностными плазмонами. Молекулярный или химический механизм усиления связан с изменением дипольных моментов отдельных колебательных переходов при образовании координационных связей в первом слое адсорбированных молекул. Как и SERS [Fleischmann 1974, Albrecht 1977, Jeanmaire 1977], эффект SEIRA впервые был получен на поверхностях со стохастическими структурными неоднородностями [Hartstein 1980]. На различных поверхностях усиление интенсивности спектральных полос методом SEIRA

варьировалось на уровне 20 – 500 раз [Hartstein 1980, Osawa 1991]. Развитие метода электронно-лучевой литографии позволило получать усиливающие поверхности с наноструктурами заданного размера [Jensen 2000]. Были рассчитаны спектральные и усилительные свойства поверхностей с наноструктурами в форме вибратора наноантенны [Neubrech 2008]. Эксперименты показали, что наноантенна или упорядоченные массивы наноантенн позволяют достичь усиления  $10^4 - 10^5$  для спектральных полос инфракрасного диапазона с частотами, близкими к частоте плазмонного резонанса наноантенны [Neubrech 2008, Adato 2009, Adato 2010, Rusci 2010]. Такое усиление обеспечивает чувствительность аттомольного (10 – 18 моль) диапазона в инфракрасной области спектра [Neubrech 2008]. Однако формирование массива наноантенн возможно только с помощью современной электронно-лучевой литографии, а теплофизические и механические свойства специальных подложек могут затруднить их использование при низких температурах. В литературе отсутствуют данные об исследовании методом SEIRA биомолекул при низких температурах.

Исследованы ИК фурье-спектры поглощения тонких пленок молекул азотистого основания РНК урацила, осажденных на низкотемпературные подложки ( $T = 6\text{K}$ ) с наноструктурами серебра, в спектральном диапазоне  $2700 - 600 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что интенсивность полос поглощения валентных колебаний  $\nu\text{CO}$  (диапазон  $1800 - 1600 \text{ см}^{-1}$ ) тонкослойных пленок урацила возрастает в 3 – 4 раза [Иванов 2016].

Эти исследования важны для проверки существующих теорий эффекта SEIRA, а также для дальнейшего его практического применения в ИК спектроскопии, биологии и медицине.

#### 1.4. ПРИМЕНЕНИЕ НАНООТВЕРСТИЙ

Биочипами являются основная технологическая база, с помощью которой различные биологические процессы могут быть проанализированы мощным миниатюризированным скринингом. Создание биочипов способно произвести революционные изменения во многих областях – как в науке, в жизни и в медицинской диагностике, так и в разработке лекарственных препаратов [Dhiman 2002, Leebeek 2007]. На сегодняшний день биочипы могут быть подразделены на две основные группы. Первая группа называется пассивными биочипами, на которых протекают диффузионно-зависимые биоаналитические реакции. Примерами пассивных чипов могут служить микромассивы из ДНК, белков и прикрепленных к биомолекулам частиц. Вторая группа называется активными биочипами, в которых микроэлектроды или каналы способствуют протеканию биоаналитических реакций. Примером активных биочипов являются, в частности, биоэлектронные чипы для полевой гибридизации ДНК постоянным током и микрофлюидные капиллярные электрофоретические чипы, в которых постоянный ток



используется для разделения и идентификации следовых количеств биологических веществ [Эберле 2002].

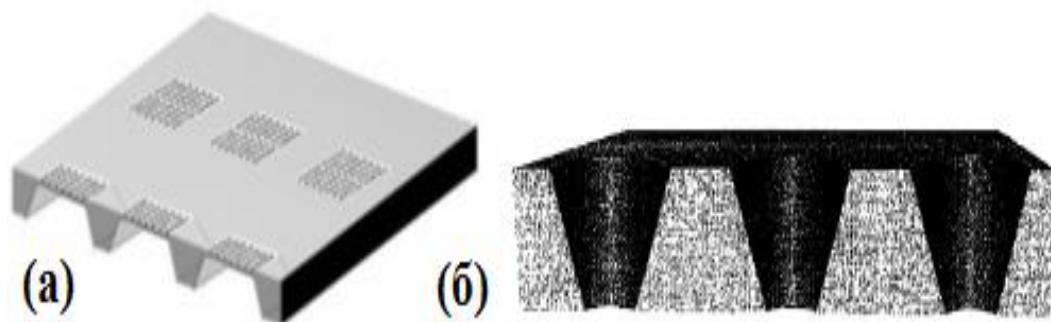


Рис. 1.38. а) Наномассивы в кремниевом чипе размером 12 мм x 12 мм (9 мембранных массивов размером 1 мм x 1 мм); толщина мембраны 1.5 – 2.5 мкм, в каждом массиве находится 200 x 200 или 400 x 400 отверстий; б) Примерная форма отверстий, вытравленных в кремниевой пластине [Эберле 2002].

На современном этапе методы нанотехнологий и методы биомедицинского анализ комбинируются друг с другом для развития молекулярной генетики. Двумерный набор наноисточников света позволяет исследовать биологические образцы с высоким разрешением. Световые источники представляют собой массив отверстий диаметрами менее 200 нм, напыленных на тонкой кремниевой пленке. Массивы, содержащие 200 x 200 или 400 x 400 отверстий, обучаются с помощью излучения сканирующего лазерного микроскопа (СЛМ) [Эберле 2002]. Они были получены в результате ряда последовательных литографических процедур и травлений с использованием в качестве первичного материала SO1 кремниевых пластин толщиной 630 мкм. Затем пластины подвергались воздействию с обратной стороны, в результате которого их толщина уменьшалась до 2 мкм (рис. 1.38 а). Отверстия имели коническую форму (рис. 1.37 б), их входной диаметр превышал 500 нм (500 – 2000 нм). Для увеличения отношения сигнал/шум при прохождении света через отверстия на образец наносилась тонкая пленка 40 нм из Al или Ti. Таким образом, минимальная выходная апертура оказывалась равной 190 нм.

Для последующего уменьшения выходного диаметра отверстий на образец наносился тонкий слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Для увеличения оптического поглощения между отверстиями массива дополнительно покрывались металлической пленкой толщиной 80 нм. Минимальные апертуры отверстий были равны 60 нм. При таких отверстиях пропускание света в дальнюю зону отсутствовало. Пропускание в дальнюю зону (без взаимодействия с образцом) наблюдалось только при диаметрах отверстий, составляющих ~ 160 нм.

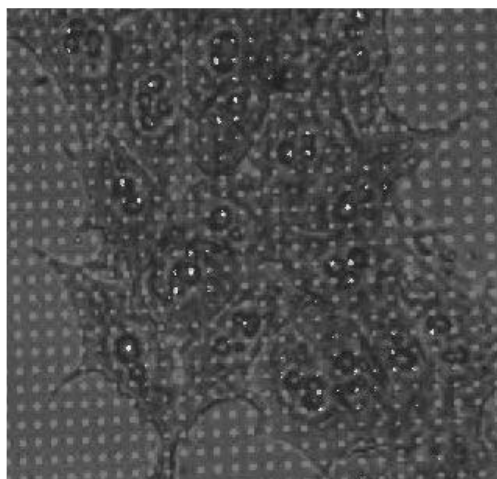


Рис. 1.39. Изображение выращенных на наномассиве фибробластов, полученное с помощью конфокального СЛМ и представляющее собой наложение картин флуоресценции (белые пятна) и прошедшего света (серые пятна); размер изображения 112 мкм x 112 мкм, клетки окрашены бромистым этидием [Эберле 2002].

Возбуждаемые лазерным излучением массивы nanoисточников света были протестированы на примере исследования биомолекул и клеток с использованием диаметров отверстий вплоть до 280 нм. Полученные массивы с более чем  $1.6 \times 10^5$  отверстий имеют примерно одинаковые диаметры отверстий и расстояния между ними. Минимальный диаметр составлял 60 нм, а пропускание света в область дальнего поля наблюдалось при диаметрах, превышающих 160 нм. Основное преимущество при использовании двумерного массива nanoотверстий состоит в том, что область возбуждающего лазерного пучка и исследуемый образец пространственно разделены. Это означает, что возбуждается и дает сигнал флуоресценции только та часть образца, которая находится в области ближнего поля по отношению к освещаемой лазером nanoапертуре. Поскольку расстояние между отверстиями больше диаметра лазерного луча, это обеспечивает одновременное возбуждение лишь одного отверстия, что приводит к значительному увеличению отношения сигнал/шум в связи с очень низким уровнем фонового сигнала. Возбуждаемые лазерным излучением массивы представляют собой многообещающий инструментарий для создания биосенсоров, работающих в области ближнего поля, однако для этого должны быть проведены спектроскопические исследования.

На приготовленных выше описанным способом подложках были выращены фибробласты. Богатые рибонуклеиновые кислоты (РНК) участки ядер фибробластов (ядрышки) селективно детектировались, будучи помеченными красителями нуклеиновой кислоты. На рис. 1.39 показано наложение изображений флуоресцентного и прошедшего света, причем сигнал флуоресценции в основном был обусловлен флуоресценцией ядрышек.

Фрагменты ДНК размером от 200 нм до 9300 нм регистрировались после окрашивания бромистым этидием (рис. 1.40). Сигнал флуоресценции заметен там, где отсутствует сигнал прошедшего света, и наоборот. Это свидетельствует о реализации условий ближнего поля, поскольку в традиционной оптической микроскопии ближнего поля одиночные фрагменты ДНК на картине поглощения не видны.

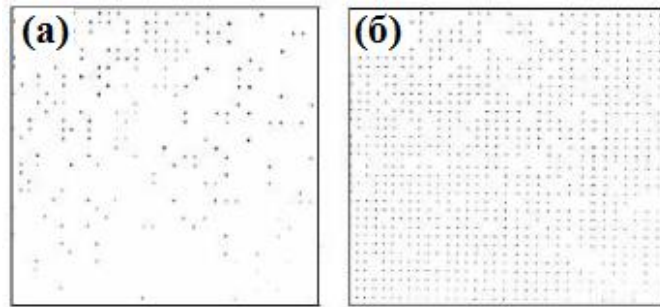


Рис. 1.40. Полученные с помощью СЛМ картины флуоресценции фрагментов ДНК, окрашенных бромистым этидием (а), и распределение света, прошедшего через образец (б). Изображение контрастно инвертированы, размер изображений 96 мкм x 96 мкм [Эберле 2002].

Упорядоченные наноапертуры совместно с молекулами исследуемых веществ могут быть рассмотрены с помощью известного метода, используемого в атомной силовой микроскопии (АСМ). В работах [Piner 1999, Lee 2002] этот метод описан в задаче выделения высокоупорядоченных молекул образцов с нанометровой точностью. С помощью техники осаждения, применяемой в АСМ, могут быть созданы биочипы с переменным наноразрешением.

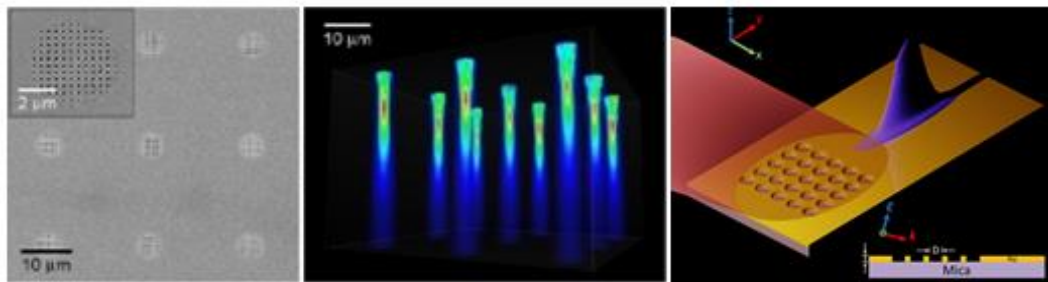


Рис. 1.42. Внешний вид нового типа линз, фокусирующих свет широкого спектрального диапазона [Yu Gong 2014].

С целью развития и интерпретации полученных результатов может использоваться работа [Palanker 1991], посвященная сканирующей статистической микроскопии. Накопление, обработка, многосторонний и быстрый анализ сигнала могут быть проведены с использованием СЛМ в качестве источника возбуждения. В дальнейшем для получения четко выраженной регулярной структуры предлагаемый метод должен быть объединен с описанной процедурой

обработки, используемой в АСМ. При этом станет возможным производство разнообразных биочипов с разрешением, характерным для ближнего поля, и быстрым накоплением данных.

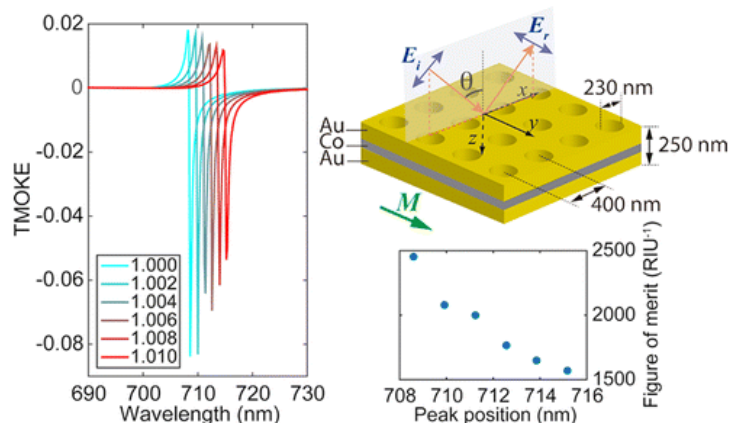


Рис. 1.43. Плазмонный сенсор с диаметром 230 нм и периодом 400 нм на Au–Co–Au пленке толщиной 250 нм.

Новый тип дифракционной линзы создан с помощью двумерного массива круглых отверстий, имеющих размеры порядка нескольких нанометров, которые не имеют ограничений, традиционно связываемых как с обычными линзами, так и с плазмонными структурами (рис. 1.42) [Yu Gong 2014]. Новая линза может фокусировать свет любого цвета видимого диапазона, более того, работает даже для достаточно широких спектральных полос площади. В отличие от традиционных линз, новый тип не требует инженерии, основанной на свойствах волнового фронта для фокусировки. За счет сложных явлений, происходящих на поверхности, линза с одними и теми же отверстиями может подойти для разных длин волн. Это означает, что один и тот же образец может фокусировать излучение достаточно широкого спектрального диапазона с длиной волны от 500 нм до 780 нм. Это достаточно необычно для дифракционной линзы и вдвойне интересное от того, что «рабочая» область лежит в видимом для человеческого глаза диапазоне. Подобные линзы могут быть легко масштабированы на достаточно большую площадь. Это может обеспечить высокую пропускную способность. В процессе фокусировки с помощью нового типа линз участвуют параллельно два явления, как дифракция, так и плазмонные эффекты. Разработанный тип линз может использоваться для самых разнообразных применений, начиная с интегрированных оптических цепей, фиксации света широкого спектра, много канальных оптических коммуникаций и многого другого. Одна из основных областей, где новые линзы могут быть полезны «в быту» – это многоцветное стерео-изображение.

С успехом ППР биосенсорно-инструментов различными типами ППР сенсоров были продемонстрированы на применении сенсоров [Ataka 2007, Homola 2008, Caballero 2016] (рис. 1.43). Особый интерес представляют ППР сенсоры на основе периодических массивов

наноотверстий в металлических пленках, которые обладают экстраординарное оптическое прохождение эффекта на конкретных резонансных длинах волн [Ebbesen1998]. Биосенсоры с наноотверстиями показали ряд уникальных возможностей, которые не могут быть решены с существующими инструментами [Im 2009, Im 2010 a]. Несмотря на уникальные преимущества и дорого изготовление биосенсоров с наноотверстиями, но они распространяют широко. Таким образом, разработка новых методов с высоким пропускаянием изготовления очень желательно.

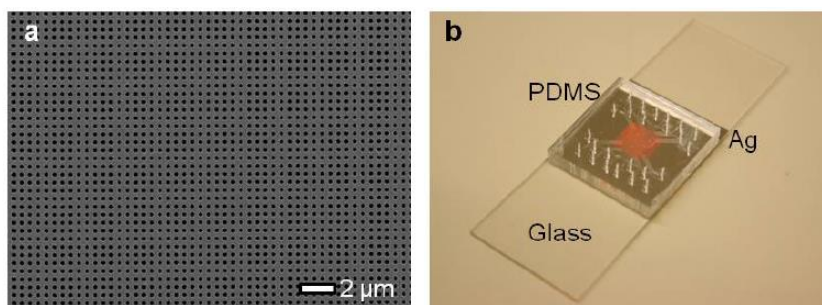


Рис. 1.44. (а) СЭМ – изображение Ag массива наноотверстий с размером 180 нм и периодом 500 нм. (б) Фотография PDMS микрожидкостного чипа на шаблон массива наноотверстий чипа. Площадь 26.5 мм × 26.5 мм Ag пленки с толщиной 100 нм с массивом наноотверстий с размером 8 мм × 8 мм находится в центре стандартного предметного стекла [Im 2011].

Новый метод может изготовить большой площади наноотверстий с помощью шаблона из кремния. Рисунок 1.44 б показывает чип PDMS с 12 каналами, которые прикреплены на покрытии диоксида кремния массива наноотверстий. Это также позволяет использовать хорошо зарекомендовавшую химию поверхности, которая приложит биомолекул или создает липидные мембраны [Im 2010 б].

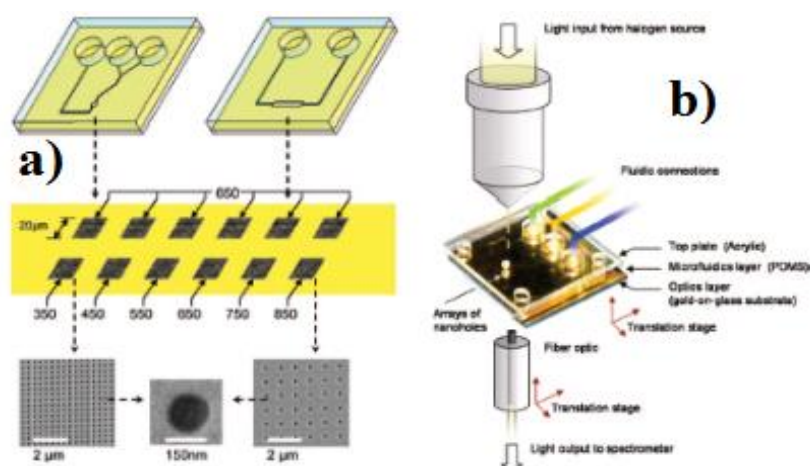


Рис. 1.45. а) Схемы и СЭМ-изображения микрофлюидальных чипов совстроенных золотых массивов наноотверстий на стеклянной подложке. б) Экспериментальная схема формирования массива наноотверстий [Gordon 2008].

Усиление экстраординарного пропускания света является следствием возбуждения поверхностного плазмона, следовательно, резонансы должны реагировать на адсорбции органических молекул [Markus 2014, Maxime 2016]. В работе Gordon (2008) исследовали этот эффект и осуществлена интеграция массивов нанотверстий как чувствительные элементы микрожидкой архитектуры. Эти устройства могут быть применены в биохимических тестах средства (рис. 1.45). Массивы нанотверстий имеют небольшой чувствительный следы работают при нормальном режиме пропускания, которые делают их более пригодные для миниатюризации. Этот новый подход для сенсора SPR более совместим с концепцией лаборатории на чипе и дает возможность анализа с высокой способностью пропускания от одной микросхемы сенсора [Gordon 2008].

Группа исследователей из США предложила методику создания больших по площади массивов периодических нанотверстий в металлических пленках на основе испарения металла при помощи шаблона из кремния, допускающего повторное применение [Im 2011]. Хотя техника и не была новой, ранее никто не пробовал с ее помощью производить большие по площади образцы. Своей работой американские ученые доказали, что это возможно. В качестве результата они представили металлический массив нанотверстий длиной порядка 1 см (рис. 1.6). При этом нанотверстия формировались в оптически-толстой (более 100 нм толщиной) металлической пленке. Кроме этого, исследователи показали, что разработанная ими структура может использоваться для биологических плазмонных датчиков, т.к. использованное ими серебро является биологически совместимым.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### 2.1. ЛАЗЕРНАЯ СИСТЕМА

В экспериментах формирования нано- и микроотверстий в металлических тонких пленках использовался волоконный фемтосекундный лазер на ионах Yb<sup>+</sup> (Satsuma, Amplitude Systemes) (рис. 2.1). Излучение основной гармоники лазера УКИ на длине волны 1030 нм с длительностью около 320 фс и максимальной энергией до 10 мкДж на частоте следования 0.5 МГц удваивалось по частоте в кристалле ВВО с выходом УКИ второй гармоники на длине волны 515 нм с длительностью на полувывсоте около 220 фс и максимальной энергией в импульсе до 4 мкДж. Пространственное распределение на выходе лазера соответствовало ТЕМ<sub>00</sub>-моду.



Рис. 2.1. Фемтосекундный лазер установка на ионах Yb<sup>+</sup> Satsuma, Amplitude Systemes.

Лазерная схема и внешний вид схемы для формирования нано- и микроотверстий в металлических тонких пленках показаны на рис. 2.2. При помощи полупрозрачного зеркала (ПЗ) часть излучения направлялась в пироэлектрический измеритель для контроля стабильности выходной мощности лазера энергии. Отражательный ослабитель (ОО) был необходим для последующего изменения энергии лазерных импульсов. Далее излучение направлялось в окуляр микроскопа, где лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив микроскопа с значением числовой апертуры  $NA = 0.25$  в пятно радиусом  $R_{1/e} \approx 2.0$  мкм по интенсивности. В процессе лазерной обработки образцы размещались на трехкоординатной моторизированной трансляционной платформе (Standa) с шаговыми двигателями, управляемой при помощи компьютера, с минимальным шагом перемещения 150 нм и способной двигаться со скоростью в диапазоне от 1.25 мкм/с до 6250 мкм/с. Визуализация во время эксперимента производилась с помощью цифровой окулярной видеокамеры (ВК). Для более подробного рассмотрения образца во время эксперимента использовалась внешняя лампа подсветки из микроскопа. Схема была собрана и установлена на оптическом столе с пневматической системой вибрационной изоляции.

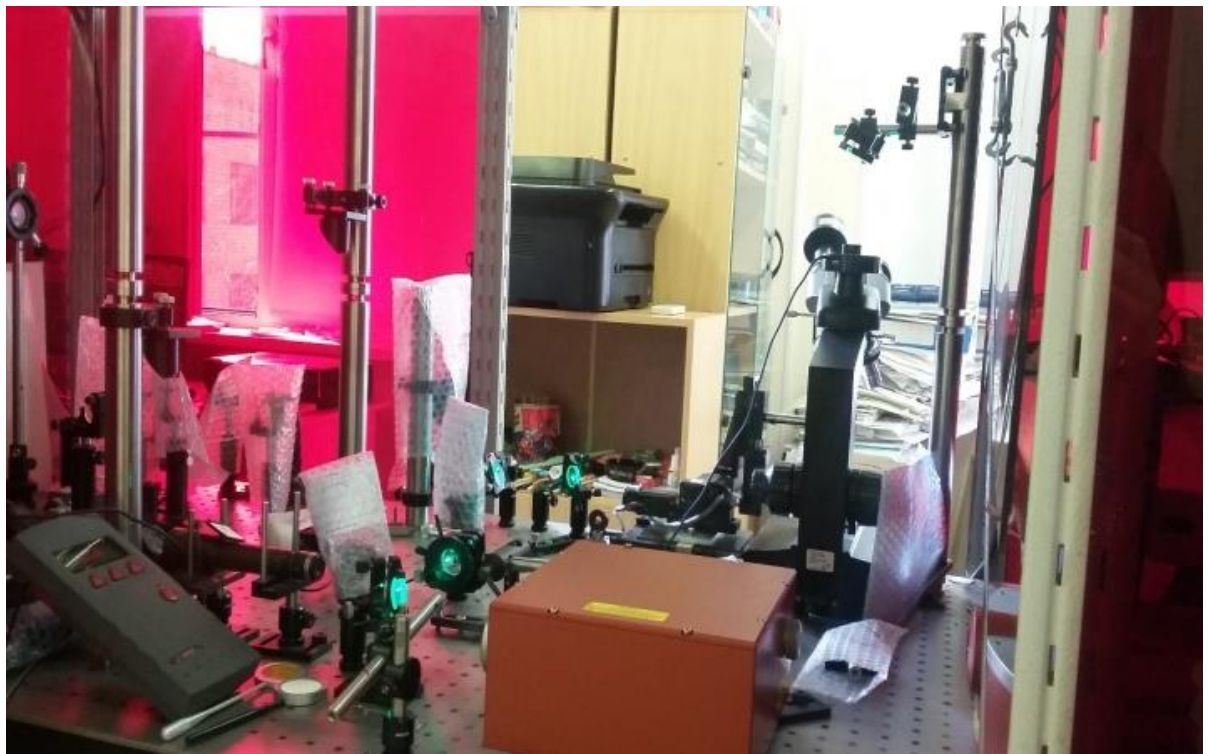
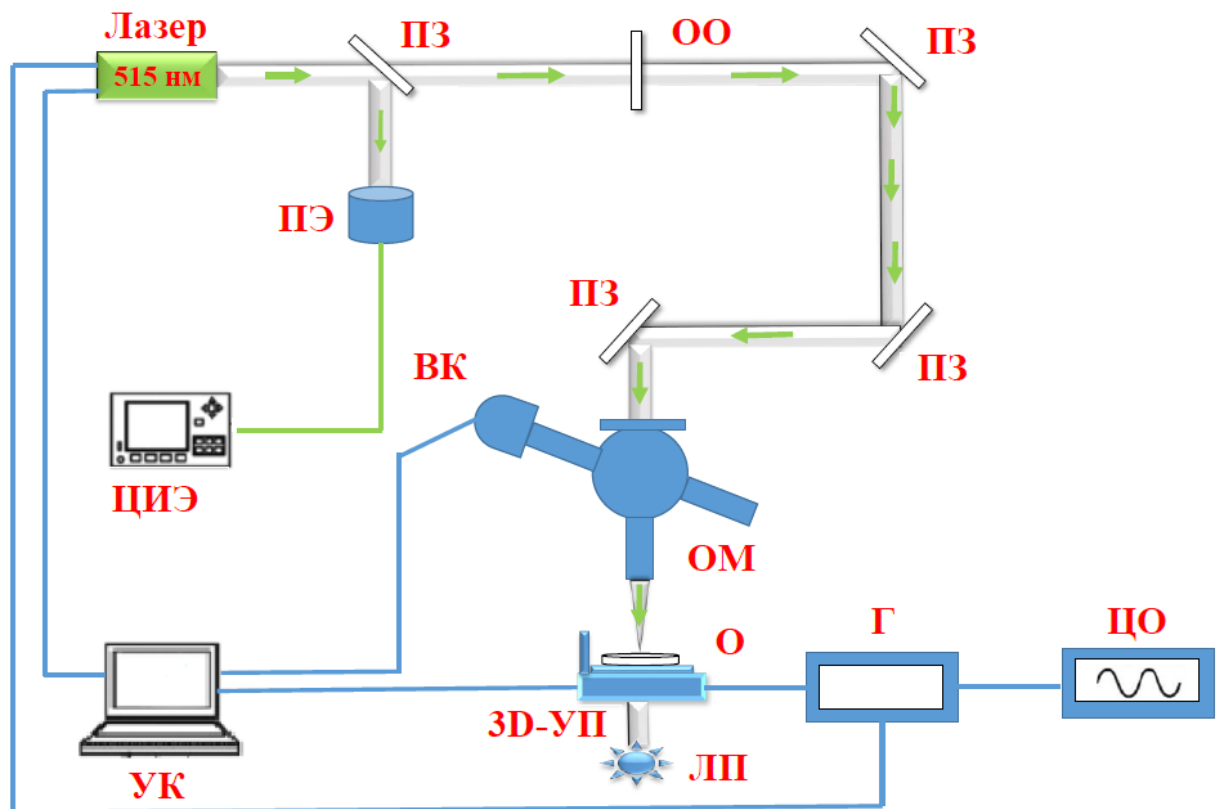


Рис. 2.2. Лазерная схема и внешний вид для формирования нано- и микроотверстий в металлических тонких пленках. ПЗ – полупрозрачное зеркало; ОО – отражательный ослабитель; ПЭ – пирозлектрический измеритель энергии; ЦИЭ – цифровой измеритель энергии; УК – управляющий компьютер; ВК – видеокамера; ОМ – объектив микроскопа; О – образец; 3D-УП – моторизированная трехмерно-подвижная управляемая подставка; ЛП – лампа подсветки; Г – генератор; ЦО – цифровой осциллограф.



## 2.2. МАТЕРИАЛЫ

В качестве образца использовались металлические тонкие пленки: пленка сплава золота с палладием Au/Pd (80/20%) толщиной 50 и 60 нм, пленки серебра Ag толщиной 30, 50, 100 и 150 нм, напыленные в атмосфере аргона на поверхности подложки CaF<sub>2</sub> путем магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies), пленка алюминия Al толщиной 50 нм, напыленная на поверхности подложки CaF<sub>2</sub> с помощью метода элетронно-лучевого напыления, пленка меди Cu толщиной 50 нм на поверхности подложки CaF<sub>2</sub> путем вакуумно-диффузного напыления. На все подготовленные решетки микроотверстий накапываем спиртового раствора (разведение ~ 1:10<sup>9</sup>) наносился монослой модельного вещества – красителя родамин 6Ж и бактерий золотистого стафилококка для исследования усиления наноструктурированной металлической поверхностью их ИК поглощения.

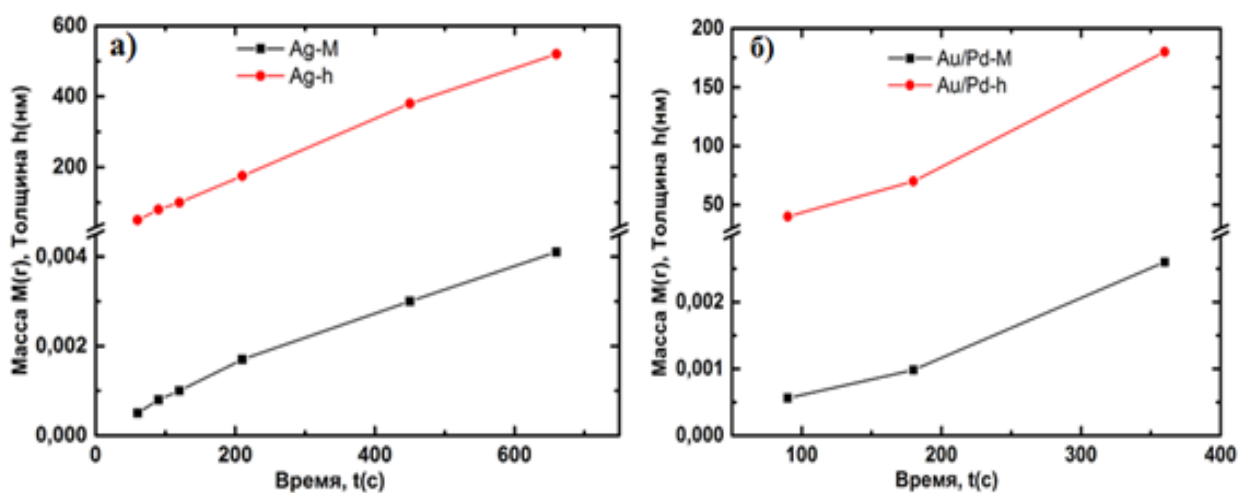


Рис. 2.3. Зависимость массы и толщины серебряной пленки (а) и пленки сплава золота с палладием (б) от времени напыления

Метод магнетронного распыления на примере установки SC7620 Quorum Technologies используется для напыления пленок Au/Pd и Ag на CaF<sub>2</sub> подложке в среде аргона, в данной работе. Масса и толщина серебряной пленки и пленки сплава золота с палладием линейно зависит от времени напыления (см. рис 2.3 и табл. 1)

Варьируя содержание реактивного газа и скорость напыления, удается получать пленки разной толщины, химического и фазового состава. Толщина покрытия с помощью SC7620 Quorum Technologies может быть вычислена по формуле:  $d = KIVt$ , где  $d$  – толщина покрытия в ангстремах,  $K$  – экспериментальный коэффициент, зависящий от используемых металлов и газов (например для золота с аргоном  $K = 0.17$ , с воздухом  $K = 0.07$ ),  $I$  – ток (мА),  $V$  – напряжение (кВ),  $t$  – время напыления (с).

Таблица 1. Зависимость массы и толщины серебряной пленки и пленки сплава золота с палладием от времени напыления

Ag			Au/Pd		
Время (с)	Масса (г)	Толщина (нм)	Время (с)	Масса (г)	Толщина (нм)
60	5E-4	50	90	5.62E-4	40
90	8E-4	80	180	9.82E-4	70
120	1E-3	100	360	0.0026	180
210	0.0017	175			
450	0.003	380			
660	0.0041	520			

В данной работе метод электронно-лучевого напыления используется для получения тонких пленок Cu, Al толщиной 50 нм на CaF<sub>2</sub> подложке с помощью установки Oxford Instruments Plasma LabSystem 100 в МФТИ.

Выбор материалов обусловлен их важностью для технологий, так как золото, серебро, алюминий, медь – основные материалы микроэлектроники, как конструкционные материалы используются в медицине, оптике, науке и технике. Фторид кальция CaF<sub>2</sub> – широко распространенный материал для УФ- и ИК-спектроскопии в диапазоне длин волн от 0.15 до 9 мкм, а также для лазерных приложений. Кристалл оптически изотропен, негигроскопичен и нерастворим в воде, а также устойчив к большинству кислот и щелочей, поэтому полированные поверхности практически не деградируют при обычных атмосферных условиях. Низкий показатель преломления фторида кальция позволяет использовать его без просветляющего покрытия для нелазерных приложений.

### 2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Визуализация рельефа поверхности и решетки осуществлялась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F с увеличением до 200000х, а также оптического металлографического микроскопа Альтами-6 с приборным увеличением до 2000х. Химические свойства поверхности с наномасштабным пространственным разрешением изучались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) при помощи дополнительного детектора (Oxford Instr.), встроенного в СЭМ. Инфракрасные спектры пропускающей способности измерялись в диапазоне 2 – 10 мкм с помощью ИК фурье-спектрометра Vertex 70v (Bruker) в условиях вакуумирования измерительной ячейки. Полученные спектры анализировались при помощи программ OriginPro 9.1.

### ГЛАВА 3. ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ

Структуры субмикронного размера – наноотверстия [Koch 2005, Koch 2005 б, Kuznetsov 2008], полые нанопузыри [Nakata 2003, Nakata 2007], острые нанопички или наноструи [Moening 2009, Moening 2010], сферические наночастицы [Willis 2005, Banks 2006, Kuznetsov 2009], сформированные на поверхности металлических пленок под действием остросфокусированного лазерного излучения, вызывают большой интерес.

Среди лазерных методов формирования наноструктур на поверхности металлов широкое распространение получила техника прямой лазерной записи с использованием единичных или периодических ультракоротких (фемтосекундных) остросфокусированных лазерных импульсов [Pronko 1995, Koch 2005, Kuznetsov 2008]. Во многом это связано с универсальностью, бесконтактной природой воздействия, а также с возможностью применения данной техники в сочетании с нелазерными методами структурирования поверхности. Тем не менее даже в простейшем случае – для металлических пленок – механизм формирования наноструктур на их поверхности под воздействием остросфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов еще не до конца изучены.

Следует отметить, что формирование наноразмерных структур на тонких пленках требует, как правило, использования специальных методов коррекции профиля фокального пятна [Willis 2005, Moening 2009] для достижения в нем требуемого наномасштабного латерального и осевого распределений полей. В работе [Kulchin 2013] было показано, что данного распределения поля можно добиться посредством использования безапертурного диэлектрического волоконного зонда (БДЗ), выполненного в виде сужающегося волоконного световода с плоским наноразмерным наконечником. Это позволило достичь контролируемого формирования суб-100 нм сквозных отверстий в пленке сплава Au/Pd [Kulchin 2013] с использованием многомодового наносекундного лазера.

В данной работе представляются результаты исследований режимов формирования субмикро- и микромасштабных отверстий в разных тонких пленках различной толщины под действием одиночных жестко сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона. Зависимость размеров отверстий от энергии импульсов и топология модификации пленок в области отверстий изучены с помощью электронной и оптической микроскопии.

#### 3.1. ТИПЫ НАНО- И МИКРОСТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ТОНКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

В настоящей работе сообщаются результаты сравнительного электронно-микроскопического исследования порогов появления, размеров и кристаллической структуры микроконусов, формирующихся на поверхности серебряных пленок варьируемой толщины при их одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции.

В качестве образцов использовались свежие пленки серебра толщиной  $h \approx 50, 100$  и  $380$  нм, полученные из слитка серебра (99.99%, Сбербанк РФ). Химический анализ пленок методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции показал содержание серебра на уровне 99%.

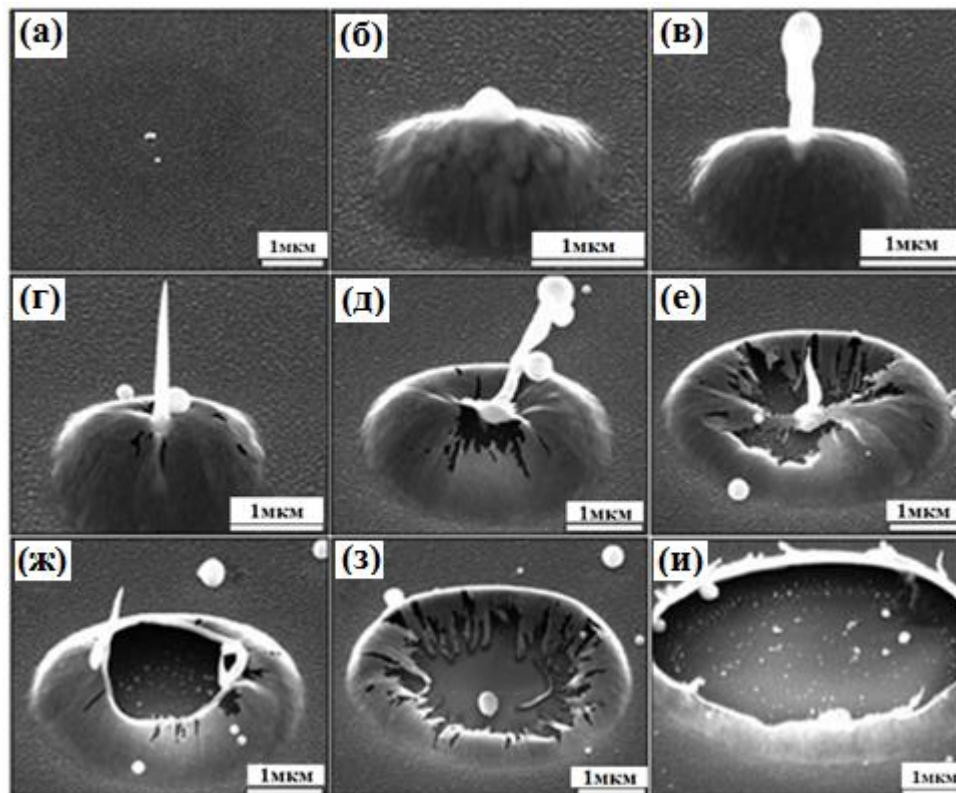


Рис. 3.1. СЭМ-изображения под углом обзора  $\approx 45^\circ$  поверхности серебряной пленки толщиной  $\approx 100$  нм, облученной единичными фемтосекундными импульсами с падающей плотностью энергии  $F \approx 0.2$  (а),  $0.4$  (б),  $0.47$  (в),  $0.50$  (г),  $0.53$  (д),  $0.57$  (е),  $0.61$  (ж),  $0.75$  (з) и  $1.0$  (и) Дж/см<sup>2</sup>.

Одноимпульсное лазерное воздействие на поверхность тонкой серебряной пленки толщиной  $h \approx 100$  нм при небольшой пиковой плотности энергии в центре фокального пятна  $F \approx 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к появлению небольшого микроконуса с маленьким зародышем nanoострия на вершине (см. рис. 3.1 б), тогда как при меньшей плотности энергии происходит отжиг или даже перекристаллизация нанозернистой структуры пленки (см. рис. 3.1 а). По мере роста плотности энергии в диапазоне до  $1$  Дж/см<sup>2</sup> микроконус медленно увеличивается в размерах (см. рис. 3.1 б–и). При превышении плотности энергии  $\approx 0.43$  Дж/см<sup>2</sup> на вершине микроконуса быстро с периодическим выбросом нанок капель расплава развивается nanoострие (см. рис. 3.1 в–е),

которое далее, при плотности энергии более  $0.6 \text{ Дж/см}^2$  переходит в сквозное отверстие округлой формы (см. рис. 3.1 ж–и).

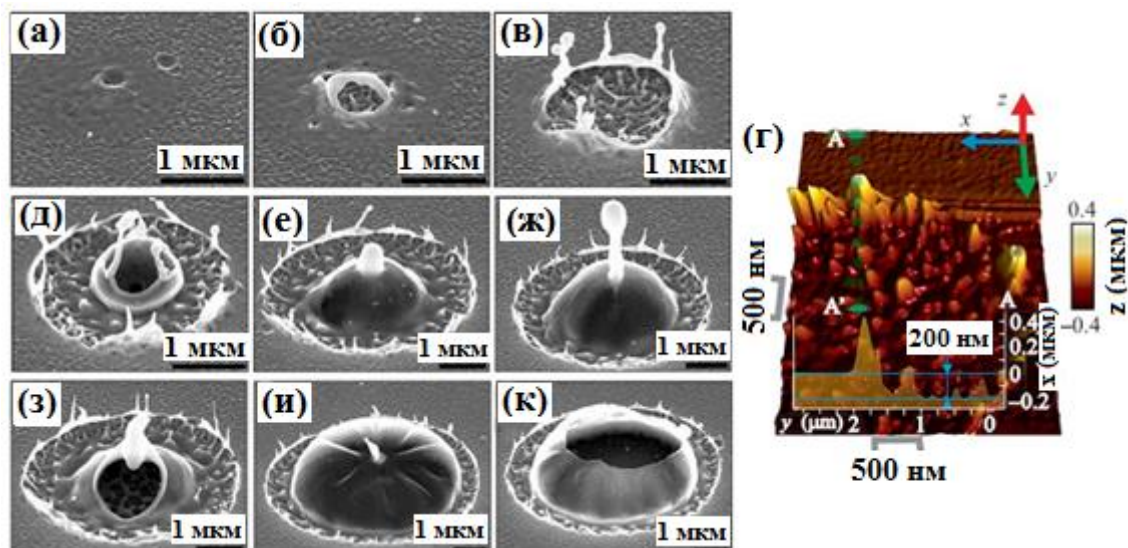


Рис. 3.2. (Цветной онлайн) СЭМ-снимки (угол съёмки  $\approx 45^\circ$ ) поверхности серебряной пленки толщиной  $h \approx 380 \text{ нм}$ , модифицированной при  $F \approx 0.76$  (а),  $0.8$  (б),  $0.9$  (в),  $1.0$  (д),  $1.3$  (е),  $1.5$  (ж),  $1.8$  (з),  $4$  (и, к)  $\text{Дж/см}^2$ . (г) – АСМ-снимок края кратера на панели с топографическим сечением на вставке, указывающим среднюю разницу высот между уровнями металлической пленки и кратера в  $200 \text{ нм}$ .

Более толстые пленки, с  $h \approx 380 \text{ нм}$ , по мере увеличения  $F$  демонстрируют несколько иную эволюцию микроструктур (см. рис. 3.2). В первую очередь, при минимальной пиковой плотности энергии более  $0.7 \text{ Дж/см}^2$  на поверхности в области оплавления и рекристаллизации из-за при поверхностного наномасштабного кипения появляются наноямки (см. рис. 3.2 а), которые при больших значениях  $F > 0.8 \text{ Дж/см}^2$  сопровождают по периферии формирование откольного кратера (см. рис. 3.2 б–к) с измеренной атомно-силовым микроскопом по среднему перепаду высоты глубиной порядка  $200 \text{ нм}$  (см. рис. 3.2 г). При  $F > 0.9 \text{ Дж/см}^2$  в центре кратера начинает формироваться конус (см. рис. 3.2 д–и), на вершине которого при  $F > 1.2 \text{ Дж/см}^2$  постепенно появляется острие (см. рис. 3.2 е–и). При повреждении микроконуса (см. рис. 3.2 з) обнаруживается неполное отслаивание пленки расплава от стеклянной подложки. При этом остаточная пленка расплава в расплавленном виде теряет устойчивости распадается на капельные фрагменты (нет термоэластического отрыва пленки).

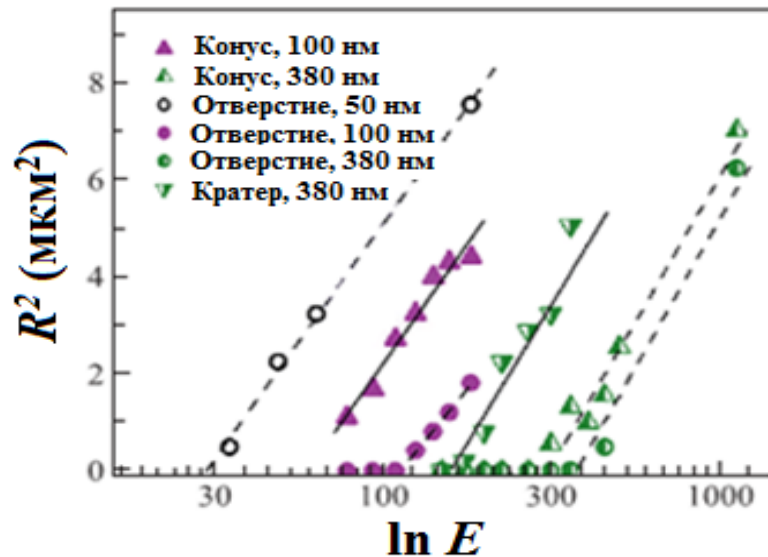


Рис. 3.3. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости  $R^2 - \ln E$  для микроконусов (треугольники острием вверх), отверстий (кружки) и кратеров откольной абляции (треугольники острием вниз) на поверхности пленок различной толщины с прямыми линейной аппроксимации. Угловой наклон прямых соответствует квадрату  $1/e$ -радиуса области выделения энергии на момент микромодификации пленки (для кратеров и микроконусов – около  $2.2 \pm 0.1$  мкм), а координаты пересечения оси абсцисс – порогам формирования микроструктур (см. табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные пороги формирования микроконусов, отверстий, и откольной абляции на поверхности серебряных пленок различной толщины.

Ag на стекле			
Толщина пленки (нм)	50	100	380
Порог $F_{th}$ (Дж/см <sup>2</sup> )			
Микроконусы, $F_m$	-	0.32	1.2
Отверстия, $F_h$	0.18	0.52	1.8
Откольная абляция, $F_{sp}$	-	-	0.8

Зависимости квадрата радиуса микроотверстий  $R$  на поверхности серебряных пленок разной толщины от натурального логарифма энергии лазерных импульсов  $E$  изображены на рис. 3.3. По радиусу, квадрат величины которого хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах  $R^2 - \ln E$  с угловым наклоном в пределах  $(2.0 - 2.2 \text{ мкм})^2$  для использованных пленок разной толщины (см. рис. 3.3). Последнее отлично согласуется с расчетным значением  $1/e$ -радиуса фокального пятна  $R_{1/e} \approx 2.2$  мкм.

В качестве образца использовалась пленка сплава золота с палладием (80/20%) толщиной  $h \approx 60$  нм. Воздействие на поверхность золотой пленки УКИ различных энергий привело к разным типам ее модификации (см. рис. 3.4). На рис. 3.4 а видны следы оплавления поверхности и рекристаллизации зерен нанокристаллитов металла после облучения единичным УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.11$  Дж/см<sup>2</sup>. Примечательно, что видимого отслаивания пленки от подложки при этом не происходит. Однако воздействие УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.13$  Дж/см<sup>2</sup> приводит уже не только к плавлению пленки, но и к отслаиванию в виде микровыпуклости (см. рис. 3.4 б). Дальнейший рост плотности энергии приводит к увеличению размера микровыпуклости и появлению на ее вершине нанопичка во впадине (см. рис. 3.4 в). Затем (при  $F > 0.18$  Дж/см<sup>2</sup>) в ее центральной части происходит видимое утоньшение пленки (более темная область), а также формирование субмикронной струи и наночастицы непосредственно на ее вершине (см. рис. 3.4 г и д).

Проведенный ЭДРС-анализ пленки с высоким пространственным разрешением показал, что потемнение в центре микровыпуклости связано с существенным утоньшением пленки. При напряжении на катоде 15 кВ характерная глубина проникновения электронов в глубь золота составляет около 0.2 мкм, а начальная толщина исследуемой пленки – около 60 нм. Это должно давать примерно сопоставимые сигналы от пленки и от подложки (рис. 3.5). В области потемнения вклад пленки в общий сигнал ослабляется на порядок (рис. 3.4 г). Это говорит о ее существенном утоньшении из-за ухода материала в формирующуюся частицу, размеры которой многократно превышают толщину пленки. Действительно, средний радиус наночастицы (рис. 3.4 е) равен 0.43 мкм, что дает ее объем  $V \approx 0.33$  мкм<sup>3</sup>, а радиус области потемнения примерно равен 1.3 мкм, что дает ее площадь  $S \approx 5.31$  мкм<sup>2</sup>. Отсюда можно оценить среднюю толщину утонченной области как  $d = h - V/S \approx (0-10)$  нм. Таким образом, толщина пленки уменьшается почти на порядок, что согласуется с измерениями ЭДРС.

После воздействия УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.18$  Дж/см<sup>2</sup> под наночастицей наблюдается nanoострие (отвердевшая nanoструя расплава металла) (рис. 3.4 г), выталкивающее ее на определенное расстояние от микровыпуклости, в пределе – вплоть до полного отлета (рис. 3.4 д). Этот эффект успешно применяется для создания регулярных массивов наночастиц путем их осаждения непосредственно на дополнительную подложку [Banks 2006, Kuznetsov 2011]. Однако ранее не сообщалось о формировании наночастиц сложной формы, например с выемкой (рис. 3.4 е). Последняя может возникать в месте отрыва наночастицы от nanoструи, поскольку nanoструя отверждается за счет электронной теплопроводности в пленку раньше наночастицы, связанной со струей точечным контактом (рис. 3.4 г). Более позднее отверждение наночастицы приводит к слабому механическому контакту ее с nanoострием (рис. 3.6 в). Наночастицы с

выемкой могут демонстрировать дополнительные плазмонные резонансы и сильный магнитный отклик при облучении их видимым излучением [Kuznetsov 2009].

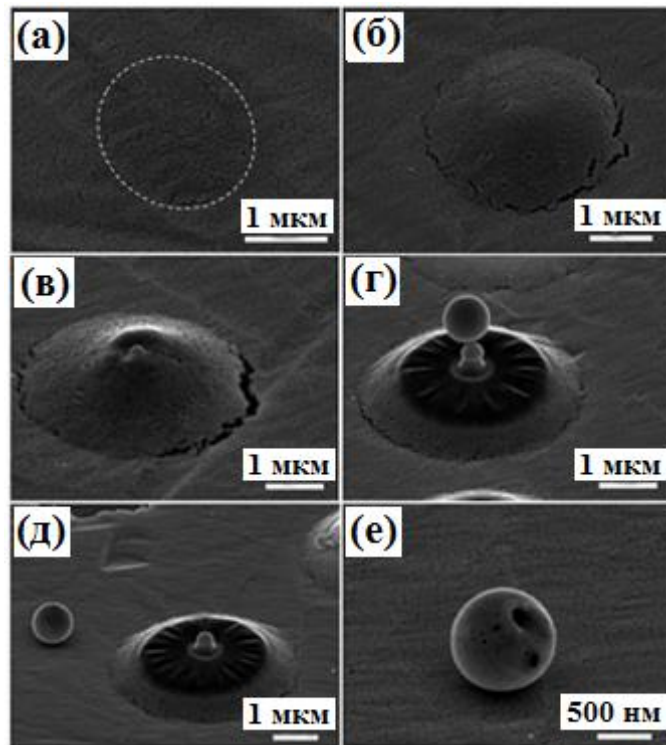


Рис. 3.4. СЭМ-изображения поверхности пленки сплава золота с палладием, облученной единичными УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.11$  (а),  $0.13$  (б),  $0.15$  (в),  $0.18$  (г и е) Дж/см<sup>2</sup>. На рис. а штриховой линией обведена оплавленная область пленки. На рис. е показана увеличенная наночастица с рис. д, снятая с другой стороны. Углы обзора относительно нормали к поверхности  $42^\circ$  (а, б) и  $55^\circ$  (в и г).

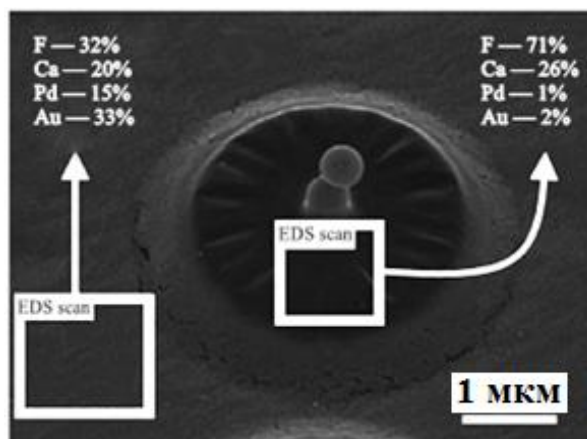


Рис. 3.5. СЭМ-изображение поверхности пленки сплава золота с палладием, облученной единичным УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.18$  Дж/см<sup>2</sup> под углом обзора  $42^\circ$ . Белые квадраты указывают области поверхности, в которых изучался химический состав (указан в атомных процентах).



Отлет наночастицы вместе со струей, приводящий к формированию отверстия на вершине полой микровыпуклости, происходит уже при плотности энергии  $F \approx 0.23$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 3.4 е). При больших плотностях энергии наблюдается монотонный рост диаметра формируемого отверстия, а наночастица вместе с наноструей покидает окрестность зоны облучения (рис. 3.6). В определенном случае наночастица остается в центре отверстия на дне микровыпуклости (рис. 3.6 а). В других условиях она покидает отверстие (рис. 3.6 б).

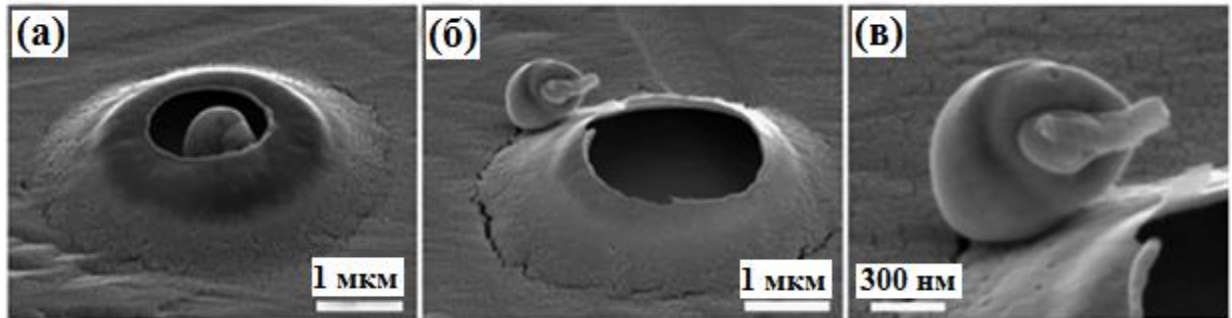


Рис. 3.6. СЭМ-изображение поверхности пленки сплава золота с палладием, облученной единичным УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.23$  (а) и  $0.25$  (б) Дж/см<sup>2</sup> под углом обзора  $55^\circ$ . (в) – Увеличенное изображение отлетевшей наночастицы с наноструей.

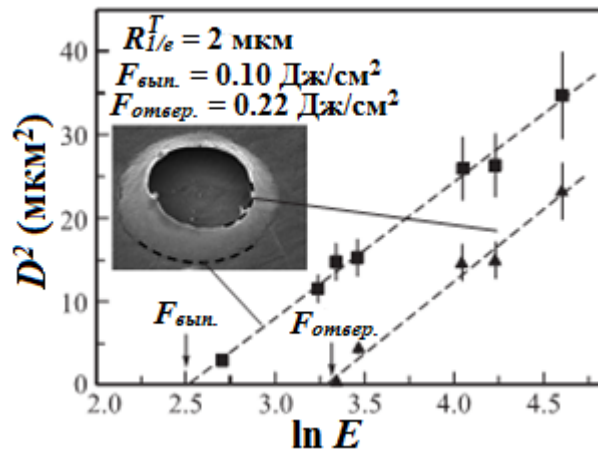


Рис. 3.7. Зависимости квадрата диаметров зон формирования микровыпуклостей (квадраты) и отверстий (треугольники) от натурального логарифма энергии. На вставке показано СЭМ-изображение поверхности пленки сплава золота с палладием, облученной одиночным УКИ с плотностью энергии  $F \approx 0.27$  Дж/см<sup>2</sup>.

Пороговая плотность энергии  $F_{\text{вып.}}(h)$  для формирования микроконусов (микровыпуклости) с учетом пороговой энергии  $E_{\text{вып.}}(h)$  составляет [Кульчин 2014]

$$F_{\text{вып.}}(h) = \frac{E_{\text{вып.}}(h)}{\pi R_{\text{вып.,1/e}}^2} \quad (3.1)$$

Пороговая плотность энергии  $F_{\text{отвер.}}(h)$  для формирования микроотверстий с учетом пороговой энергии  $E_{\text{отвер.}}(h)$  составляет [Кульчин 2014]

$$F_{\text{отвер.}}(h) = \frac{E_{\text{отвер.}}(h)}{\pi R_{\text{отвер., } 1/e}^2} \quad (3.2)$$

Важную подсказку о природе наблюдаемых режимов формирования микроотверстий дают зависимости диаметра этих микроотверстий на поверхности тонких пленок от энергии. Измеренные энергетические зависимости диаметра микровыпуклостей и отверстий на поверхности пленки сплава золота с палладием с толщиной 60 нм на поверхности подложки  $\text{CaF}_2$  демонстрируют пороговый характер с величинами порогов появления  $F_{\text{вып.}} \approx 0.10 \pm 0.02 \text{ Дж/см}^2$  (3.1) и  $F_{\text{отвер.}} \approx 0.22 \pm 0.02 \text{ Дж/см}^2$  (3.2), соответственно и с характерным радиусом распределения вложенной энергии  $R_{1/e}^T \approx 2.0 \pm 0.1 \text{ мкм}$  (рис. 3.7).

### 3.2. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНКАХ

Плѐнка была установлена на контролируемой компьютером трехкоординатной подвижной платформе, совершающей поступательные шаги со скоростью 750 мкм/сек и частотой 156 Гц и двигающейся с шагом 6 мкм на фронтальной поверхности 2 мм х 2 мм. При воздействии фемтосекундных лазерных импульсов с энергией  $E = 50 - 85 \text{ нДж}$  (плотность энергии  $F \approx 0.16 - 0.27 \text{ Дж/см}^2$ , пороговая энергия для формирования микроотверстий  $F_{\text{отвер.}} \approx 0.14 \text{ Дж/см}^2$ ) на серебряной пленке толщиной 30 нм получают дифракционные решетки (ДР) с различным диаметром 2 – 4 мкм и периодом 6 мкм (см. рис. 3.8 а). Для формирования ДР с диаметром 4 мкм лазерное облучение фокусировалось на серебряных пленках толщиной 50, 100, 150 нм с энергией  $E = 160, 260, 550 \text{ нДж}$  (плотность энергии  $F \approx 0.51, 0.83, 1.75 \text{ Дж/см}^2$ ) (см. рис. 3.8 б), соответственно (см. табл. 3).

Таблица 3. Параметры микроотверстий на серебряных тонких пленках.

Параметр	h = 30 нм			h = 50 нм	h = 100 нм	h = 150 нм
	2	3	4	4	4	4
<b>E, нДж</b>	50	66	85	160	260	550
<b><math>\Phi_{\text{hole}}(h)</math>, Дж/см<sup>2</sup></b>	0.16	0.21	0.27	0.51	0.83	1.75

Микроотверстия с диаметром 4 мкм на серебряной пленке толщиной 50 нм формировались под действием одиночных лазерных импульсов при постоянной энергии  $E = 160 \text{ нДж}$  ( $F = 0.51 \text{ Дж/см}^2$ ). ДР с различными периодами 5, 6 и 7 мкм расположены на трехмерной моторизованной

подложке с компьютерным управлением, двигающейся со скоростью  $v = 750$  мкм/сек и частотой  $\nu = 150$  Гц (см. рис. 3.8 в),  $v = 1500$  мкм/сек и  $\nu = 250$  Гц (см. рис. 3.8 в),  $v = 700$  мкм/сек и  $\nu = 100$  Гц (см. рис. 3.8 в), соответственно (см. табл. 7).

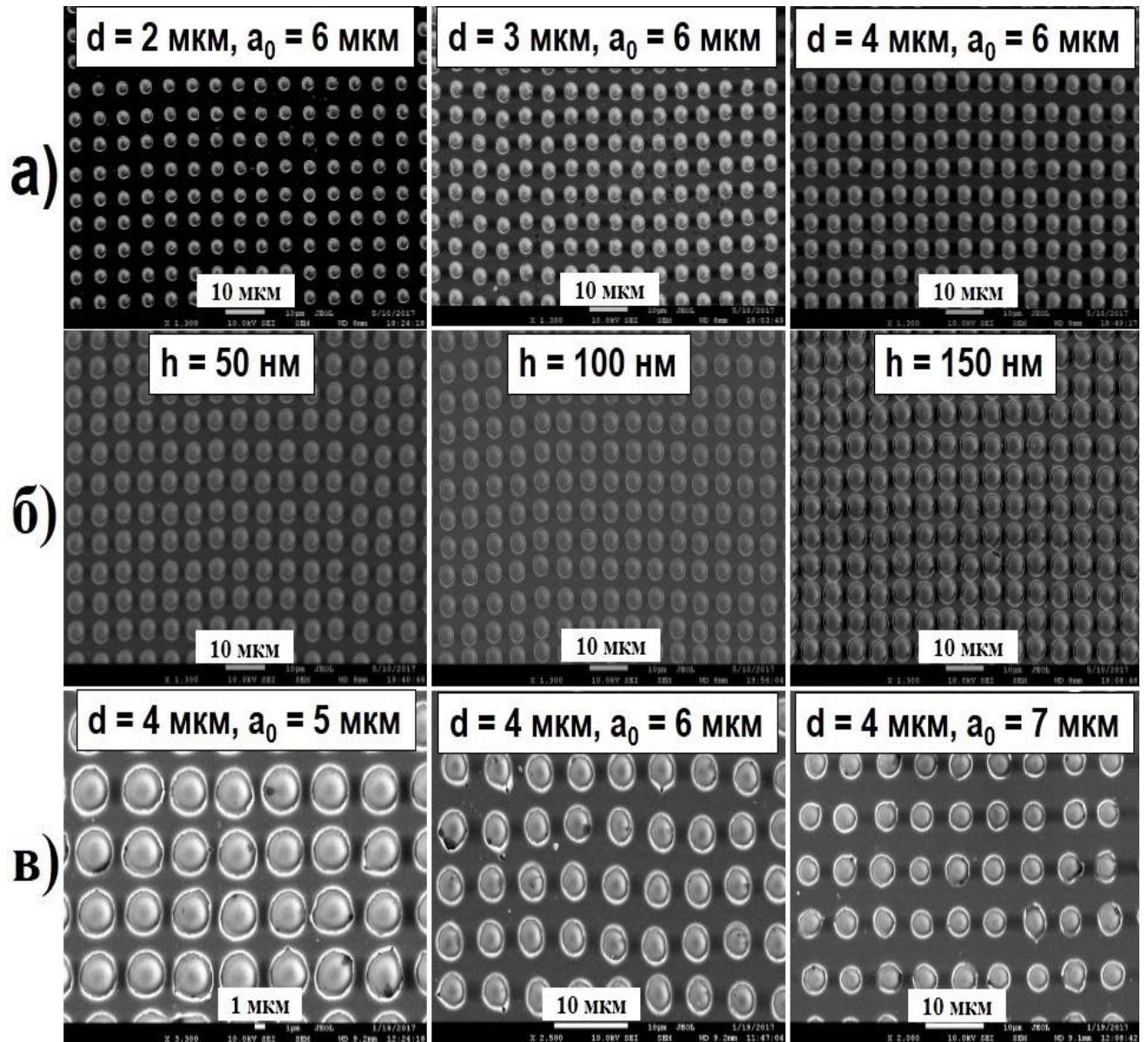


Рис. 3.8. СЭМ-снимок участка трансмиссионных дифракционных решеток с периодом  $a_0 \approx 6$  мкм, диаметром  $d \approx 2 - 4$  мкм из микроотверстий на поверхности серебряной пленки толщиной 30 нм (а), с периодом  $a_0 \approx 6$  мкм, диаметром  $d \approx 4$  мкм из микроотверстий на поверхности серебряной пленки толщиной 50 – 150 нм (б), с диаметром  $d \approx 4$  мкм, периодом  $a_0 \approx 5 - 7$  мкм из микроотверстий на поверхности серебряной пленки толщиной 50 нм (в), сформированных в одноимпульсном абляционном режиме жесткофокусированными УКИ с плотностью энергии  $F = 0.16 - 0.27$  Дж/см<sup>2</sup> (а),  $F = 0.51 - 1.75$  Дж/см<sup>2</sup> (б),  $F = 0.51$  Дж/см<sup>2</sup> (в).

### 3.3. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА ПЛЕНКЕ СПЛАВА ЗОЛОТА С ПАЛЛАДИЕМ

Отверстия диаметром  $d \approx 3$  мкм (рис. 3.9) в пленке, расположенной на трехмерной моторизованной подвижке с компьютерным управлением, формировались с периодом  $a_0 \approx 6$  мкм под действием одиночных лазерных импульсов с энергией  $E = 35$  нДж ( $F = 0.2$  Дж/см<sup>2</sup>) (см. табл. 4).

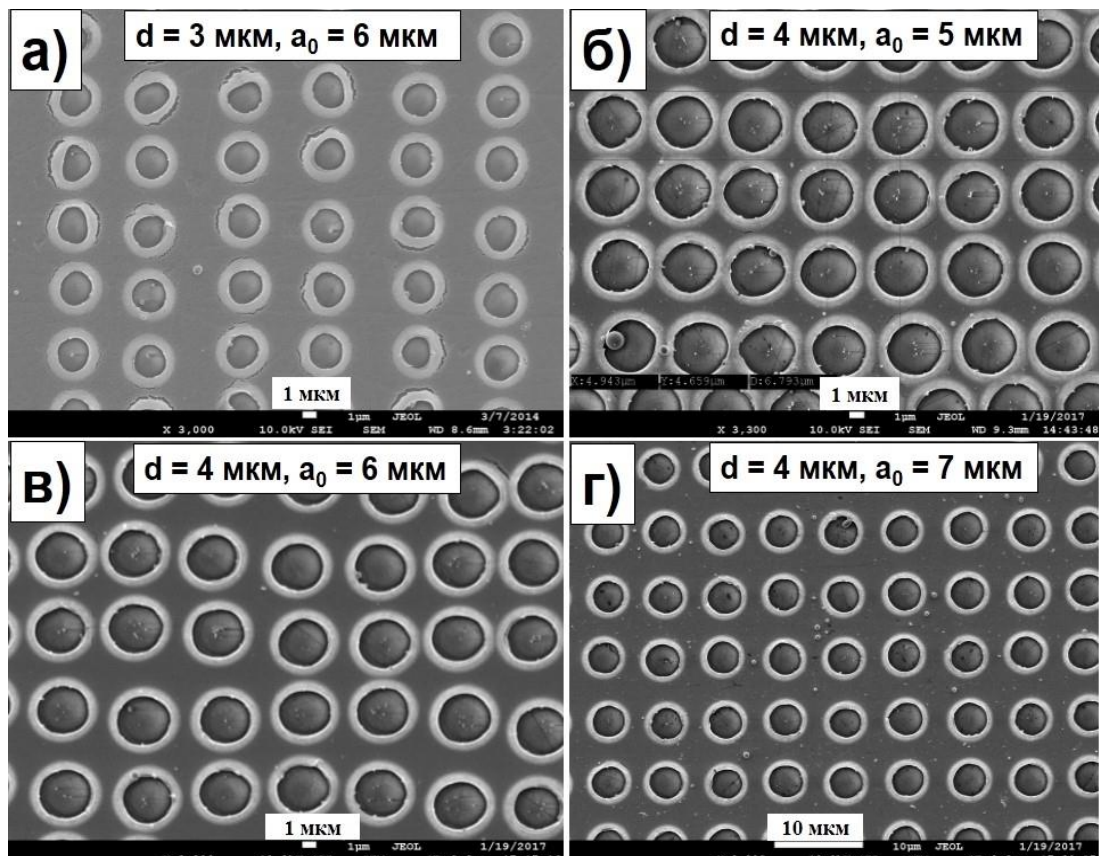


Рис. 3.9. СЭМ-снимок участка трансмиссионной дифракционной решетки с диаметром  $d \approx 3$  мкм, периодом  $a_0 \approx 6$  мкм из микроотверстий на поверхности пленки сплава золота с палладием толщиной 60 нм (а), с диаметром  $d \approx 4$  мкм, периодом  $a_0 \approx 5$  (б), 6 (в) и 7 мкм (г) из микроотверстий на поверхности пленки сплава золота с палладием толщиной 50 нм, сформированных в одноимпульсном абляционном режиме жесткофокусированными УКИ с плотностью энергии  $F = 0.2$  Дж/см<sup>2</sup> (а),  $F = 0.35$  Дж/см<sup>2</sup> (б, в, г) [Зяряный 2014].

Таблица 4. Параметры микроотверстий на тонких пленках золота с палладием.

Параметр	h = 50 нм	h = 60 нм
<b>d, мкм</b>	4	3
<b>E, нДж</b>	110	35
<b><math>\Phi_{hole}(h)</math>, Дж/см<sup>2</sup></b>	0.35	0.2

Массивы микроотверстий с диаметром 4 мкм и различными периодами сформированы под действием самых фемтосекундных лазерных импульсов с энергией  $E = 110$  нДж ( $F = 0.35$  Дж/см<sup>2</sup>) (см. табл. 4) на пленке сплава золота с палладием толщиной 50 нм. ДР с различными периодами 5, 6 и 7 мкм на пленке сплава золота с палладием расположены на трехмерной моторизованной подложке с компьютерным управлением со скоростью  $v = 1250$  мкм/сек (см. рис. 3.9 а),  $v = 1500$  мкм/сек (см. рис. 3.9 б),  $v = 1750$  мкм/сек (см. рис. 3.9 в), соответственно и с частотой лазерного излучения  $\nu = 250$  Гц (см. табл. 7).

### 3.4. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПЛЕНКЕ

Массивы микроотверстий с диаметром 4 мкм и различными периодами сформированы под действием самых фемтосекундных лазерных импульсов, использованных на серебряной пленке толщиной 50 нм, но с энергией  $E = 250$  нДж ( $F = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>) на алюминиевой пленке толщиной 50 нм (см. рис. 3. 10 и табл. 5).

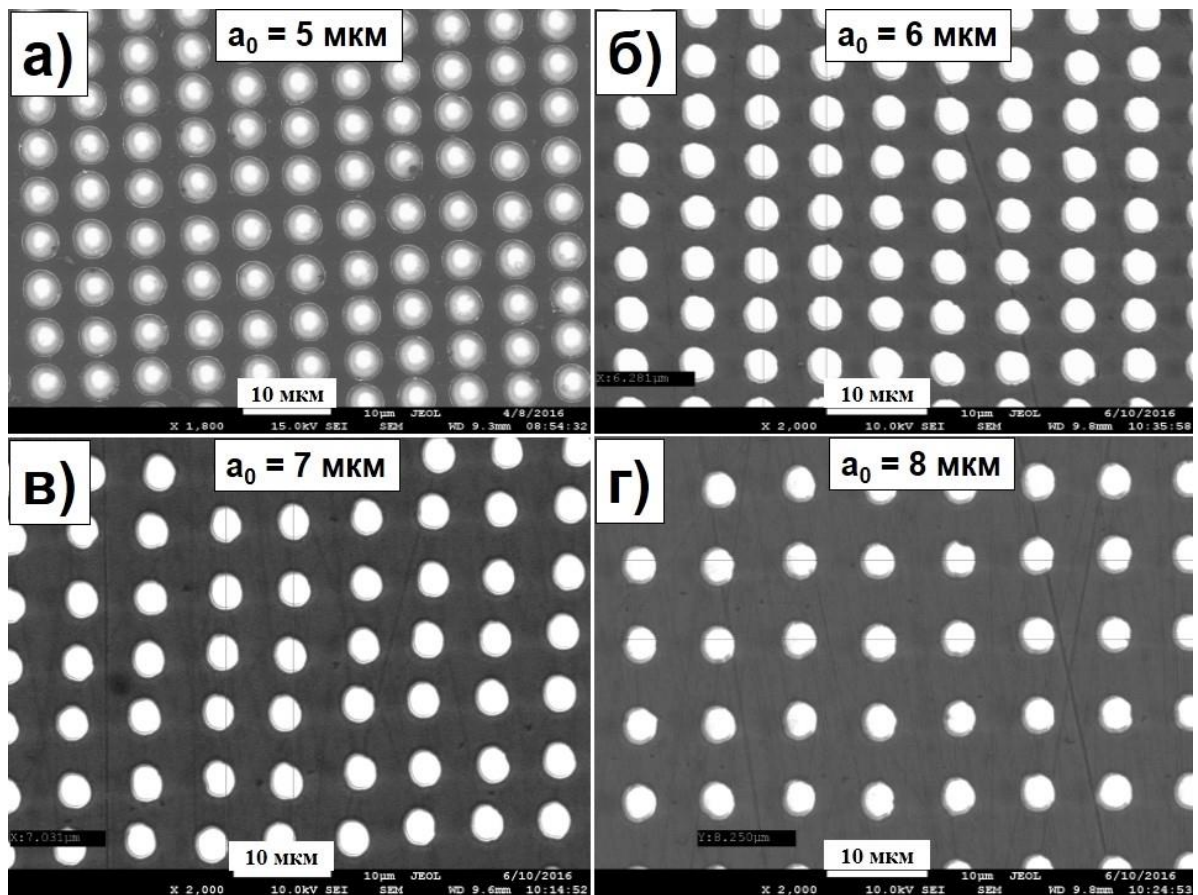


Рис. 3.10. СЭМ-снимок участка трансмиссионной дифракционной решетки с диаметром  $d \approx 4$  мкм, периодом  $a_0 \approx 5$  (а), 6 (б), 7 (в) и 8 мкм (г) из микроотверстий на поверхности алюминиевой пленки толщиной 50 нм, сформированных в одноимпульсном абляционном режиме жесткофокусированными УКИ с энергией  $E = 250$  нДж ( $F = 1.99$  Дж/см<sup>2</sup>).

ДР с различными периодами 5, 6, 7 и 8 мкм на алюминиевой пленке расположены на трехмерной моторизованной подложке с компьютерным управлением со скоростью  $v = 250$  мкм/сек и частотой лазерного излучения  $\nu = 50$  Гц (см. рис. 3.10 а),  $v = 300$  мкм/сек и частотой  $\nu = 50$  Гц (см. рис. 3.10 б),  $v = 280$  мкм/сек и частотой  $\nu = 40$  Гц (см. рис. 3.10 в),  $v = 360$  мкм/сек и частотой  $\nu = 45$  Гц (см. рис. 3.10 г), соответственно (см. табл. 7).

Таблица 5. Параметры микроотверстий на алюминиевой тонкой пленке.

Параметр	$h = 50$ нм
$d$ , мкм	4
$E$ , нДж	250
$\Phi_{hole}(h)$ , Дж/см <sup>2</sup>	1.99

### 3.5. ФАБРИКАЦИЯ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ НА МЕДНОЙ ПЛЕНКЕ

Массивы микроотверстий с диаметром 4 мкм и различными периодами сформированы под действием самых фемтосекундных лазерных импульсов с энергией  $E = 160$  нДж ( $F = 0.51$  Дж/см<sup>2</sup>) на медной пленке толщиной 50 нм (см. рис. 3. 11 и табл. 6).

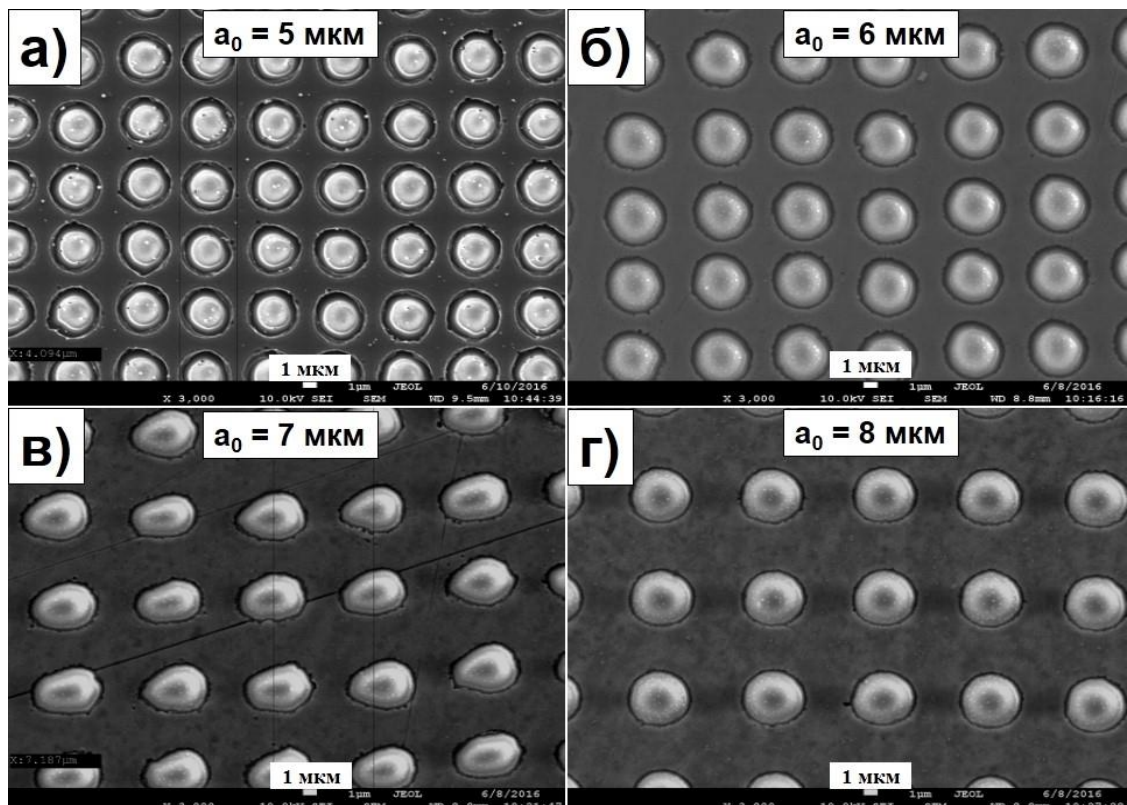


Рис. 3.11. СЭМ-снимок участка трансмиссионной дифракционной решетки с диаметром  $d \approx 4$  мкм, периода  $a_0 \approx 5$  (а), 6 (б), 7 (в) и 8 мкм (г) из микроотверстий на поверхности медной пленки толщиной 50 нм, сформированных в одноимпульсном абляционном режиме жесткофокусированными УКИ с энергией  $E = 160$  нДж ( $F = 0.51$  Дж/см<sup>2</sup>).

ДР с различными периодами 5, 6, 7 и 8 мкм на медной пленке расположены на трехмерной моторизованной подложке с компьютерным управлением со скоростью и частотой лазерного излучения, как использованных на алюминиевой пленке толщиной 50 нм (см. табл. 7).

Таблица 6. Параметры микроотверстий на медной тонкой пленке.

Параметр	h = 50 нм
<b>d, мкм</b>	4
<b>E, нДж</b>	160
<b><math>\Phi_{hole}(h)</math>, Дж/см<sup>2</sup></b>	0.51

Таблица 7. Режим печати массивов микроотверстий с различными периодами на тонких металлических пленках

Материал (50 нм)	Ag			Au/Pd			Al				Cu			
Энергия (нДж)	160			110			250				160			
Плотность Энергии (Дж/см <sup>2</sup> )	0.51			0.35			0.8				0.51			
Диаметр (мкм)	4			4			4				4			
Период (мкм)	5	6	7	5	6	7	5	6	7	8	5	6	7	8
Скорость (мкм/с)	750	1500	700	1250	1500	1750	250	300	280	360	250	300	280	360
Частота (Гц)	150	250	100	250	250	250	50	50	40	45	50	50	40	45

### 3.6. ВЫВОДЫ

Экспериментальное исследование по выбору режимов формирования микроотверстий в тонких металлических пленках при помощи фемтосекундных лазерных импульсов показано, что пороговые энергии и плотности энергии зависят от толщины и материала пленки, диаметр микроотверстий зависит от энергии лазерного излучения. В работе сформированы массивы микроотверстий с различными диаметрами и периодами на тонких металлических пленках с различной толщиной. А также, в режиме быстрой печати больших массивов, период массивов микроотверстий зависит от скорости и шага трехмерной моторизованной подложки и частоты лазерного излучения.

#### ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ

Эффект увеличения сечения оптических процессов от  $10$  до  $10^{12}$  вблизи металлической наноструктурированной поверхности изучался в течение последних 35 лет [Kosobukin 1983, Osawa 1991, Osawa 2002]. Наиболее исследуемыми из них являются усиленное поверхностью комбинационное рассеяние света (SERS – surface-enhanced Raman spectra) [Xi Ke 2012], ИК-поглощение (SEIRA - surface-enhanced infrared absorption), люминесценция, а также процессы, которые не зависят от наличия молекул на поверхности металла [Osawa 1991], например генерация второй гармоники. Объяснение этих эффектов не является тривиальным и включает в себя несколько механизмов [Kosobukin 1983, Osawa 1991, Kumar 2014]:

- 1) усиление электромагнитного поля вблизи кривизны металлической поверхности или в островковых металлических пленках (электромагнитная составляющая эффекта),
- 2) увеличение дипольного момента перехода адсорбированных молекул (химическая составляющая).

Важно, что существует связь между усилением, например, комбинационного рассеяния или генерации второй гармоники и наличием молекул вблизи металлической поверхности [Osawa 2002]. Это указывает на универсальность механизма усиления оптических процессов, который не зависит от наличия молекул. Последнее связывают с появлением дополнительного локального электрического поля внешней волны, обусловленное возбуждением локальных (поверхностных) плазменных колебаний в неоднородностях (шероховатостях) металлической поверхности или в наночастицах металла. Плазмоны играют решающую роль в объяснении аномалий Вуда в спектрах рассеяния металлических решёток. Тем же механизмом обусловлено усиление коэффициентов пропускания или отражения при взаимодействии света с двумерным набором отверстий в тонкой металлической пленке.

Ранее было обнаружено аномально большое (экстраординарное) прохождение света через массивы микроотверстий на перфорированных тонких металлических пленках [Ebbesen 1998, Ключник 2003, Белотелов 2009, Yi 2012]. В работе A. Degiron et al., приведены коэффициенты пропускания решеток с периодом 600 нм и диаметром 300 нм на серебряных пленках, зависящие от толщины пленки в диапазоне от 200 нм до 800 нм [Degiron 2002]. Благодаря периодическому расположению отверстий, на обеих поверхностях плёнки возбуждаются поверхностные плазмон-поляритоны, которые влияют на прохождение света через микроструктуру [Гиппиус 2005, Garcia-Vidal 2010]. В зависимости от упорядоченности отверстий они могут значительно усиливать прохождение света. Кроме того, массивы микроотверстий могут приводить к крайне высокому коэффициенту поглощения [White 2009, Заярный 2014, Baikova 2016, Danilov 2016].



На плоской границе металла с диэлектриком (например, с воздухом) возможно существование поверхностных электромагнитных волн, связанных с изменением плотности заряда в электронной плазме металла. Эти волны называются поверхностными плазмонами [Raether 1988]. Прохождение света сквозь тонкие слои металла при определенных условиях сопровождается коллективными возбуждениями фотонов в комбинации с поверхностными плазмонами, т. е. появлением новых квазичастиц, а именно, поверхностных плазмон-поляритонов (surface plasmon-polariton, SPP). Эти квазичастицы можно рассматривать как взаимодействие затухающих (evanescent) электромагнитных волн с движением поверхностного заряда на границе металл-диэлектрик [Barnes 2003]. Плазмонные эффекты широко используются в фотонных наноструктурах, таких как фотовольтаические приборы [Atwater 2010], усилители спонтанной эмиссии в полупроводниковых материалах [Okamoto 2004], оптические наноантенны [Краснок 2013], и вообще там, где необходима передача слабых оптических сигналов [Mayer 2007], а также в области повышения эффективности комбинационного рассеяния [Kneipp 2006], оптической активности, кругового дихроизма [Gorkunov 2014] и др. Существенно, что при падении света перпендикулярно гладкой поверхности металла, когерентное возбуждение плазмон-фотонов не происходит из-за запрета, связанного с невозможностью согласовать волновые векторы всей системы фотон-плазмон. Поэтому в экспериментах часто используются шероховатые поверхности металла, субволновые отверстия и решетки, а также металлические наночастицы. В последнем случае баланс волновых векторов возможен благодаря рассеиванию фотонов и передачи планарной компоненты этих векторов самой металлической пленке.

Отдельно следует отметить исследования прохождения света в металлических пленках с периодическими двумерными цепочками субмикронных отверстий или одномерных субмикронных щелей. В известных работах [Ebbesen 1998, Ghaemi 1998] отмечено, что число фотонов, прошедших через массивы отверстий диаметром 150 нм, с периодом 900 нм и толщиной слоя серебра 200 нм, примерно в 10 раз превосходит число фотонов, которые в классическом случае должны бы пройти сквозь такое же отверстие с учетом его геометрической площади. Такое экстраординарное пропускание света тоже можно объяснить поверхностными плазмонами. В дальнейшем появилось большое количество теоретических работ, относящихся к плазмон-поляритонам на поверхностях пленок серебра, граничащих с различными диэлектриками, а также к моделям отверстий, решеток и наночастиц серебра [Mayer 2005]. Гораздо труднее найти экспериментальные работы с использованием субволновых решеток из алюминия [Chan 2006, Palto 2015, Палто 2016]. В работе Л. М. Блинова [Блинов 2016] использованы три типа алюминиевых решеток с периодом 350, 400 и 450 нм для исследования спектров пропускания света в диапазоне длин волн  $\lambda = 300 - 900$  нм в структурах стекло–Al–сополимер и стекло–ITO–Al–сополимер, которые близки к 100%, что указывает на двукратное

превышение эффективной оптической апертуры по сравнению с геометрической площадью щелей. В работе K. J. Klein Koer kamp et al., коэффициент пропускания решеток на золотой пленке толщиной 200 нм зависит от размера и формы микроотверстий (круглых отверстий с периодом 450 нм и диаметром 190 нм, прямоугольных отверстий с периодом 450 нм и размером 75 нм x 225 нм) [KleinKoerkamp 2004]. Массив с круглыми отверстиями демонстрирует максимумы и минимумы экстраординарного прохождения, также найденные другими [Ghaemi 1998, Altevischer 2002].

#### 4.1. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ НАНО- И МИКРООТВЕРСТИЙ

Экстраординарное пропускание света (ЭПС) электромагнитного излучения в видимом и ИК диапазонах через маленькие (диаметр  $d < 0.3\lambda$ , с волноводным эффектом для больших отверстий [Klimov 2014]) отверстия был открыт как плазмонный эффект в 90-х годах [Ebbesen 1998], подчиняющийся дифракционной теории Бете и Букампа, описывающей пропускание через такие маленькие одиночные отверстия [Bethe 1944, Bouwkamp 1950]. Эта теория предсказывает абсолютное пропускание бесконечно тонкой плёнки с бесконечной проводимостью (идеальный металл без диссипации) в виде [Bethe 1944, Bouwkamp 1950]:

$$T(\nu, d) = \frac{64}{27\pi^2} \left( 2\pi\nu \frac{d}{2} \right)^4 \quad (4.1)$$

Указанная выше формула демонстрирует быстрый рост коэффициента пропускания  $T$  при росте диаметра отверстия  $d$  и спектрального волнового числа  $\nu = 1/\lambda$  в виде туннелирования [Klimov 2014]. В сравнении с классической теорией Бете-Букампа, ЭПС обуславливается поверхностными плазмонно-поляритонными и локализованными плазмонными эффектами на металлических поверхностях (в тонких плёнках – на обеих, фронтальной и тыловой, частях [Klimov 2014]) и на краях отверстий соответственно, что эффективно увеличивает действительный размер отверстий, доступный для пропускания [Van der Molen 2004], выявления и задания конфигурации нескольким полоскам пропускания в направлениях (1,0) и (1,1) в квадратных массивах отверстий как в двумерных фотонных кристаллах [Ghaemi 1998]:

$$\nu_{SP}(i, j) = \frac{\sqrt{i^2 + j^2}}{n_{SP}a_0} = \frac{\sqrt{i^2 + j^2}}{a_0} \sqrt{\frac{\epsilon_m + \epsilon_d}{\epsilon_m \epsilon_d}} \quad (4.2)$$

где  $i, j$  - целые индексы для разных направлений  $(i, j)$  в массиве (решетке),  $n_{SP}$  - эффективный показатель преломления для поверхностных плазмон-поляритонов (ППП),  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_d$  - диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика [Ghaemi 1998]. Отверстия с разными формами, толщинами плёнок и т.д. были исследованы на предмет возможного использования

ЭПС в цветовой фильтрации [Cheng 2015], как источника одиночных фотонов [Huang 2015] и т.д. Тем временем, систематические исследования ЭПС с различными диаметрами отверстий, периодами, толщинами и материалами пока что проведены не были, но эти исследования могут обнаружить некоторые необычные проявления ЭПС (например, зависимость  $T \propto \nu^9$  [Van der Molen 2004], а не  $T \propto \nu^4$  [Bethe 1944, Bouwkamp 1950]). Отсутствие таких исследований обусловлено высокой ценой литографического изготовления массивов отверстий в необходимых масштабах (как правило, это  $< 10^3$  на массив [Ghaemi 1998, Van der Molen 2004, Williams 2004, Treshin 2013, Cheng 2015, Huang 2015]).

В этой работе мы использовали преимущества крупномасштабной высокопроизводительной лазерной печати на тонких плазмонных плёнках, чтобы всесторонне охарактеризовать пропускание в ИК-диапазоне больших ( $\sim 10^5 - 10^6$  отверстий на массив) массивов микроотверстий различных диаметров и периодов на тонких плёнках разной толщины из разных плазмонных материалов (серебро, медь, алюминий, золото-палладий (Au/Pd, 80%/20%)) в терминах плавности перехода от обычного пропускания Бете-Букампа к его плазмонно-усиленному аналогу (ЭПС), заканчивая обычным геометрическим (типа волновода) пропусканием.

#### 4.1.1. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ

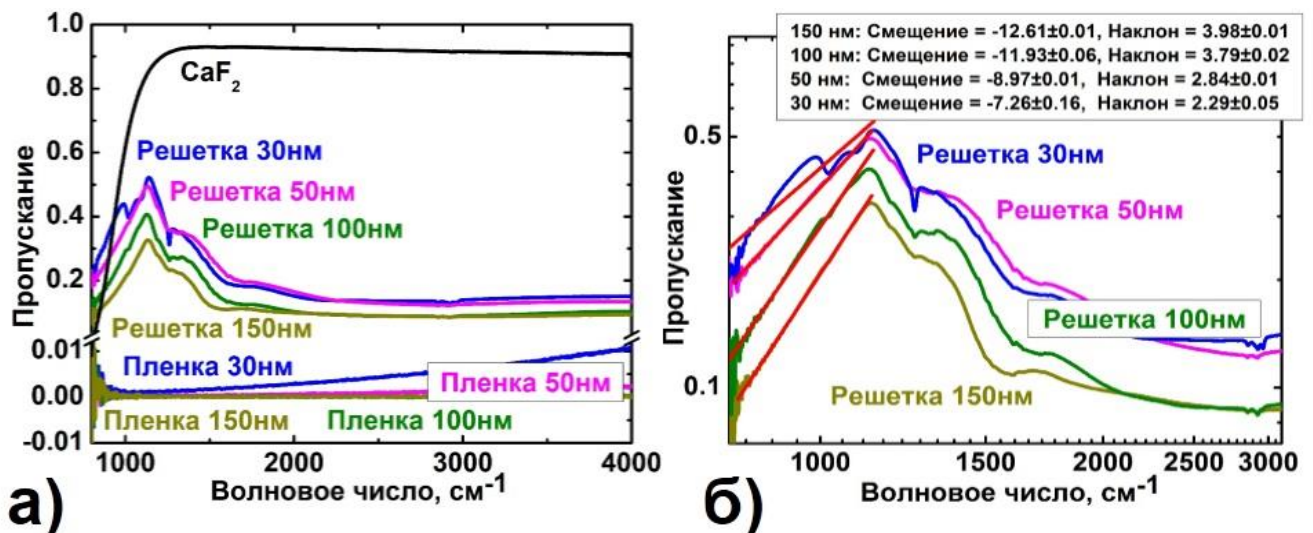


Рис. 4.1. (Цветной онлайн) а) Нормированные спектры пропускания обычной и перфорированной решеток (диаметр отверстия и период – 4 и 6 мкм, соответственно) на серебряных плёнках с толщиной 30, 50, 100 и 150 нм в обычном и б) двойном логарифмическом масштабах (в последнем случае – вместе с их линейными приближениями для областей малых волновых чисел). Вставка: (б) таблица приближенных параметров – смещения и угловые наклоны для различных толщин пленок.

Сильно непрозрачные плёнки из серебра ( $T < 1\%$  в диапазоне  $800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ , рис. 4.1 а) различной толщины ( $h = 30, 50, 100$  и  $150 \text{ нм}$ ) были использованы для лазерного создания массивов микроотверстий (решётки,  $d = 4 \text{ мкм}$  и  $a_0 = 6 \text{ мкм}$ ), показанных во вставке на рис. 4.1а. ИК спектры пропускания таких решёток как функции волнового числа  $\nu$ , отнормированные на ИК-пропускание подложки  $\text{CaF}_2$  со срезанным ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  краем поглощения материала (рис. 4.1 а), показывают быстрое возрастание  $T$  при малых волновых числах, насыщаясь в мультипиковом и зависящем от толщины максимуме пропускания при  $1140 \text{ см}^{-1}$ , с соответствующими значениями, выходящими на плато при больших волновых числах  $> 1500 \text{ см}^{-1}$ , которые также зависят от толщины пленки (характеристическая кривая, прежде описанная в [Degiron 2001]).

Линейное приближение данных зависимостей в двойном логарифмическом масштабе  $\log T - \log \nu$  в диапазоне низких волновых чисел (рис. 4.1б) демонстрирует наклоны, близкие  $k = 4$  для более толстых плёнок ( $3.98 \pm 0.01$  для  $h = 150 \text{ нм}$ ,  $3.79 \pm 0.02$  для  $h = 100 \text{ нм}$ ) и  $k = 2$  для более тонких плёнок ( $2.29 \pm 0.05$  для  $h = 30 \text{ нм}$ ), с наклоном  $2.84 \pm 0.01$  для промежуточных значений толщины порядка  $h = 50 \text{ нм}$ . Согласно теории Бете-Букампа [Bethe 1944, Bouwkamp 1950], все эти плёнки с  $d < 0.3\lambda$  должны показывать зависимость  $T \propto \nu^4$ , которая верна только для толстых плёнок, в то время как более тонкие демонстрируют почти волноводную зависимость (геометрическую) для пропускания  $T \propto (\nu D)^2$  объёмных или поверхностных электромагнитных волн через отверстия фиксированного диаметра, а плёнки промежуточной толщины  $d \approx 4 \text{ мкм}$  демонстрируют переходные характеристики. Наблюдаемая закономерность такого перехода от ИК-волнового туннелирования к волноводному распространению может быть связана с ППП-усиленным пропусканием массивов микроотверстий, что отмечено смещенными линейными частями графиков на рис. 4.1, отображающем десятичные логарифмы значений калибровочного коэффициента в формуле (4.1). Для самой толстой плёнки ( $h = 150 \text{ нм}$ ) соответствующее смещение составляет  $-12.61 \pm 0.01$  (немного меньше теоретического значения  $\approx -12.2$  из формулы (4.1) – примерно в 2.5 раза меньше в терминах абсолютного коэффициента скорости пропускания), в то время как для плёнки толщиной  $h = 100 \text{ нм}$  это значение  $-11.93 \pm 0.06$  превышает последнее, демонстрируя ЭПС, почти в два раза в терминах абсолютного значения коэффициента скорости пропускания. Для тонких плёнок ( $h = 30$  и  $50 \text{ нм}$ ) это ППП-усиленное пропускание является даже более выраженным и преобладающим как для коэффициента наклона, так и для смещения ( $\approx -7$  и  $\approx -9$ , соответственно).

#### 4.1.2. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИАМЕТРА ОТВЕРСТИЯ

Аналогично, непрозрачная плёнка толщиной 30 нм из серебра ( $T < 1\%$  в диапазоне 800 – 3000  $\text{см}^{-1}$ , рис. 4.2 а) с вышеупомянутым волноводным ППП-усиленным пропусканием массивов микроотверстий с диаметром  $d \approx 4$  мкм и периодом  $a_0 \approx 6$  мкм изучалась на предмет изменения диаметра  $d = 2, 3$  и 4 мкм, который является еще одним ключевым параметром теории Бете-Букампа (см. формулу (4.1)). В нашем случае, такое изменение диаметра  $d$  приводит не только к заметному увеличению нормированного максимального ИК-пропускания и его небольшому красному смещению основного пика около  $\approx 1100$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 4.2), но и к разным тенденциям на «красном» спектральном участке этих зависимостей.

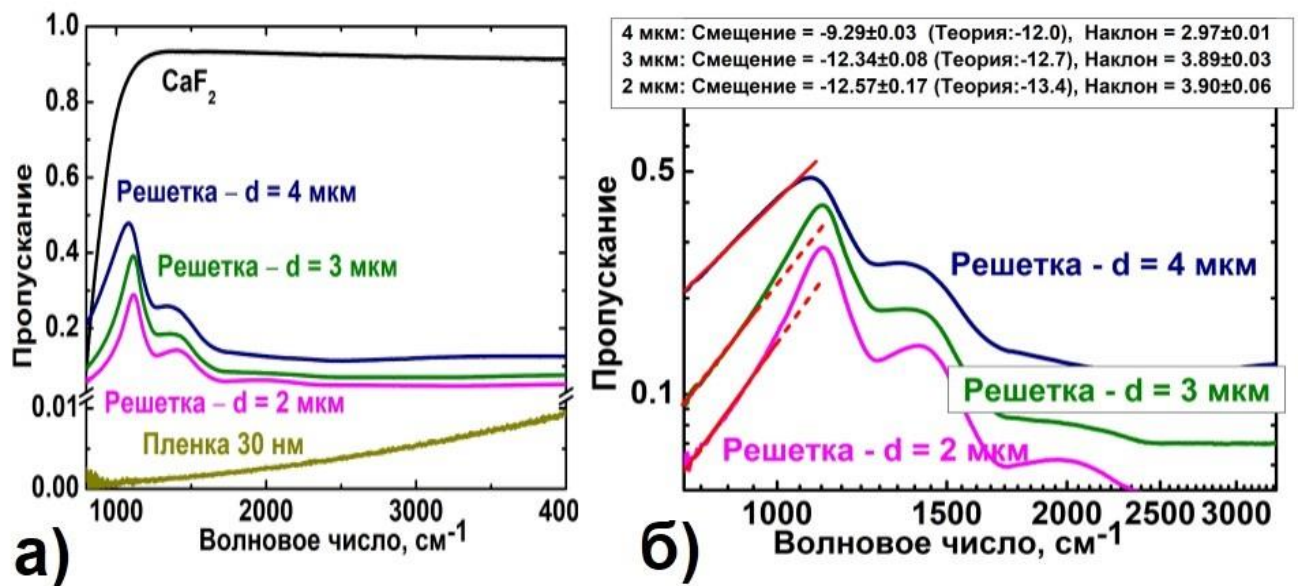


Рис. 4.2. (Цветной онлайн) а) Нормированные спектры пропускания обычной и перфорированной решетки (диаметр отверстия  $d \approx 2, 3, 4$  мкм и период  $a_0 \approx 6$  мкм) на серебряной плёнке с толщиной 30 нм в обычном и б) двойном логарифмическом масштабах (в последнем случае – вместе с их линейными приближениями для областей малых волновых чисел). Вставка: (б) таблица приближенных параметров – смещения и угловые наклоны для различных диаметров отверстий.

В частности, линейное приближение данных кривых в двойном логарифмическом масштабе  $\log T - \log \nu$  для небольших волновых чисел (рис. 4.2 б) демонстрирует наклоны около  $k = 4$  для меньших отверстий ( $3.90 \pm 0.06$  для  $d = 2$  мкм,  $3.89 \pm 0.03$  для  $d = 3$  мкм) в совершенном согласии с теорией Бете-Букампа и величиной перехода  $2.97 \pm 0.01$  для больших отверстий с  $d = 4$  мкм. Снова, графики на рис. 4.2, отображающем десятичные логарифмы значений калибровочного коэффициента в формуле (4.1) для различных диаметров отверстий  $d \approx 2, 3, 4$

мкм, показывают значительно большие экспериментальные значения по сравнению с соответствующими теоретическими согласно формуле (4.1) (см. таблицу на вставке на рис. 4.2 б). В результате, абсолютное значение коэффициента скорости пропускания оказывается почти в 5 раз больше для наименьших отверстий, примерно в 2 раза – для среднего размера отверстий и почти на 3 порядка больше для самых крупных отверстий (в переходном режиме), что, по-видимому, связано с вышеупомянутым эффектом ППП-усиления [Ghaemi 1998, Treshin 2013, Cheng 2015, Huang 2015]. По сравнению с некоторыми предыдущими исследованиями [Van der Molen 2004], теоретически предсказанная зависимость  $T \propto v^4$  [Bethe 1994, Bouwkamp 1950] однозначно демонстрируется в диапазоне низких волновых чисел (длинноволновый предел) на рис. 4.2 б для двух диаметров отверстий  $d = 2$  и  $3$  мкм, строго отражая требование  $d < 0.3\lambda$ , в то время большие отверстия демонстрируют переходный режим к волноводному пропусканию.

#### 4.1.3. ПРОПУСКАНИЕ МАССИВОВ МИКРООТВЕРСТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЕРИОДА МИКРООТВЕРСТИЙ И ТИПА ПЛЕНКИ

Формула (4.2) на основе ППП-опосредованной модели пропускания для массивов отверстий в металлических пленках [Bethe 1944, Bouwkamp 1950, Ebbesen 1998, Ghaemi 1998, Klimov 2014] позволяет определить основные пики максимумов пропускания на рис. 4.1 – 4.3 по разным направлениям в наших решетках в виде двумерных фотонных кристаллов. На рис. 4.3 показаны такие нормированные спектры пропускания для различных материалов (Ag, Al, Cu, Au/Pd-сплав) и различных периодов решеток. Согласно формуле (4.2) соответствующие пики (1,0), (1,1) и (2,0) испытывают монотонное «синее» смещение по мере уменьшения периода в количественном согласии с предсказаниями, учитывающими границу металл-диэлектрик ( $\text{CaF}_2$ , ИК-диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{CaF}_2} \approx 2$  [Malitson 1963, Palik 1998]), а не металл-воздух (ИК-диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{air}} \approx 1$ ). Ранее конфигурация массивов нанодоверстий воздух-металл демонстрировалась в качестве преобладающей в пропускании [Ghaemi 1998].

Более того, поскольку локализованные поверхностные плазмоны на краях/стенках микроотверстий и ППП, распространяющиеся на границах металл-воздух и металл- $\text{CaF}_2$  пленки, считаются вовлеченными в ЭПС-эффект [Ghaemi 1998, Krishnan 2001, Klimov 2014]. Последнее позволяет оценить относительные вклады плазмонов из наших экспериментальных данных для тонких (30 и 50 нм) металлических пленок, поддерживающих волноводное пропускание. В данной работе сравнительный анализ качественно показывает, что увеличение диаметра делает (1,1) - и (2,0) - пики на рисунке 4.2 менее контрастными и, по-видимому, менее выраженными, несмотря на то, что периметры и площади отверстий одновременно увеличиваются при постоянной (поверхностной) плотности отверстия за счёт локализованных поверхностных

плазмонов. В этом случае можно предположить, что Ag-пленка, более перфорированная для большого диаметра, обеспечивает более сильное рассеяние ППП по сравнению с уменьшенным коэффициентом усиления пропускания плёнки (рис. 4.2). Аналогично, согласно рисунку 4.3 фиксированный диаметр отверстия 4 мкм (периметр, площадь) является предпочтительным для больших амплитуд (контраста) (1,1)- и (2,0)-пиков при увеличении периода, поскольку соответствующая поверхностная плотность отверстий уменьшается с периодом, что уменьшает площадь поверхности.

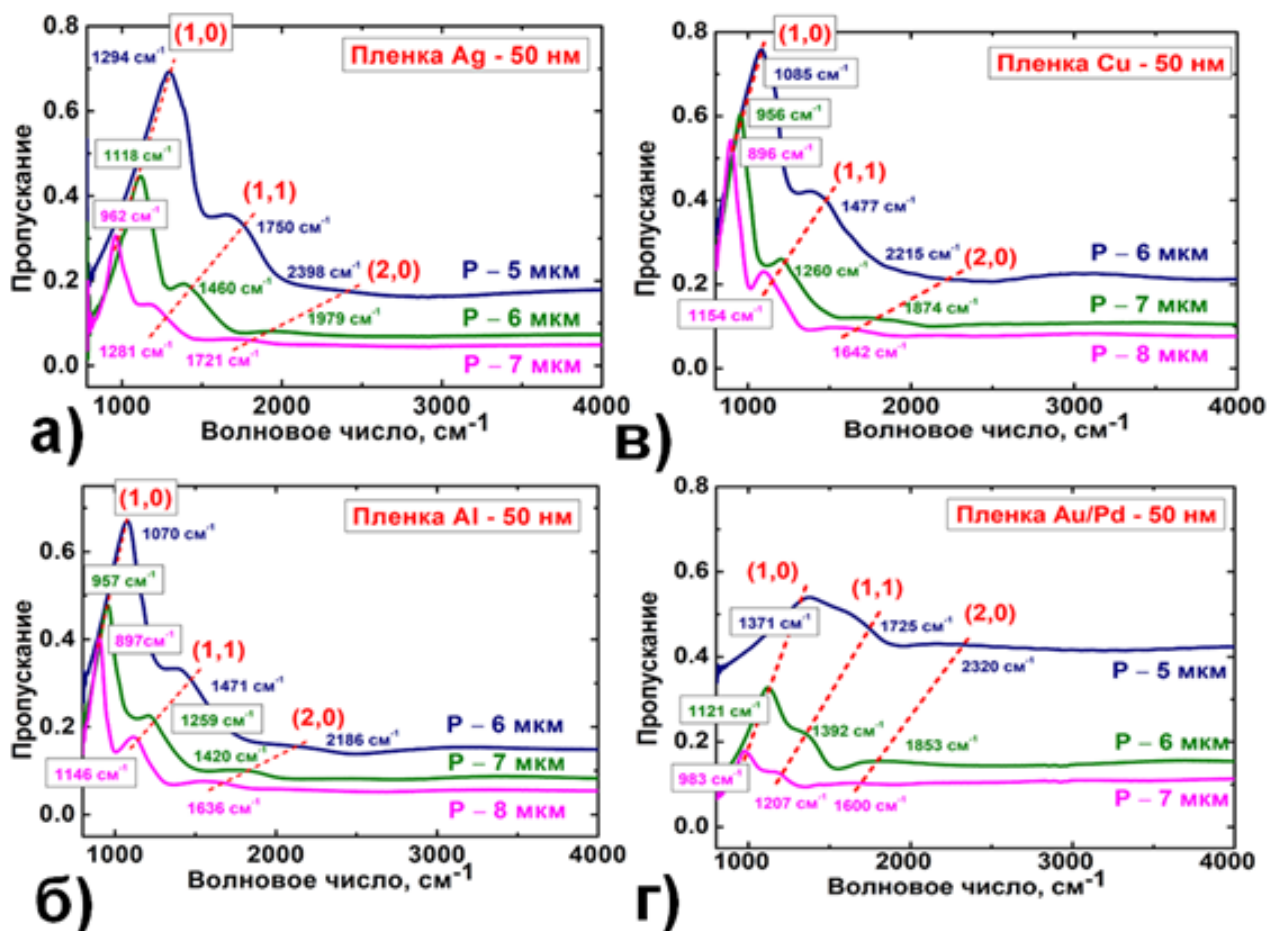


Рис. 4.3. (Цветной онлайн) Нормированные спектры пропускания массивов микроотверстий на пленках толщиной 50 нм серебра (а), алюминия (б), меди (в) и сплава золота с палладием (г) на подложке  $\text{CaF}_2$  с различным периодом (показаны теми же цветами, что и соответствующие спектры), цветные числа, показывающие спектральные положения их (1,0), (1,1) и (2,0) - пики и красные пунктирные линии, показывающие их эволюцию в зависимости от периода.

Наконец, вышеупомянутое ППП-усиление ИК-пропускания по-разному проявляется для массивов микроотверстий с одинаковым диаметром отверстия 4 мкм и различными аналогичными периодами на пленках различных металлов, используемых в этом исследовании. В частности, массивы микроотверстий на пленке сплава золота с палладием Au/Pd (80%/20%) демонстрируют значительно – почти на 50% – более низкий коэффициент пропускания в (1,0)-

пике, при сравнении, например, с аналогичными массивами на Ag-пленке (рис. 4.3а). Аналогично, для всей серии массивов с диаметром отверстия 4 мкм и аналогичным периодом 6 и 7 мкм на тонких металлических пленках (см. рис. 4.3), где значение коэффициентов пропускания в (1,0) - пике составляет 1) Cu (0.75/0.6), 2) Al (0.7/0.5), 3) Ag (0.45/0.3) и 4) Au/Pd-сплав (0.3/0.2). Это указывает на лучший плазмонный отклик для меди и алюминия, средний для серебра и наихудший для сплава золота с палладием – обладает основными транспортными характеристиками, сильно – в пять раз – подавленными из-за высокой концентрации Pd-примеси [Но 1978]. В случае серебряных пленок их зерноподобная (островная) структура и незначительное поверхностное окисление при магнетронном распылении с низким вакуумом ( $10^{-2}$  бар) могут портить хорошие плазмонные свойства этого металла.

#### 4.2. СЕНСОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗОНАНСОВ

Методы сверхчувствительного одномолекулярного детектирования, основанные на поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии (SERS) и использующие поверхностно-структурированные основания, были многократно освещены применительно к простым химическим соединениям [Kneipp 1997, Nie 1997, Nie 1997 б, Vollmer 2008]. Что касается супрамолекулярных биологических агентов – таких, как патогенные бактерии, то текущие успехи данного спектроскопического метода не привели к значительному результату [Lezec 2002, Le Ru E 2009, Fan 2014, Howes 2014] (см. также [Javis 2008, Xiaonan 2011]). Главный недостаток этого нелинейного оптического метода заключается в наномасштабном усилении интенсивных ближних ЭМ полей локализованных плазмонов в УФ-ближнем ИК диапазоне на разнообразных наноструктурированных подложках (чувствительных основаниях) [Klimov 2014], позволяющих получать только внеклеточную спектральную характеристику микроорганизмов посредством рамановской активности колебательных мод, в то время как глубоко залегающие внутриклеточные элементы остаются недоступными [Jarvis 2008 б]. Другая причина ограниченного использования SERS – довольно быстрое загрязнение чувствительных поверхностей, наличие фоновой люминисценции и быстрая деградация чувствительных наноэлементов из-за больших термальных нагрузок при непрерывной работе лазера.

В результате были разработаны [Hartstein 1980] альтернативные зондирующие принципы, такие как поверхностно-усиленное ИК-поглощение/отражение света (SEIRA/R), использующие наноразмерное усиление полей ИК диапазона локализованными поверхностными плазмонами на металлических поверхностях наноостровков и нанооболочек [Hartstein 1980, Osawa 1991, Osawa 1993, Endres 2006, Kundu 2008] или микроразмерное усиление делокализованными поверхностными плазмонами-поляритонами (SPP) на разнообразных регулярных структурах [Williams 2004, Zayarny 2014]. Важно отметить, что в сравнении со сложными многошаговыми



производственными наноразмерными процессами, различные микроразмерные поверхностные структуры, такие как массивы микроотверстий или микровыпуклостей на тонких плёнках плазмонных металлов, могут быть легко напечатаны с высокой производительностью одиночными нано- или фемтосекундными лазерными импульсами [Kulchin 2013, Danilov 2014, Zayarny 2015] с (суб)мегагерцовой частотой [Ionin 2015].

Данные микроструктурированные платформы могут использоваться для свободного от люминисцентного фона сканирования как в широком, так и в более узком ИК-диапазоне для поиска следов взрывчатки, наркотических веществ и токсичных субстанций [Wang 2007, D'Andrea 2013]. Кроме того, такие платформы становятся чрезвычайно важными для исследования супрамолекулярных или микроразмерных патогенов с их тяжело доступными функциональными группами [Darvin 2004, Gonchukov 2016]. К примеру, при использовании SERS наноразмерные частицы золота с образцами стафилококка (*Staphylococcus aureus* - SA) демонстрируют усиленное плазмонное ИК-поглощение для молекулярных колебаний экстракорпоральных функциональных групп, связанных с амидами, белками и ДНК, в то время как характеристики интракорпоральных колебаний фрагментов каротеноида в значительной степени не подвержены воздействию плазмонных наноразмерных ближних ЭМ полей из-за интервала между ними порядка микрона [Movasaghi 2007]. С другой стороны, быстрозатухающие микрометровые ЭМ поля биофотонных сенсоров могут вызывать возбуждение, связанное с поверхностно-усиленным рамановским (SERS) рассеянием или поверхностно-усиленным поглощением-отражением (SEIRA/R) для эффектов громоотвода [Wang 2016] или дифракционного резонанса [Zayarny 2014] в соответствующих микростолбчатых формах или дифракционных решетках.

#### 4.2.1. УСИЛЕННОЕ ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРАСИТЕЛЕМ НА ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКЕ СПЛАВА ЗОЛОТА С ПАЛЛАДИЕМ

Коэффициент пропускания света через наноотверстие в тонких металлических пленках может быть существенно увеличен в присутствии взаимодействия между светом и поверхностными плазмонами. Данный эффект экстраординарного пропускания света может быть применен для задач сенсорики.

В настоящей работе на поверхности тонкой пленки сплава золота с палладием (80/20%) толщиной  $h \approx 60$  нм под действием УКИ видимого диапазона в режиме одноимпульсного воздействия при постоянной энергии  $E = 32$  нДж была сформирована двумерная квадратная трансмиссионная дифракционная решетка из микронных отверстий с периодом около 6 мкм и

диаметром  $d \approx 3$  мкм (см. рис. 3.5) и излучены инфракрасные спектры пропускающей способности дифракционной решетки без и с нанесенным монослоем родамина 6Ж.

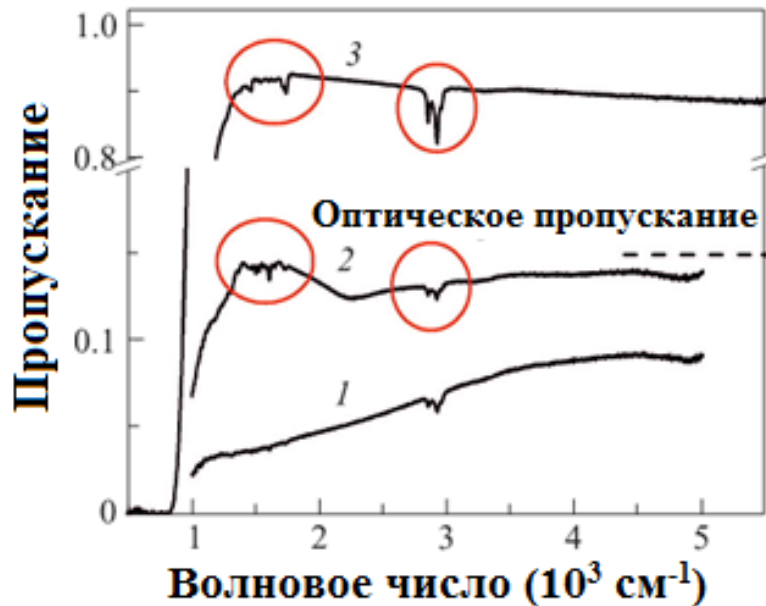


Рис. 4.4. ИК-спектры пропускающей способности  $T$  исходной пленки (кривая 1) и дифракционной решетки на этой пленке (кривая 2), а также слоя красителя на подложке  $\text{CaF}_2$  (кривая 3). Штриховая линия показывает асимптотическое значение пропускающей способности решетки в видимом диапазоне. Кружками выделены спектральные особенности, связанные с нанесенным слоем красителя.

После нормировки на величину пропускающей способности ИК-прозрачной подложки из  $\text{CaF}_2$  (кривая 3 на рис. 4.4) ИК-спектр пропускающей способности  $T$  дифракционной решетки (кривая 2) демонстрирует ряд особенностей при сравнении с исходной пленкой (кривая 1). Во-первых, наблюдаются характерный нелинейный рост в области малых спектральных волновых чисел  $\nu$  [Bethe 1944, Bouwkamp 1950, Levine 1950] и последующий максимум вблизи  $q_{max} \approx 1500 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2 на рис. 4.4), положение которого может быть связано с размером отверстий решетки как  $1/(2D)$  [Bethe 1944, Bouwkamp 1950, Levine 1950, Вейко 2011], не исключая некоторого вклада плазмон-поляритонных эффектов [Williams 2004]. Относительно низкая по сравнению с расчетными кривыми [Bethe 1944, Bouwkamp 1950, Levine 1950] амплитуда максимума в нашем случае связана с неколлимированным лучом ИК-излучения источника фурье-спектрометра и плохими плазмонными свойствами сплавного материала пленки. Наклонное падение излучения быстро уменьшает амплитуду максимума [Williams 2004], а последующее насыщение  $T$  на уровне 0.14 в более коротковолновом диапазоне ( $2000\text{-}5000 \text{ см}^{-1}$ ) качественно согласуется с предшествующими теоретическими расчетами [Bethe 1944, Bouwkamp

1950, Levine 1950] и количественно - с величиной  $T$ , измеренной непосредственно в оптическом диапазоне ( $\approx 0.15$ ).

Кроме указанных спектральных особенностей, характерных для самой дифракционной решетки, при нанесении слоя красителя родамина в ИК-спектрах появляются спектральные линии ИК-активных колебаний его молекул в областях  $\nu = 1400 - 1800$  и  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.5). В “красной” области ИК-спектры красителя драматически различаются для его слоев на поверхности подложки и на решетке. В первом случае интенсивность линий быстро падает с ростом волнового числа (рис. 4.5 и 4.6). Для решетки же наблюдается обратная тенденция к росту интенсивности линий с монотонно растущим фактором усиления, достигающим  $\sim 10$ . Однако линия поглощения вблизи  $1750 \text{ см}^{-1}$  в последнем случае подавлена и частично обрезана. В “синей” области ( $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ ) соотношение интенсивностей линий на  $2850$  и  $2920 \text{ см}^{-1}$  для подложки и решетки не меняется (рис. 4.5 и 4.6), тогда как их абсолютные интенсивности (амплитуды минимумов на рис. 4.5) для подложки и решетки пропорциональны величине пропускающей способности.

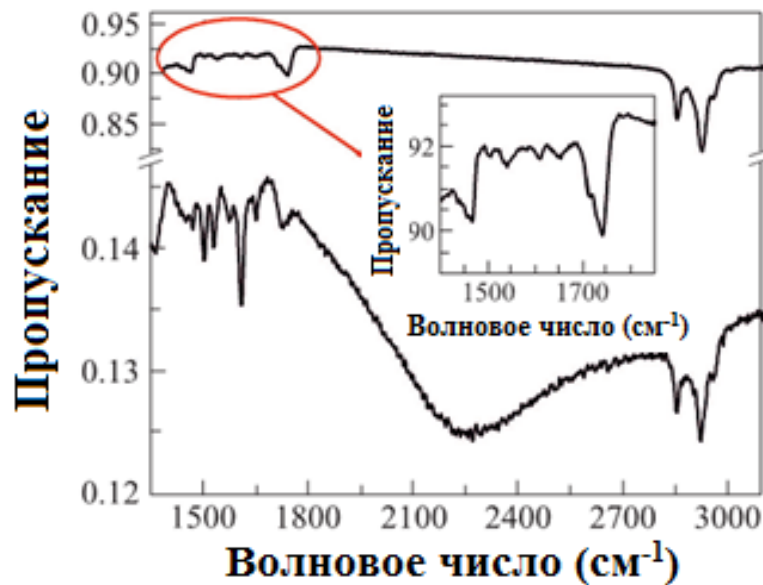


Рис. 4.5. ИК-спектры пропускающей способности  $T$  слоя красителя на дифракционной решетке (нижняя кривая) и на подложке  $\text{CaF}_2$  (верхняя кривая). Вставка – увеличенное изображение низкочастотного спектра красителя на подложке.

Наблюдаемые спектральные особенности можно связать с особенностями взаимодействия различных функциональных групп красителя с поверхностью металла – в частности, с его  $d$ -состояниями, которые могут иметь донорный или акцепторный характер, и влиять на поверхностные электромагнитные поля («химический» эффект усиления).

Напротив, спектральный диапазон  $\nu = (2800 - 3000) \text{ см}^{-1}$ , в котором эффект решетки отсутствует, с одной стороны, может отвечать волноводной моде прохождения более коротковолнового света через отверстия решетки.

Наблюдаемое значительное усиление поглощения молекул красителя для определенных участков ИК-спектра пропускающей способности трансмиссионной дифракционной решетки может представлять значительный интерес для нанофотоники. Данный эффект предполагает возможность создания ИК-сенсоров по отношению к определенным функциональным группам или даже парным сочетаниям функциональных групп органических или неорганических молекул путем соответствующего подбора разных периодов двумерной трансмиссионной дифракционной решетки и неполяризованного ИК-излучения.

Итак, в настоящей работе получены экспериментальные результаты – нарастание ИК-поглощения слоя родамина 6Ж в диапазоне  $1400 - 1600 \text{ см}^{-1}$  двумерной квадратной трансмиссионной дифракционной решетки на поверхности тонкой золотой пленки с фактором усиления порядка 10.

#### 4.2.2. УСИЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕМ НА СЕРЕБРЯНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКЕ

Массив микроотверстий размером  $4 \text{ мм} \times 4 \text{ мм}$  (около полумиллиона микроотверстий) на серебряной пленке толщиной 30 нм на ИК-прозрачной подложке  $\text{CaF}_2$  (рис. 4.6 а, б) был исследован в плане резонансного ЭПС-усиленного ИК-пропускания и усиления наноструктурированной металлической поверхностью ИК-поглощения (SEIRA) в модельном веществе - родамин 6Ж (Р6Ж – химическая формула  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , молярная масса – 479.01 г/мол). ИК фурье-спектры пропускания подложки  $\text{CaF}_2$ , серебряной пленки и массива микроотверстий ( $d \approx 4 \text{ мкм}$  и  $a_0 \approx 6 \text{ мкм}$ ) с молекулами родамина 6Ж наносились в каждом случае в виде капель в 0.05 мл из 100 пМ этанольного раствора с  $5 \times 10^{12}$  молекулами (с разведением  $\sim 1:10^9$ ), что эквивалентно, в среднем, монослою молекул Р6Ж. Эти спектры, нормированные на пропускание подложки  $\text{CaF}_2$ , представлены на рис. 4.6в, г, по которым можно судить о характерных провалах в спектрах в диапазонах  $\nu = 900 - 1300 \text{ см}^{-1}$  и  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ , которые представляют собой аналитические сигналы Р6Ж. Большой массив микроотверстий с ППП-усиленным ЭПС обеспечивает сильные и надежные сигналы пропускания, что позволяет изучать распределения Р6Ж (т. е. потенциальных эффектов предконцентрирования или деконцентрирования) и спектральные характеристики на поверхности массива благодаря точной

подстройке физико-химического сорбционного взаимодействия со структурированной поверхностью Ag и подложкой  $\text{CaF}_2$ .

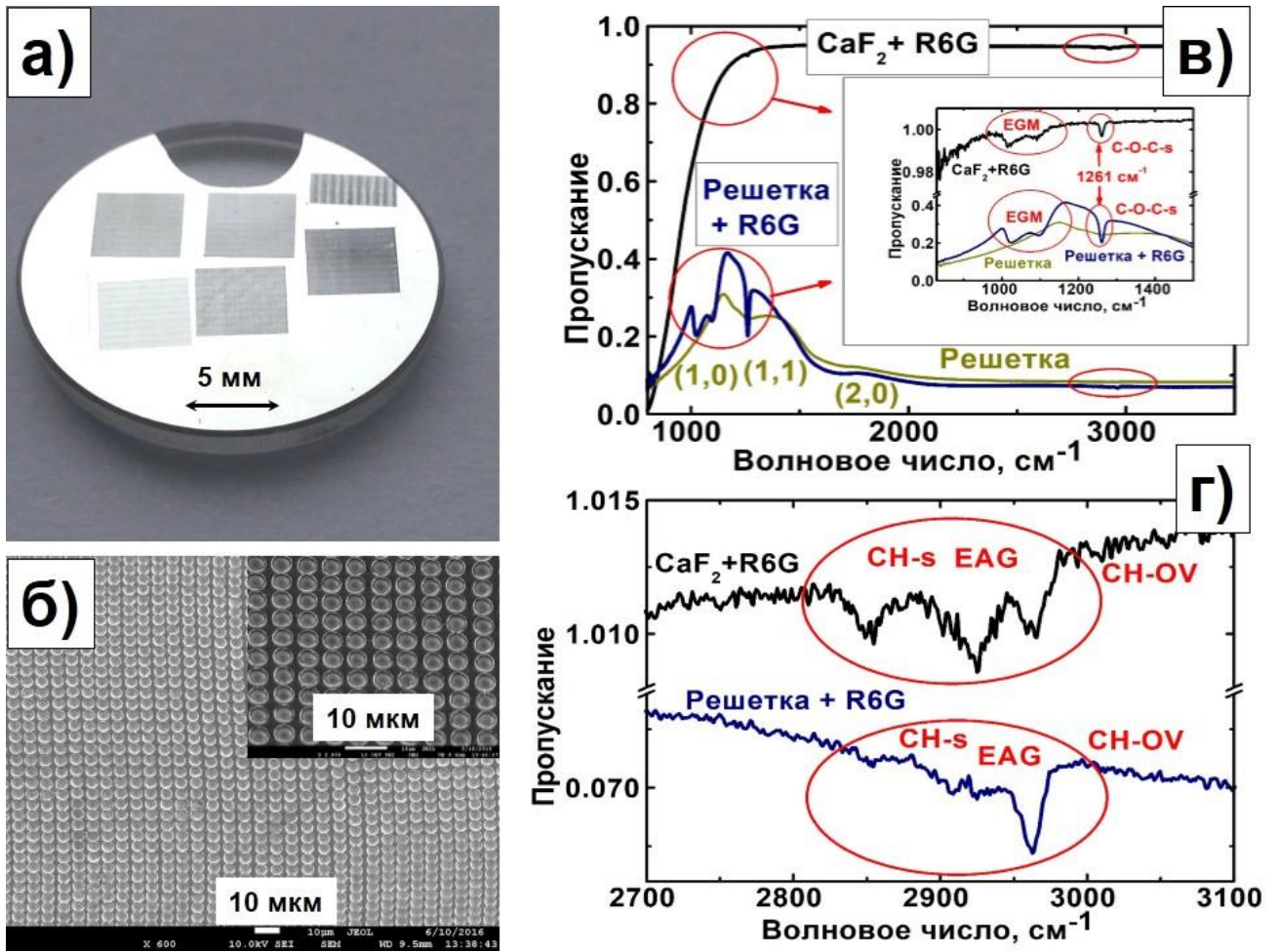


Рис. 4.6. (а) Оптическое изображение (общий вид) диска  $\text{CaF}_2$  шириной 11 мм с Ag-пленкой толщиной 30 нм и несколькими массивами микроотверстий (типичный квадрат 4 мм × 4 мм). б) SEM изображение решетки с  $d \approx 4$  мкм и  $a_0 \approx 6$  мкм (вставка: увеличенное изображение). в) Нормированные ИК-спектры пропускания решетки с  $d \approx 4$  мкм и  $a_0 \approx 6$  мкм ((1,0), (1,1) и (2,0) - пики резонансного пропускания) и решетки с монослоем Р6Ж; ИК-спектр пропускания подложки  $\text{CaF}_2$  с монослоем Р6Ж приведен для сравнения. Вставка: увеличенное изображение нормированного пропускания для низких волновых чисел с обозначением полос поглощения Р6Ж на подложке  $\text{CaF}_2$  и на решетке (см. различные верхние и нижние диапазоны) подробно обсуждается в тексте. г) Увеличенное изображение нормированного коэффициента пропускания для высоких волновых чисел в области обертона (растягивающее колебание СН-OV-C-H в области обертона) с обозначением полос поглощения Р6Ж на подложке  $\text{CaF}_2$  и на решетке (см. подробности в тексте).

Во-первых, рассматривалось настоящее, по-видимому, неоднородное покрытие поверхности Р6Ж с учетом различной гидрофильности металлических и диэлектрических ( $\text{CaF}_2$ )

участков на подложке  $\text{CaF}_2$  и на решетке. Такая внутренняя калибровка проводилась с учетом волноводного пропускания через массив в среднем ИК-диапазоне  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  на уровне пропускания  $\approx 0.08$  (8%) чистой решетки и  $\approx 0.069$  (6.9%) решетки с монослоем Р6Ж. Соответствующие пропускания провалов полос Р6Ж составляют  $0.11\%$  ( $\approx 2850 \text{ см}^{-1}$ ),  $0.35\%$  ( $\approx 2920 \text{ см}^{-1}$ ) и  $0.2\%$  ( $\approx 2960 \text{ см}^{-1}$ ) на подложке  $\text{CaF}_2$ , которые представляют комбинацию растягивающих мод С-Н основного ксантенового кольца (КК), фенильной, этильной и метильной группы с внешними групповыми модами (EGM – external group modes) для более низких волновых чисел [Сое 2007], тогда как для остальных волновых чисел соответствующие моды лежат ниже значений обертонов растяжения С-Н (рис. 4.6 г). На решетке эти полосы поглощения Р6Ж в среднем показывают почти в 7 раз более низкие сигналы  $0.04\%$  ( $\approx 2850 \text{ см}^{-1}$ ),  $0.03\%$  ( $\approx 2920 \text{ см}^{-1}$ ), а поглощение Р6Ж при  $2960 \text{ см}^{-1}$  неожиданно оказывается даже в два раза сильнее ( $0.4\%$ ). По сравнению с 13-кратным увеличением ИК-пропускания через подложку  $\text{CaF}_2 - 92\%$  против  $7\%$  для этой решетки, такое 7-кратное снижение поглощения Р6Ж на решетке эффективно означает увеличение поглощения Р6Ж, в среднем, в 2 раза, с соответствующим 26-кратным усилением полосы поглощения при  $2960 \text{ см}^{-1}$ . В общем случае, такое усиление может происходить из-за плазмонов (спектрально-однородных в узком диапазоне  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ ) или химических факторов (Р6Ж-Ag- связывания [Сое 2007], спектрально-селективного для разных связей Р6Ж), которые будут обсуждаться ниже при анализе характерных полос поглощения. В то же время, принимая во внимание минимальные условия усиления при  $2920 \text{ см}^{-1}$ , 13-кратное различие в поглощении Р6Ж на  $\text{CaF}_2$  и на решетке можно ожидать по всему ИК-спектру при отсутствии соответствующих плазмонных и химических факторов усиления.

В нескольких основных характерных полосах поглощения Р6Ж в диапазоне  $900-1300 \text{ см}^{-1}$  (самый сильный на  $1261 \text{ см}^{-1}$ ) проявляется сильный контраст – 20-40-кратное увеличение по сравнению с неусиленными полосами ИК-поглощения на подложке  $\text{CaF}_2$  (см. рис. 4.6в, табл. 8). В частности, в исходном ИК-спектре (см. рис. 4.6в, табл. 8) и в нормированном (вставка на рисунке) с монослоем Р6Ж на подложке  $\text{CaF}_2$  имеются хорошо известные достаточно широкие полосы, приходящиеся на  $\approx 1020 \text{ см}^{-1}$  (EGM,  $0.6\%$ ) и  $\approx 1090 \text{ см}^{-1}$  (фенильная группа,  $0.4\%$ ), в то время как довольно узкие на  $\approx 1262 \text{ см}^{-1}$  (растяжение XR С-О-С,  $0.3\%$ ). Эти полосы полярных EGM этил/метиламино и XR С-О-С групп, а также фенильной группы возникают при видимом отсутствии очень сильных ИК-полос EGM, С-Н деформирования ( $1305 \text{ см}^{-1}$ ), неидентифицированных колебаний EGM при  $1500 \text{ см}^{-1}$  и  $1528 \text{ см}^{-1}$  и скелетных растягивающих колебаний внешней фенильной группы ( $1606 \text{ см}^{-1}$ ) [Сое 2007]. Очевидно, что на полярной (ионной) подложке  $\text{CaF}_2$  следует использовать ИК-поглощение главным образом для соответствующих полярных (амино-, С-О-С, СО и С=О) групп и в меньшей степени для

поляризуемых (сопряженного ксантенового кольца, фенильных) групп, индуцирующих незначительные «красные» спектральные смещения из-за слабого ослабления связи (В данной работе протяжённая полоса XR C-O-C наблюдается при  $\approx 1262 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с ее нормальным проявлением на  $\approx 1269 \text{ см}^{-1}$  [Coe 2007], тогда как спектральное смещение для комбинационного рассеяния не наблюдается при поглощении EGM при  $1020 \text{ см}^{-1}$ , а полоса фенильной группы ИК/Раман приходится на  $1090 \text{ см}^{-1}$ ).

Для сравнения, решетка демонстрирует гораздо более сильные смещения этих протяжённых полос, которые теперь проявляются на  $\approx 1025 \text{ см}^{-1}$  (EGM, 12%) и  $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$  (фенильная группа, 13%), но узкая линия сохраняет своё положение  $\approx 1262 \text{ см}^{-1}$  (растяжение XR C-O-C, 13.5%). Известно, что последняя участвует в комплексообразовании Ag-Р6Ж [Coe 2007], подавляя эффективный квантовый выход обычной люминесценции Р6Ж, по-видимому, за счет переноса заряда фотовозбужденных электронов. Другие группы приобретают чуть более сильное связывание («голубые» смещенные широкие полосы при  $\approx 1025 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$  на рис. 4.6в и его вставка), по-видимому, из-за ориентационного сопряжения фенильной группы, которая обычно скручена почти перпендикулярно плоскости XR [Coe 2007] и EGM (C-O группа) к  $\pi$ -электронной системе плоского ксантенового кольца (возможно, через металлическую поверхность). Это указывает на то, что эти полосы поглощения усилены по отношению к другим основным ИК-активным полосам поглощения в Р6Ж не только 5-кратным ППП-опосредованным электромагнитным ЭПС (рис.4.6в, по сравнению с плато с высоким волновым числом), но и квазихимическим – перенос заряда d-электронными парами доноров на основе и потенциал изображения – на поверхности Ag. Такие сильные химические взаимодействия при комплексообразовании Ag-Р6Ж могут объяснить появление преобладающей комбинированной ИК-полосы поглощения при  $2960 \text{ см}^{-1}$  на рис. 4.6г.

Следовательно, высоковолновое 13-кратное усиление поглощения Р6Ж в области ЭПС  $900 - 1300 \text{ см}^{-1}$  содержит в себе (4 – 6)-кратное увеличение посредством эффекта усиления ЭПС, с последующим 60 – 100-кратным усилением за счёт химических эффектов на поверхности серебра, что приводит к аналитическому усилению в 20 – 40 раз для XR и EGM при  $\approx 1024 \text{ см}^{-1}$ ,  $\approx 1097 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 1261 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с подложкой  $\text{CaF}_2$  на рис. 4.6в. В той же линии ни один из других плазмонных материалов – Cu, Al и Au/Pd сплав – не проявлял подобный эффект SEIRA в своих решетках с одинаковыми структурными параметрами. Это указывает не только на критическое и не полностью понятое воздействие химической связи в молекулах аналита (даже в случае часто используемого модельного аналита Р6Ж), но и на важный химический вклад комплексообразования аналит-металл.

Таблица 8. Коэффициент поглощения подложки CaF<sub>2</sub> и решетки микроотверстий диаметром 4 мкм на серебряной пленке толщиной 30 нм без и с монослоем Р6Ж в характеристической линии.

Подложка/Диапазон (см <sup>-1</sup> )	1024	1097	1261	2857	2927	2962
<b>CaF<sub>2</sub></b>	0.0011	0.0008	0.0003	0.0019	0.0035	0.0014
<b>Ag-плёнка</b>	n/a	n/a	n/a	0.0004	0.0009	0.0006
<b>Сенсор № 3</b>	0.0432	0.0375	0.1364	0.0011	0.0019	0.0038

Так как ИК-поглощение R6G на подложке CaF<sub>2</sub> не усиливается, такая подложка демонстрирует внутренние линии поглощения красителя R6G во всем полученном спектре [Majoube 1991] (см. табл. 8) и может рассматриваться как естественный эталонный образец. Сенсор с диаметром 4 мкм и периодом 6 мкм, напротив, должен проявлять эффект SEIRA приблизительно при  $\nu < 1600 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в более коротковолновом диапазоне  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  субдифракционное ИК-излучение ( $\lambda \leq 3.5 \text{ мкм}$ ) проходит через отверстия диаметром 4 мкм в волноводном режиме, т.е. без усиленного SEIRA поглощения аналитическим красителем Р6Ж (см. табл. 8). С учетом возможного неоднородного распределения – предконцентрирования или деконцентрирования – аналита на пленке и в микроотверстиях из-за разных способов смачивания металла пленки и диэлектрика подложки – была разработана методика внутренней калибровки линий ИК-поглощения в спектрах пропускания по обертонам в области  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.6) (здесь ИК-излучение проходит через решетку в волноводном режиме из-за многократного превышения его длины волны размеров отверстия и периода решетки). Следовательно, для более детального сравнения, поглощение монослоя R6G на серебряной пленке рассматривалось для этих двух характерных диапазонов –  $1000 - 1300 \text{ см}^{-1}$  и  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 8). Следует отметить, что локальное распределение аналита (например, его однородность) в аналогичных экспериментах ГИПС и SERS, как правило, не контролируется – за исключением редких случаев, когда аналит наносится методом спин-коатинга в полимеризующемся слое. Однако, в этой работе впервые была проведена внутренняя калибровка содержимого Р6Ж в области чувствительности массивов микроотверстий путем поддиапазонного сравнения поглощения Р6Ж для сенсора и подложки CaF<sub>2</sub>.

Соотношение коэффициента поглощения сенсора и подложки CaF<sub>2</sub> с монослоем родамина 6Ж на среднем ИК-диапазоне (первые три колонки в таблице 8) демонстрирует аналитическое усиление SEIRA -  $40 \pm 11$ ,  $47 \pm 19$  и  $455 \pm 230$  раз в области  $1024$ ,  $1097$  и  $1261 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Эти усиления поглощения сравнимы с ранее полученными значениями  $\sim 10^2 - 10^3$  [Hartstein 1980, Osawa 1991, Osawa 1993, Endres 2006] (вплоть до теоретически оцененного усиления  $\sim 10^4$  [Kundu



2008]). Однако, при нормировке поглощения в ближнем ИК-диапазоне к шестикратному усилению (см. выше), спектральное чувствительное физическое усиление SEIRA показывает умеренные значения – в  $7 \pm 2$ ,  $8 \pm 3$  и  $76 \pm 38$  раз в области 1024, 1097 и  $1261 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Кроме того, предел обнаружения РБЖ для сенсора, взятый при самом большом усилении SEIRA в области  $1261 \text{ см}^{-1}$ , равен  $\text{LOD} = \Delta/A_{1261} \approx 10^{-2}$  монослоя красителя на  $3\sigma$  уровне.

По сравнению с нашими предыдущими исследованиями в области гигантского ИК-поглощения света (ГИПС), выполненными на пленках коммерческого сплава золота с палладием (80:20%) [Zayarny 2014], «плохого» с точки зрения плазмоники, в этой работе использовались чистые пленки серебра с чистотой 99.99%, в которых усиление поглощения получилось выше. Это, как ожидалось, обеспечило значительно более высокие значения аналитического – 455 против 5 [Zayarny 2014, Danilov 2016] и физического –76 по сравнению с 20 [Zayarny 2014, Danilov 2016] усиления с высоким фактором порядка для чистого металла. Между тем, существуют дополнительные способы повышения чувствительности SEIRA/(R) для неполяризованных ИК-источников, использующих эту платформу – например, путем изготовления более регулярных квадратных массивов микроотверстий [Zayarny 2014, Williams 2004, Danilov 2016], сравнивая, например, с нерегулярными наноболочками или nanoостровками [Hartstein 1980, Osawa 1991, Osawa 1993, Endres 2006, Kundu 2008]. Кроме того, после тестирования чувствительности сенсора с микроотверстиями на серебряной пленке на протяжении нескольких месяцев, важнейшей проблемой является его защита от старения и загрязнения, например, путем осаждения диэлектрического разделительного слоя толщиной в нанометр, чтобы обеспечить возможность многократного использования в зондировании SEIRA/(R).

Проведенные исследования показали не только потенциальные возможности метода ГИПС при анализе нанокolicеств аналита – высокую аналитическую чувствительность (усиление), но также и бесфоновый характер измерений (в отличие от SERS, люминесценция аналита не влияет на измерения в ИК-области) и возможность внутренней калибровки концентрации аналита (по сравнению с диэлектрической подложкой).

#### 4.2.3. ДИФРАКЦИОННАЯ МИКРОРЕШЕТКА КАК НОВАЯ ОПТИЧЕСКАЯ БИОСЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА

Культура бактерий была произведена бактериологической лабораторией инфекционной больницы № 2 города Москвы. Бактерии были выращены в питательной среде и затем помещены в натрий-фосфатный буфер. Около 1 мл суспензии было размещено на сенсоре и на неструктурированной серебряной плёнке, затем высушено при комнатной температуре и

инактивировано 70% раствором этанола. Как известно [Baikova 2015], такие образцы демонстрируют все основные характеристики молекулярных колебаний следов бактерий в их рамановских спектрах.

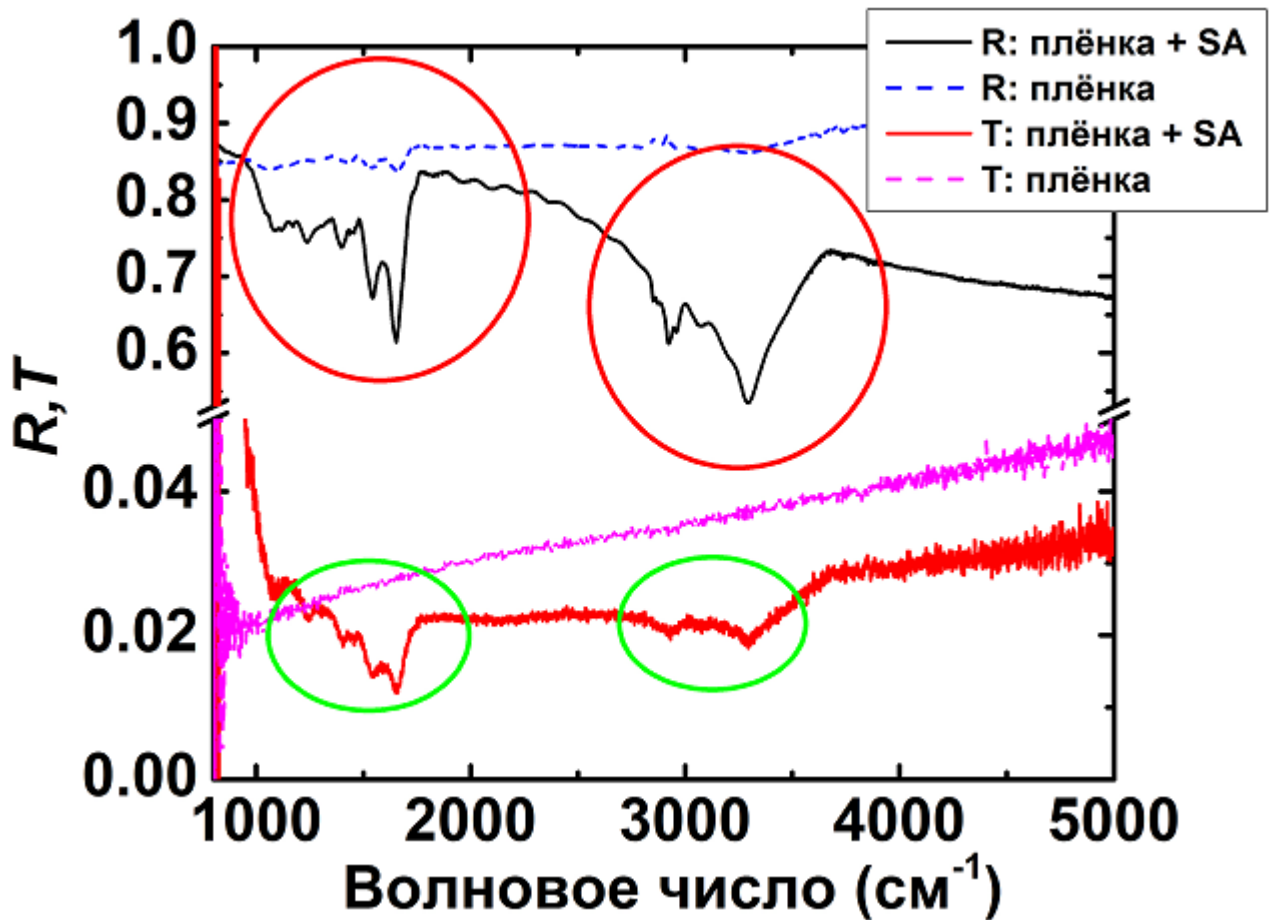


Рис. 4.7. ИК- спектры пропускания (Т-нижние кривые) и отражения (R-верхние кривые) серебряной пленки толщиной 30 нм без и с монослоем БС. Красными и зелеными эллипсами выделены характеристические линии ИК-поглощения БС и их высокочастотные обертоны.

Дифракционная решетка с диаметром 4 мкм и периодом 6 мкм на серебряной пленке толщиной 30 нм на подложке  $\text{CaF}_2$  демонстрирует (рис. 4.7 и далее) меньшее поглощение БС в режиме передачи (пропускания) из-за изначально низкого коэффициента пропускания пленки,  $T_{\text{film}} \approx 0.02$ . Основная зона поглощения БС лежит в диапазоне  $1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  и является, конечно же, значительно более сильной, чем на обертонах в диапазоне  $2800 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{t,\text{max}} \approx 0.002$ ). Однако в режиме отражения максимум поглощения бактерий значительный, но не очень высокий ( $A_{r,\text{max}} \approx 0.25$ ), даже если интенсивность падающего или отражённого света почти в 50 раз выше ( $R_{\text{film}}/T_{\text{film}} \approx 0.9/0.02 \approx 45$ ), что даёт дополнительный эффективный двухпроходный коэффициент поглощения в слое стафилококка по сравнению с однопроходным коэффициентом в режиме на пропускание. Более того, отношение величин поглощения для основных зон и обертонов в

режиме отражения неожиданно составляет почти 1, указывая на некоторые возможные плазмонные эффекты в нелинейном комбинационном ИК-поглощении обертонов. В обоих режимах характерные зоны поглощения накладываются на фоновую поглощающую компоненту, при постоянном увеличении частоты (см. сравнение чистых и покрытых образцов на рис. 4.7).

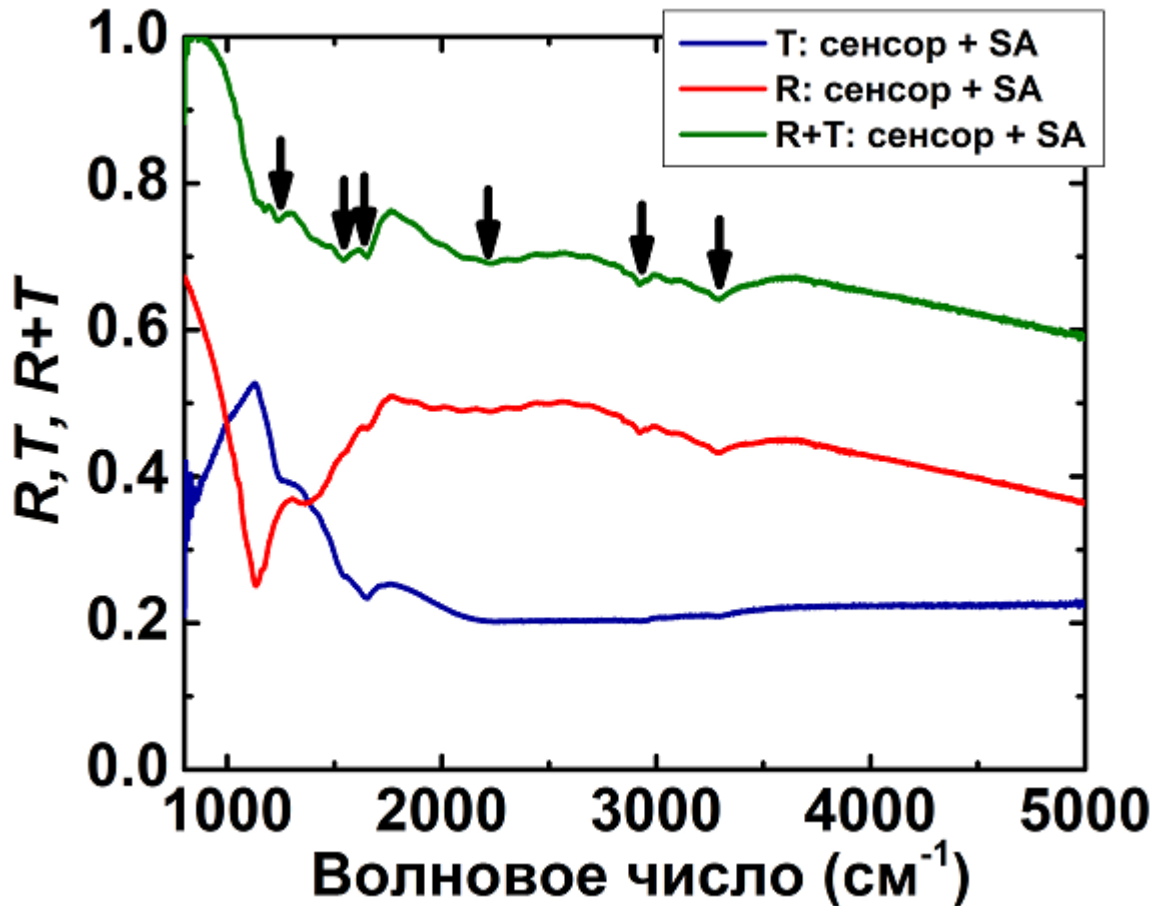


Рис. 4.8. ИК- спектры пропускания (Т - нижняя кривая) и отражения (R - средняя кривая), а также суммы (R + Т - верхняя кривая) сенсора с монослоем БС. Стрелки указывают характерные полосы поглощения БС.

Далее, ИК спектры пропускания и отражения сенсора с нанесённым на него слоем БС обладают некоторыми характерными особенностями (рис. 4.8). В частности, наблюдаются низкочастотный резкий максимум пропускания Т и резкий минимум коэффициента отражения R, которые предсказываются теорией дифракции на отверстиях диаметром порядка 4 мкм и последующая платообразная спектральная область. Дифракционная природа данных экстремумов демонстрируется медленным и монотонным уменьшением суммы спектров R+T (рис. 4.8), где наименьшие минимумы объясняются поглощением БС. Слой стафилококка приводит к появлению характерных полос поглощения, которые отчётливо видны на спектральной сумме, в то время как в режиме пропускания такие области появляются только

вблизи  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $3300\text{ см}^{-1}$  (а обертоны – в режиме отражения) соответственно. Данные спектральные особенности будут более детально рассмотрены ниже.

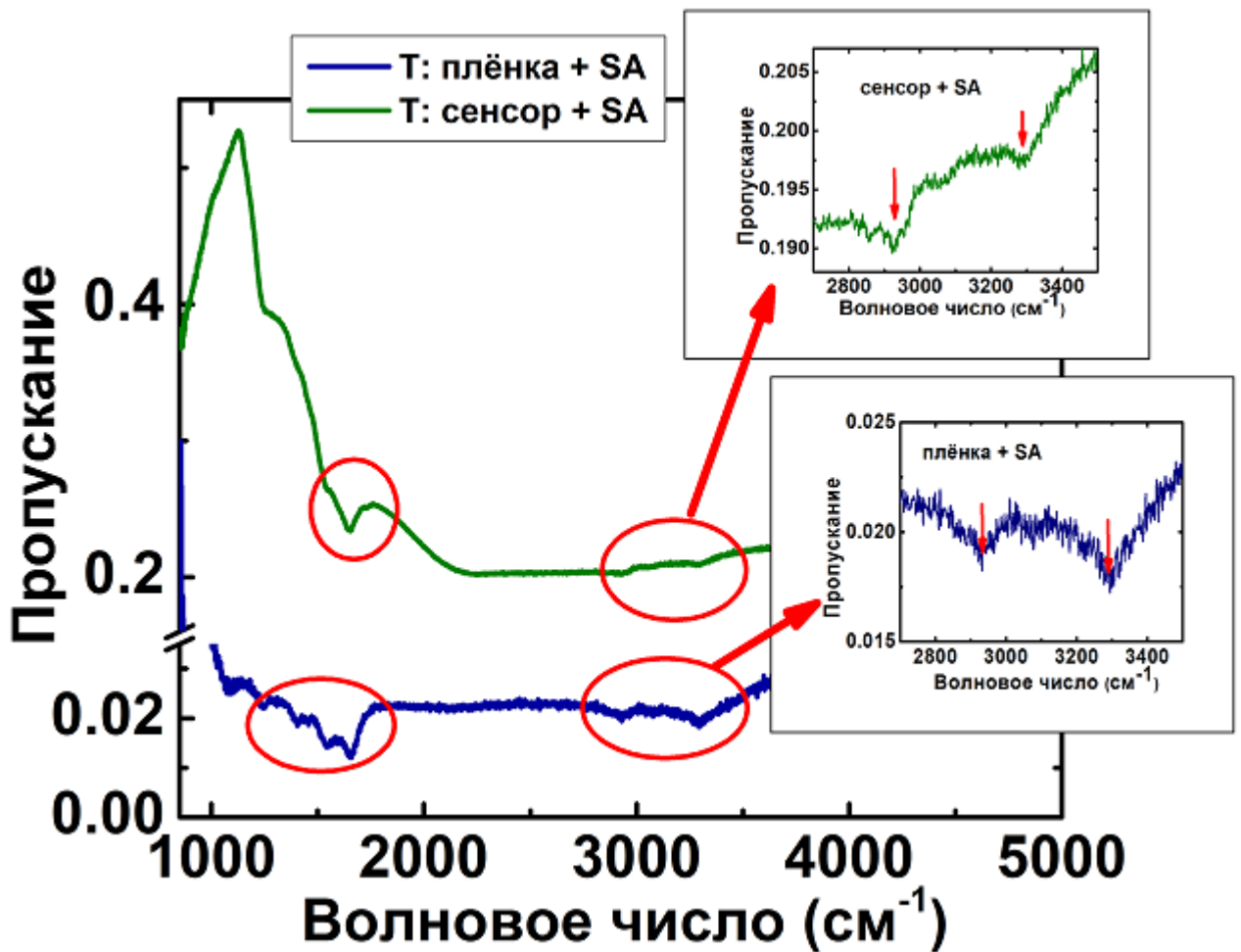


Рис. 4.9. ИК- спектры пропускания (Т) пленки (нижняя кривая) и сенсора (верхняя кривая) с монослоем БС. Красными эллипсами выделены характеристические линии поглощения БС и их высокочастотные обертоны. Красные стрелки указывают вставки, представляя увеличенные виды амплитуд обертонов для внутренней калибровки.

Сравнение полос поглощения стафилококка, наблюдаемых в режиме пропускания для плёнки и сенсора показывает, что основные полосы поглощения бактерий (провалы пропускания в области  $900 - 1600\text{ см}^{-1}$  на рис. 4.9) попадают в полосы разных порядков резонансного усиления пропускания сенсора. Кроме того, полосы поглощения стафилококка появляются ещё и как обертоны в диапазоне  $2800 - 3700\text{ см}^{-1}$  с почти равными амплитудами для плёнки и сенсора (см. вставки на рис. 4.9), указывая на то, что более высокая величина коэффициента пропускания сенсора в среднем ИК-диапазоне не приводит к более сильному коэффициенту поглощения стафилококка. Сопоставление уровней поглощающей способности для основных и обертонных полос поглощения бактерий на пленке и сенсорной подложке даёт возможность осуществления внутренней калибровки распределения образца и оценки чувствительности сенсора. Таким

образом, величины основных характеристик, говорящих о спектрах поглощения стафилококка –  $A_{t,max} \approx 0.007$  для плёнки и  $A_{t,max} \approx 0.025 - 0.03$  для сенсора – можно непосредственно сравнить, обнаружив 3 – 4-кратное усиление для серебряной плёнки, так же как и в случае предыдущего эксперимента с родамином 6Ж [Danilov 2016]. Это может означать 10-кратное расчётное усиление сенсора по сравнению, например, с  $\text{CaF}_2$  подложкой [Danilov 2016]. При этом, для сенсора полосы поглощения бактерий попадают в области сильной модуляции пропускания и поэтому в начительной степени «замываются».

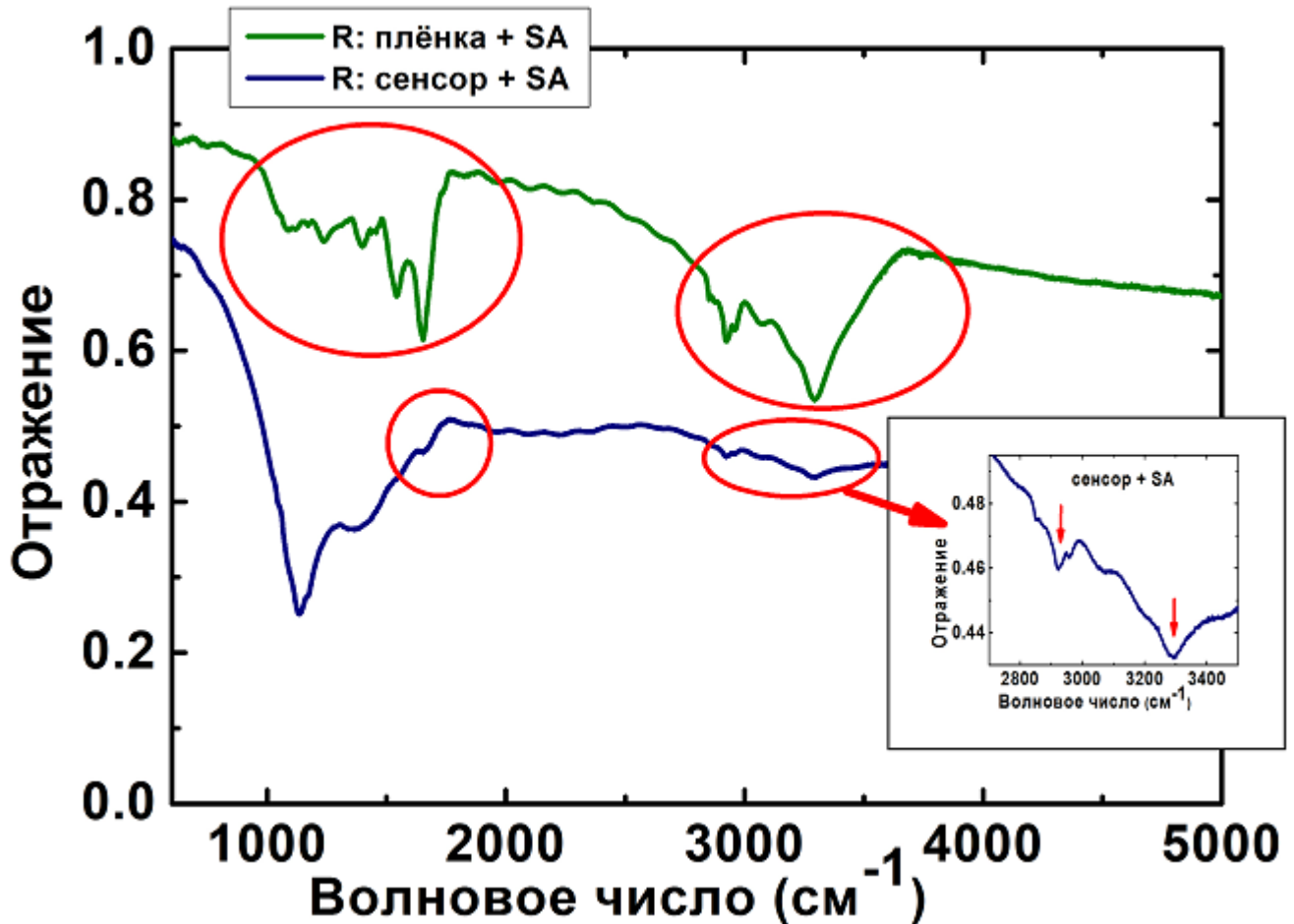


Рис. 4.10. ИК- спектры отражения (R) пленки (верхняя кривая) и сенсора (нижняя кривая) с монослоем БС. Красными эллипсами выделены характеристические линии поглощения БС и их высокочастотные обертоны. Красные стрелки указывают вставки, представляя увеличенные виды амплитуд обертонов для внутренней калибровки.

В режиме отражения для сенсора полосы поглощения бактерий попадают в области сильной модуляции пропускания и поэтому в начительной степени «замываются» (см. очень маленький коэффициент поглощательной способности  $A_{r,max} \approx 0.01$  для основных спектров поглощения и обертонов на рис. 4.10). С другой стороны, обычное отражение от серебряной плёнки с нанесённым слоем стафилококка приводит к сильно выраженным полосам поглощения

как и для основных, так и для обертоновых диапазонов, указывая на низкую чувствительность сенсора в данном режиме.

В итоге, сравнение метода SEIRA и наночастиц золота, покрытых серебряной плёнкой, выступающей в роли SERS-подложки [Gonchukov 2016] показывает 10-кратное аналитическое усиление характеристик спектров поглощения стафилококка, в то время как в случае глубокозалегающих фрагментов каротеноида, таких как следы бактерии стафилококка, могут также быть обнаружены в ИК-диапазоне, что позволяет быстро осуществлять нахождение спектров патогенных микроорганизмов.

#### 4.3. ВЫВОДЫ

Итак, в настоящей работе экспериментально обнаружено нарастание ИК-поглощения слоя родамина в диапазоне  $1400 - 1600 \text{ см}^{-1}$  с максимальным фактором усиления порядка 10 для двумерной квадратной трансмиссионной дифракционной решетки на поверхности тонкой пленки сплава золота с палладием, а также с максимальным фактором усиления порядка 455 на пике  $1261 \text{ см}^{-1}$  на поверхности тонкой серебряной пленки.

В данной работе была протестирована новая оптическая платформа для поверхностно-усиленного ИК-поглощения/отражения, основанная на массиве микроотверстий, в качестве материала была использована серебряная плёнка. Продемонстрировано 10-кратное аналитическое усиление характеристик полос поглощения стафилококка, в то время как глубокозалегающие фрагменты каротеноида, такие как следы данных бактерий, были также обнаружены в ИК-спектре. Всё это делает возможным быстрое спектральное обнаружение многих патогенных микроорганизмов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена сверхскоростному созданию на воздухе больших массивов нано- и микроотверстий в тонких металлических пленках под действием сильнофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов и исследованию их спектральных, а также сенсорных свойств в ИК-диапазоне.

Исследования, проведенные в диссертационной работе, являются весьма актуальными с фундаментальной и прикладной точек зрения. В частности, результаты исследования продемонстрировали возможность выбора оптимальных режимов формирования микроотверстий с различными диаметрами на тонких металлических пленках варьированной толщины различных материалов под действием сильнофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с варьированной энергией и частотой следования импульсов, а также скоростью сканирования поверхности пленок. В результате, в работе удалось в выбранных режимах под действием сильнофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов сформировать на тонких металлических пленках различных материалов варьированной толщины большие массивы (решетки) микроотверстий с числом элементов до одного миллиона, с различными диаметрами и периодами, которые показывают аномальное резонансное пропускание, зависящее от толщины и материала пленок, а также диаметра и периода отверстий. В области резонанса пропускания решеток микроотверстий экспериментально наблюдалось усиленное ИК-поглощение родамина 6Ж и бактерий золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*), представляющее интерес для разработки хемо- и биосенсорных подложек для ИК-спектроскопии.

**Основные научные результаты**, полученные автором, являются новыми и состоят в следующем:

1. Экспериментально определены оптимальные режимы формирования микроотверстий с диаметрами 2 – 4 мкм на тонких серебряных пленках различной толщины 30 – 150 нм, с диаметром 3 мкм и периодом 6 мкм на пленке сплава золота с палладием толщиной 60 нм, а также с периодами 5 – 8 мкм на тонких металлических пленках алюминия, меди и сплава золота с палладием с одинаковой толщиной 50 нм под действием сильнофокусированных (числовая апертура – 0.25) лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и длительностью 220 фс с энергией и частотой следования импульсов, варьированными, соответственно, в диапазонах 0 – 2 мкДж и 0 – 500 кГц, а также скоростью сканирования поверхности пленок 0 – 6 мм/с. Найденные режимы позволяют с высокой производительностью формировать большие (например, для целей ИК-спектроскопии – 4 мм x 4 мм) массивы этих микроотверстий с периодами 5 – 8 мкм.
2. Для массивов микроотверстий с диаметром 4 мкм и периодом 6 мкм в серебряных

пленках разной толщины 50 – 150 нм наблюдается: обычное – с зависимостью четвертой степени – пропускание в пленке с толщиной 150 нм, плазмонно-усиленное пропускание в пленках средней толщины 100 нм и усиленное на много порядков близкое к волноводному пропускание в тонкой пленке (50 нм). При варьировании диаметра отверстия (2 – 4 мкм) в серебряной пленке толщиной 50 нм плазмонно-усиленное пропускание наблюдается при меньших диаметрах, а при максимальном диаметре реализуется переход к волноводному режиму пропускания.

3. Плазмонное усиление пропускания проявляется также в спектральном положении различных порядков резонансного пропускания массивов микроотверстий на металлических пленках алюминия, меди, серебра, сплава «золото-палладий» толщиной 50 нм, которое определяется плазмон-поляритонным эффектом для тыльной стороны пленки. Контраст пиков резонансного пропускания хуже для сплава, чем для чистых металлов, а также для более высоких отношений диаметра к периоду микроотверстий.
4. В области резонанса пропускания массива микроотверстий с диаметром 4 мкм и периодом 6 мкм на серебряной пленке толщиной 50 нанометров в области волновых чисел  $1000 - 1500 \text{ см}^{-1}$  реализуется усиленное (до 455 раз) ИК-поглощение родамина 6Ж и бактерий золотистого стафилококка.



## ТЕРМИНОЛОГИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

УКИ	Ультракороткий лазерный импульс
ПЭВ	Поверхностная электромагнитная волна
ГКР	Гигантское комбинационное рассеяние
ГИПС	Гигантское инфракрасное поглощение света
ИК	Инфракрасный
АСМ	Атомно-силовой микроскоп (AFM - Atomic-force microscopy)
ОМ	Оптический микроскоп
SPP	Surface Plasmon-Polariton (Поверхностный Плазмон-Поляритон или ППП)
ЭМ	Электромагнитный
БС	Бактерии золотистого стафилококка (SA - Staphylococcus aureus)
ЭЛЛ	Электронно-лучевая литография (EBL - Electron beam lithography)
PDMS	Polydimethylsiloxane (полидиметилсилоксан)
ППРР	Поверхность повышенного рассеяния Рамана Raman scattering
SERS	Surface-enhanced Raman scattering
EF	Enhancement factor
FDTD	Finite-difference time-domain
СЭП	Суммированные электрические поля
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
АСМ	Атомно-силовая микроскопия (AFM - Atomic-force microscopy)
ИТО	Indium tin oxide
КУ	Коэффициент усиления
ИЛЛ	Ионно-лучевая литография
НСЛ	Наносферная литография
КЛЛ	Коллоидная литография
ФИП	Сфокусированный ионный пучок (FIB - Focused ion beam)
ФР	фоторезист
СЗМ	Сканирующий зондовый микроскоп (SPM — Scanning Probe Microscope)
ЛА	Лазерная абляция
МД	Молекулярно-динамический
ПУКРС	Поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света
ППР	Поверхностного плазмонного резонанса
SPR	Surface plasmon resonance
ЦПНМ	центрированные полигональные наноотверстия массивов (CPHA - centered-polygonal hole arrays)
КРС	Комбинационное рассеяние света

SEIRA	Surface-enhanced infrared absorption
СЛМ	Сканирующий лазерный микроскоп
РНК	Рибонуклеиновые кислоты
ПЗ	Полупрозрачное зеркало
ОО	Отражательный ослабитель
ВК	Видеокамера
PVD	Physical vacuum deposition
ЭДРС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ДР	Дифракционная решетка
ЭПС	Экстраординарное пропускание света
КК	Ксантеновое кольцо
EGM	External group modes

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор диссертационной работы выражает огромную благодарность моему научному руководителю Сергею Ивановичу Кудряшову за предложенную интересную тему исследований, постановку конкретных научных задач, помощь в проведении экспериментов и написании статей. Также автор выражает благодарности тем, кто участвовал в проведении экспериментов: С. В. Макарову, П. А. Данилову и И. Н. Сараевой (за обучение работы на фемтосекундной лазерной установке), Р. А. Хмельницкому – за помощь в измерениях пропускания образцов в ИК диапазоне, А. А. Руденко – за возможность визуализации поверхности образцов при помощи СЭМ. Также автор благодарен студентам и аспирантам лаборатории Газовых лазеров за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Хочу выразить благодарность всем преподавателям Кафедры квантовой радиофизики ФОПФ МФТИ за переданные знания и терпение во время их передачи за весь период обучения в МФТИ. Спасибо принимавшему меня декану ФОПФ МФТИ В. В. Киселеву, благодаря которому я получила возможность заниматься наукой. Также благодарю Юлию Маслову за помощь, поддержку и ценные указания при подготовке финальной версии диссертации.

Отдельную благодарность автор выражает своим родителям, мужу, брату и друзьям из Вьетнама за их ценные советы при подготовке диссертации, понимание и поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [Андриевский 2009] Р. А. Андриевский, А. М. Глезер. Прочность наноструктур. // Успехи Физических Наук. – 2009. – Том 179. – № 4.
- [Баграев 2009] Н. Т. Баграев, Л. Е. Клячкин, А. А. Кудрявцев, А. М. Маляренко, В. В. Романов. Сверхпроводящие свойства кремниевых наноструктур. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Том 43. – вып. 11. – с. 1481 – 1495.
- [Белотелов 2009] В. И. Белотелов, Д. А. Быков, Л. Л. Досколович и др. Оптические свойства перфорированных металлодиэлектрических гетероструктур, намагниченных в плоскости. // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – С. 1562 – 1567.
- [Белкина 1957] М. Г. Белкина. Дифракция электромагнитных волн на диске. // В сборнике: Дифракция электромагнитных волн на некоторых телах вращения. – 1957. – М. Советское радио.
- [Блинов 2016] Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин, В. В. Артемов, С. П. Палто, М. В. Горкунов. Коэффициенты пропускания света субволновыми алюминиевыми решетками с диэлектрическими слоями. // ЖЭТФ. – 2016. – том 150. – вып. 5 (11). – стр. 896 – 902.
- [Вайнштейн 1988] Л. А. Вайнштейн // Электромагнитные волны. – 1988. – М.: Радио и связь.
- [Вейко 2011] В. П. Вейко, В. И. Корольков, А. Г. Полещук, А. Р. Саметов, Е. А. Шахно, М. В. Ярчук. Исследование пространственного разрешения лазерной термохимической технологии записи дифракционных микроструктур. // Квантовая электроника. – 2011. – 41. № 7. – с. 631 – 636.
- [Данилов 2016] П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Ч. Т. Х. Нгуен, А. А. Руденко, И. Н. Сараева, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин. Структура и механизмы лазерного формирования микроконусов на поверхности серебряных пленок варьируемой толщины. // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – том 103. – вып. 8. – с. 617 – 621.
- [Гиппиус 2005] Н. А. Гиппиус, С. Г. Тиходеев, А. Крист, Й. Куль, Х. Гиссен. Плазмонно-волноводные поляритоны в металло-диэлектрических фотонно-кристаллических слоях. // Физика твердого тела. — 2005. — Т. 47, вып. 1. — С. 139 – 143.
- [Дмитрук 2014] Н. Л. Дмитрук, В. Р. Романюк, М. И. Таборская, С. Чарнович, С. Кокинсьи, Н. В. Юркович. Взаимодействие поверхностных плазмонов и интерференционных мод в тонкопленочных наноструктурах. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. - том 99. - вып. 3. - с. 146 – 149.
- [Глезер 2010] А. М. Глезер, Л. С. Метлов. Физика мегапластической (интенсивной) деформации твердых тел. // Физика твердого тела. – 2010. – Том 52. – вып. 6. С. 1090 – 1097.
- [Гордеев 2014] Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, В. Б. Ясинский, А. С. Бинчуров, В. Н. Вадимов. Конструирование и исследование наноструктурированных твердосплавных композитов с повышенным уровнем прочностных и эксплуатационных характеристик за счет

модифицирования наночастицами и термомеханической обработки. // Технологические процессы и материалы. – 2014. – № 4(56). – С. 209 – 218.

[Гусев 2000] А. И. Гусев, А. А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. // М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2000. – 224с.

[Заярный 2014] Д. А. Заярный, А. А.Ионин, И. В. Киселева, С. И.Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, И. А. Тимкин, Р. А. Хмельницкий, Ч. Т. Х. Нгуен. Усиленное инфракрасное поглощение света красителем на металлической дифракционной решетке. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т.100. - С. 332 – 335.

[Заярный 2016] Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, И. Н. Сараева, Е. Д. Старцева, Р. А. Хмельницкий. Нелинейные механизмы поглощения при фемтосекундной лазерной абляции поверхности силикатного стекла. // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – том 103ю – вып. 5ю – с.350 – 354.

[Евстрапов 2011] А.А. Евстрапов, И.С. Мухин, А.С. Букатин. Метод сфокусированного ионного пучка при формировании наноразмерных структур в микрофлюидных чипах. // Письма в ЖТФ. – 2011. – том 37. – вып. 20. – с. 32 – 40.

[Емельянов 1999] В. И. Емельянов. Самоорганизация упорядоченных дефектно-деформационных микро- и наноструктур на поверхности твердых тел под действием лазерного излучения. // Квантовая электроника. – 1999. – Том 28. - № 1. – С. 2 – 18.

[Емельянов 2014] В. И. Емельянов, Д. А.Заярный, А. А.Ионин, И. В. Киселева, С. И.Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Ч. Т. Х. Нгуен. Наномасштабная гидродинамическая неустойчивость расплава при абляции тонкой пленки золота фемтосекундным лазерным импульсом. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т.99. - С. 601 – 605.

[Иванов 2016] А. Ю. Иванов, С. Г. Степаньян, Л. Адамович, В. А. Карачевцев. Усиление наноструктурированной поверхностью серебра инфракрасного поглощения низкотемпературных тонких пленок урацила. // Физика Низких Температур. – 2016. – Том 42, Выпуск 2. – с. 142 – 148.

[Климов 2010] В. В. Климов, Наноплазмоника, Физматлит, М. – 2010. – 480с.

[Ключник 2003] Ключник А.В., Курганов С.Ю., Лозовик Ю.Е. Плазмоны на отверстиях в экране. // Физикатвердого тела. – 2003. – Т. 45. – С. 1709 – 1712.

[Краснок 2013] А. Е. Краснок, И. С. Максимов, А. Е. Денисюки др. Оптические наноантенны. // УФН183. – 2013. – с.561.

[Константинова 2013] Т.В. Константинова, П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, Ф. Ф. Кузин, П. А. Стариков, А. С. Батулин, А. В. Таусенев, А. В. Конященко, В. И. Балыкин. Наноотверстие в тонкой металлической пленке как эффективный нелинейно-оптический элемент. //ЖЭТФ. – 2013. Т. 144. – вып. 1 (7). – С. 27 – 40.

- [Палто 2016] С. П. Палто, М. И. Барник, И. В. Касьянова и др. Плазмонный электрооптический эффект в субволновой металлической нанорешетке с нематическим жидким кристаллов // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Том 103. – вып.1 – с. 27 – 31.
- [Прохоров 1990] А. М. Прохоров. Физическая энциклопедия: Том 2 Добротность – Магнитооптикаю – 1990. – М. «Советская энциклопедия».
- [Эберле 2002] Х. Г. Эберле, К. Дресслер, Х. Оертел, Ю. Бойтан, Г. Мюллер. О возможности использования массивов nanoотверстий в кремниевой пленке в качестве биочипов ближнего поля. // Квантовая электроника. – 2002. – 32(11). – С. 999 – 1002.
- [Adato 2009] R. Adato, A.A. Yanik, J.J. Amsden, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto, Mi K. Hong, S. Erramilli, and H. Altug. Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers with plasmonic nanoantenna arrays. // PNAS. – 2009. – V.106. – p. 46.
- [Adato 2010] R. Adato, A. A. Yanik, C. H. Wu, G. Shvets, and H. Altug. Radiative engineering of plasmon lifetimes in embedded nanoantenna arrays. // Opt. Express. – 2010. – V.18. – p. 4526.
- [Aizpuru 2003] J. Aizpuru, J. Aizpuru, P. Hanarp, D.S. Sutherland. Optical Properties of Gold Nanorings. // J.Phys. Rev. Lett.–2003.– V.90. – P. 057401.
- [Albrecht 1977] M.G. Albrecht and J.A. Creighton. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V. 99. – p. 5215.
- [Ahmad 2009] Ahmad Reza Hajiaboli, Bo Cui, M. Kahrizi, and Vo-Van Truong. Optical properties of thick metal nanohole arrays fabricated by electron-beam and nanosphere lithography. // Phys. Status Solidi A, - 2009. – V.206, No. 5. – p. 976 – 979.
- [Ataka 2007] Kenichi Ataka& Joachim Heberle. Biochemical applications of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. // Anal Bioanal Chem. – 2007. – V. 388. – p. 47 – 54.
- [Atwater 2010] H. A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. // Nature Mater. – 2010. – № 9. – p. 205 – 213.
- [Altewischer 2002] E. Altewischer, M. P. van Exter and J. P. Woerdman. Plasmon-assisted transmission of entangled photons. // Nature (London) - 2002. – V.418. – p.304 – 306.
- [Arabi 2011] Hesam Edin Arabi, Minkyu Park, Marzieh Pournoury, and Kyunghwan Oh. Enhanced optical transmission through sub-wavelength centered-polygonal hole arrays in silver thin film on silica substrate. // Optics Express. – 2011. – Vol. 19. – No. 9. – P. 8514 – 8525.
- [Aroca 2006] R. Aroca. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy. // Wiley, New York. – 2006.
- [Baida 2002] F. I. Baida and D. Van Labeke. Light transmission by subwavelength annular aperture arrays in metallic films. // Opt. Commun. - 2002. – V. 209. – P. 17-22.
- [Baida 2003] F. I. Baida and D. Van Labeke. Three-dimensional structures for enhanced transmission through a metallic film: annular aperture arrays. // Phys. Rev. B. – 2003. – V.67(15). – p.155314.

- [Baikova 2016] T. V. Baikova, P. A. Danilov, S. A. Gonchukov, V. M. Yermachenko, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, T. S. Svistunova and D. A. Zayarny. Diffraction microgratings as a novel optical biosensing platform. // *Laser Phys. Lett.* – 2016 – V.13. – p.075602 (4pp).
- [Barnes 2003] William L. Barnes, Alain Dereux & Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. // *Nature.* – 2003. – Vol. 424. – p. 824 – 830.
- [Becker 1981] Becker R. S., Anderson V.E., Birkhoff R. D., Ferrell T. L., Ritchie R. H. Surface plasmon dispersion on a single-sheeted hyperboloid. // *Canadian Journal of Physics.* – 1981. – V. 59. – P. 521 – 529.
- [Bethe 1944] H. A. Bethe. Theory of diffraction by small holes. // *Phys. Rev.* – 1944. – V.66. – P. 163.
- [Betzig 1993] E. Betzig, R. Chichester. Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy. // *Science.* – 1993. V.262. – p. 1422 – 1425.
- [Bernoff 1995] A. J. Bernoff and A. L. Bertozzi. Singularities in a modified Kuramoto-Sivashinsky equation describing interface motion for phase transition. // *Physica D: Nonlin. Phenom.* – 1995. – V.85. – p.375.
- [Bonod 2005] Bonod N., Popov E., and Neviere M. Differential theory of diffraction by finite cylindrical objects. // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 2005. – V. 22. – p. 481 – 490.
- [Bouwkamp 1950] C. J. Bouwkamp. On the diffraction of electromagnetic waves by small circular discs and holes. // *Philips Res. Rep.* – 1950. – V. 5. – P. 401.
- [Brolo 2004 a] Alexandre G. Brolo, Erin Arctander, Reuven Gordon, Brian Leathem, and Karen L. Kavanagh. Nanohole-Enhanced Raman Scattering. // *Nano Letters.* – 2004. – 4 (10). – P. 2015 – 2018.
- [Brolo 2004 б] Alexandre G. Brolo, Reuven Gordon, Brian Leathem, and Karen L. Kavanagh. Surface Plasmon Sensor Based on the Enhanced Light Transmission through Arrays of Nanoholes in Gold Films. // *Langmuir* 2004. – 20. – P. 4813 – 4815.
- [Brolo 2005] Brolo A. G. et al. Enhanced fluorescence from arrays of nanoholes in a gold film. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – 127. – P.14936 – 14941.
- [Bukasov 2009] Bukasov R, Shumaker-Parry JS. Silver nanocrescents with infrared plasmonic properties as tunable substrates for surface enhanced infrared absorption spectroscopy. // *Anal. Chem.* – 2009. – V. 81. – p. 4531 – 4535.
- [Caballero 2016] Blanca Caballero, Antonio García-Martín, and Juan Carlos Cuevas. Hybrid Magnetoplasmonic Crystals Boost the Performance of Nanohole Arrays as Plasmonic Sensors. // *ACS Photonics.* – 2016
- [Chan 2006] H. B. Chan, Z. Marcet, Kwangje Woo, and D. B. Tanner. Optical transmission through double-layer metallic subwavelength slit arrays. // *Optics Letters* – 2006. – V.31(3). – p.516 – 518.

- [Chang 1982] R.K. Chang and T. E. Furtak (eds.). Surface Enhanced Raman Scattering. // Plenum Press, New York. – 1982.
- [Cheng 2015] Cheng F. et al. Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption // Scientific reports. – 2015. – T. 5.
- [Chichkov 1996] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. // Applied Physics A. – 1996. – Volume 63. – Issue 2. – P. 109 – 115.
- [Chursanova 2010] M.V. Chursanova, V.M. Dzhagan, V.O. Yukhymchuk, O. S. Lytvyn, M.Ya. Valakh, I.A. Khodasevich, D. Lehmann, D.R.T. Zahn, C. Waurisch, S.G. Hickey, Nanostructured silver substrates with stable and universal SERS properties: application to organic molecules and semiconductor nanoparticles. // Nanoscale Res Lett5, p. 403 – 409 (2010).
- [Coe 2006] James V. Coe, Shaun M. Williams, Kenneth R. Rodriguez, Shannon Teeters-Kennedy, Alexandra Sudnitsyn, Frank Hrovat. Extraordinary IR transmission with metallic arrays of subwavelength holes. // Analytical Chemistry 2006. – P. 1385 – 1390.
- [Coe 2007] Coe J. V. et al. Metal films with arrays of tiny holes: spectroscopy with infrared plasmonic scaffolding //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 47. – C. 17459 – 17472.
- [Ctistis 2007] G. Ctistis, P. Patoka, X. Wang, K. Kempa and M. Giersig. Optical transmission through hexagonal arrays of subwavelength holes in thin metal films. // Nano Lett. – 2007. – V. 7(9). – p. 2926 – 2930.
- [Danilov 2014] P A Danilov, D A Zayarnyi, A A Ionin, S I Kudryashov, S V Makarov, A A Rudenko, V I Yurovskikh, Yu N Kulchin, O B Vitrik, A A Kuchmizhak. Mechanisms of formation of sub- and micrometre-scale holes in thin metal films by single nano- and femtosecond laser pulses. // Quantum Electronics – 2014. – Volume 44. – Number 6.
- [Danilov 2016] P. N. Danilov, S. A. Gonchukov, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva and D. A. Zayarny. Background-free, highly sensitive surface-enhanced IR absorption of rhodamine 6G molecules deposited onto an array of microholes in thin silver film. // Laser Phys. Lett. – 2016. – V.13. – p. 055602.
- [de Abajo 2006] de Abajo G. F. J., Saenz J. J., Campillo I., and Dolado J. S. Site and lattice resonances in metallic hole arrays. // Opt. Express. – 2006. – V. 14(1). – P. 7 – 18.
- [Debby 2012] Debby Correia-Ledo, Kirsty F. Gibson, Anuj Dhawan, Maxime Couture, Tuan Vo-Dinh, Duncan Graham, and Jean-Francois Masson. Assessing the Location of Surface Plasmons Over Nanotriangle and Nanohole Arrays of Different Size and Periodicity. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – 116. – P. 6884 – 6892.



- [Degiron 2002] A. Degiron, H. J. Lezec, W. L. Barnes, T. W. Ebbesen. Effects of hole depth on enhanced light transmission through subwavelength hole arrays. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81 (23). – p. 4327 – 4329.
- [Degiron 2004] A. Degiron and T.W. Ebbesen. Analysis of the transmission process through single apertures surrounded by periodic corrugations. // *Optics Express*. – 2004. – Vol. 12. – Issue 16. – P. 3694 – 3700.
- [Delgado 2010] V. Delgado, R. Marqu´es, and L. Jelinek. Analytical theory of extraordinary optical transmission through realistic metallic screens. // *Optics Express*. – 2010. - Vol. 18, No. 7. – P. 6506 – 6515
- [Dhiman 2002] N. Dhiman, R. Bonilla, D. J. O’Kane, G. A. Poland. Gene expression microarrays: a 21st century tool for directed vaccine design. // *Vaccines*. – 2002. – 20. – P.22.
- [Du 2011] Qing Guo Du, Chan Hin Kam, Hilmi Volkan Demir, Hong Yu Yu, and Xiao Wei Sun. Enhanced optical absorption in nanopatterned silicon thin films with a nano-cone-hole structure for photovoltaic applications. // *Optics Letters* 2011. – Vol. 36. – No. 9. – P. 1713 – 1715.
- [Ebbesen 1998] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. // *Nature*. – 1998. – VOL 391. – P. 667 – 669.
- [Enders 2006] Enders D., Pucci A. Surface enhanced infrared absorption of octadecanethiol on wet-chemically prepared Au nanoparticle films // *Applied physics letters*. – 2006. – T. 88. – №. 18. – C. 184104.
- [Garcia-Vidal 2010] F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, T.W. Ebbesen, L. Kuipers. Light passing through subwavelength apertures. // *Rev. Mod. Phys.*– 2010. – Vol. 82. – Pp. 729 – 787.
- [Gao 2006] Hanwei Gao , Joel Henzie , and Teri W. Odom. Direct Evidence for Surface Plasmon-Mediated Enhanced Light Transmission through Metallic Nanohole Arrays. // *Nano Lett.* – 2006. – 6 (9). – p 2104 – 2108.
- [Genet 2007] C. Genet & T. W. Ebbesen. Light in tiny holes. // *Nature*. – 2007. – V.445. – p. 39 – 46.
- [Gersen 2000] H. Gersen, M. F. Garcia-Parajo, L. Novotny J, A. Veerman, , L. Kuipers, N. F. van Hulst. Influencing the angular emission of a single molecule. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – p.5312.
- [Gersen 2001] H. Gersen, M. F. Garcia-Parajo, L. Novotny J, A. Veerman, , L. Kuipers, N. F. van Hulst. Near-field effects in single molecule emission. // *Journal of Microscopy*. – 2001. – V. 202. – Pt. 2. – p. 374 – 378.
- [Ghaemi 1998] H. F. Ghaemi, Thio, Tineke, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec. Surface plasmon enhance optical transmission through subwavelength holes. // *Phys. Rev. B*. – 1998. – 58(11). – P. 6779 – 6782.

- [Gierak 1997] J. Gierak, J. Gierak, C. Vieu, M. Schneider. Optimization of experimental operating parameters for very high resolution focused ion beam applications. // *Vac. Sci. Technol. B.* – 1997.– V.15 – P.2373.
- [Gordon 2005] Gordon R., Brolo A. Increased cut-off wavelength for a subwavelength hole in areal metal. // *Opt. Express.* - 2005. – 13. – P.1933 – 1938.
- [Gordon 2007] R. Gordon. Bethe's aperture theory for arrays. // *Phys. Rev. A.* – 2007. – 76. – P.053806.
- [Gordon 2008] Reuven Gordon, David Sinton, Karen L. Kavanagh, and Alexandre G. Brolo. A New Generation of Sensors Based on Extraordinary Optical Transmission. // *Accounts of Chemical Research.* – 2008. – Vol. 41, No. 8. – P.1049 – 1057.
- [Gordon 2009] Reuven Gordon, Alexandre G. Brolo, David Sinton, Karen L. Kavanagh. Resonant optical transmission through hole-arrays in metal films: physics and applications. // *Laser & Photon. Rev.* – 2009. – p. 1 – 25.
- [Gorkunov 2014] M. V. Gorkunov, A. A. Ezhov, V. V. Artemov et al. Extreme optical activity and circular dichroism of chiral metal hole arrays // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V.104. – 221102.
- [Guo 2011] Haomin Guo, Long Wen, Xinhua Li, Zhifei Zhao and Yuqi Wang. Analysis of optical absorption in GaAs nanowire arrays. // *Nanoscale Research Letters.* – 2011 6:617, P. 2 – 6.
- [Hartstein 1980] A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsang. Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers. // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – p. 201.
- [Fleischmann 1974] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – V. 26. – p. 163 – 165.
- [Im 2009] H. Im, A. Lesuffleur, N. C. Lindquist, and S. H. Oh. Plasmonic Nanoholes in a Multichannel Microarray Format for Parallel Kinetic Assays and Differential Sensing. // *Anal. Chem.* – 2009. – vol. 81. – p. 2854 – 2859.
- [Im 2010 a] H. Im, N. C. Lindquist, A. Lesuffleur, S. H. Oh. Atomic Layer Deposition of Dielectric Overlayers for Enhancing the Optical Properties and Chemical Stability of Plasmonic Nanoholes. // *ACS Nano.* – 2010. – vol. 4. – p. 947 – 954.
- [Im 2010 6] H. Im, N. J. Wittenberg, A. Lesuffleur, N. C. Lindquist, and S. H. Oh. Membrane Protein Biosensing with Plasmonic Nanopore Arrays and Pore-Spanning Lipid Membranes. // *Chem. Sci.* – 2010. – vol. 1. – p. 688 – 696.
- [Im 2011] Hyungsoon Im, Si Hoon Lee, Nathan J. Wittenberg, Timothy W. Johnson, Nathan C. Lindquist, Prashant Nagpal, David J. Norris, Sang-Hyun Oh. High-throughput fabrication of plasmonic nanohole array sensors for label-free kinetic biosensing. // *15th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences.* – October 2 – 6, 2011, Seattle, Washington, USA.

- [Jeanmaire 1977] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – V. 84(1). – p 1 – 20.
- [Jensen 2000] T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, S. A. Johnson, and V. A. Maroni. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: A Comparison of Metal Island Films with Discrete and Nondiscrete Surface Plasmons. *Appl. Spectroscopy.* – 2000. – V.54. – p. 371 .
- [Kautek 1996] W.Kautek, J.Krüger, M.Lenzner, S.Sartania, C.Spielmann, and F.Krausz. Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps. // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – 69(21). – P. 3146 – 3148.
- [Kim 2006] J. H. Kim, and P. J. Moyer. Thickness effects on the optical transmission characteristics of small hole arrays on thin gold films. // *Opt. Express.* – 2006. – V.14(15). – p.6595 – 6603.
- [Kitson 1996] S. C. Kitson, W. L. Barnes, and J. R. Sambles. Full photonic bandgap for surface modes in the visible. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77. – p. 2670.
- [Klimov 2003] V.V. Klimov. Spontaneous emission of an atom placed near the aperture of scanning microscope. // *JETP Letter.* – 2003. – V.78. – p. 471 – 475.
- [Klimov 2014] V.V. Klimov. *Nanoplasmonics.* // CRC Press. – 2014.
- [Klimov 2015] Vasily V. Klimov, Ilya V. Treshin, Alexander S. Shalin, Pavel N. Melentiev, Artur A. Kuzin, Anton E. Afanasiev, and Victor I. Balykin. Optical Tamm state and giant asymmetry of light transmission through an array of nanoholes. // *Physical Review A.* – 2015. – V.92. – p.063842.
- [Klyuchnik 2003] Klyuchnik V., Kurganov S. Yu and Lozovik Yu. E. Plasmons at a hole in a screen. // *Physcis of the solid state.* – 2003. – V. 45. – P. 1793 – 1797.
- [Klein Koerkamp 2004] K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst and L. Kuipers. Strong Influence of Hole Shape on Extraordinary Transmission through Periodic Arrays of Subwavelength Holes. // *Physical Review Letters.* – 2004. – V. 92. – Number 18. – p. 183901.
- [Kneipp 2006] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp (eds.). *Surface-Enhanced Raman Scattering.* // *Topics in Appl. Phys. Physics and Applications.* Springer-Verlag, Berlin. – 2006. - Vol. 103.
- [Kosobukin 1983] Kosobukin V. A. Effect of enhancement of external electric field near metal surface and its manifestation in spectroscopy // *Surface. Physics, chemistry, mechanics.* –1983. –Vol. 12. – Pp. 5 – 20.
- [Krishnan 2001] A. Krishnan, T. Thio, T. J. Kim, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, P. A. Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal. Evanescently coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission. // *Opt. Comm.* – 2001. – V.200. – Issues 1 – 6. – p. 1 – 7.
- [Kulchin 2013] Y. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak, A. V. Nepomnyashchii, A. G. Savchuk, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, and S. V. Makarov. Through nanohole formation in thin metallic film by

single nanosecond laser pulses using optical dielectric apertureless probe. // *Optics Letters*. – 2013. – Vol. 38. – Issue 9. – P. 1452 – 1454.

[Kulchin 2014] Yu. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak, A. G. Savchuk, A. A. Nepomnyashchii, P. A. Danilov, D. A. Zayarnyi, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, V. I. Yurovskikh, A. A. Samokhin. Formation of nanobumps and nanoholes in thin metal films by strongly focused nanosecond laser pulses. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014. – Volume 119. – Issue 1. – P. 15 – 23.

[Kumar 2014] Shailabh Kumar, Sudhir Cherukulappurath, Timothy W. Johnson, and Sang-Hyun Oh. Millimeter-Sized Suspended Plasmonic Nanohole Arrays for Surface-Tension-Driven Flow-Through SERS. // *Chem. Mater.* – 2014. – 26 (22). – P. 6523 – 6530.

[Kundu 2008] Kundu J. et al. Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy on nanoshell aggregate substrates. // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – T. 452. – №. 1. – C. 115 – 119.

[Kuznetsov 2012] A.I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, B.N. Chichkov. Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films // *Appl. Phys. A*. – 2012. – Vol. 106. – P. 479.

[Lee 2009] Si Hoon Lee, Kyle C. Bantz, Nathan C. Lindquist, Sang-Hyun Oh and Christy L. Haynes. Self-Assembled Plasmonic Nanohole Arrays. // *Langmuir*. – 2009. – 25 (23). – P. 13685 – 13693.

[Leebeeck 2007] Angela De Leebeeck, L. K. Swaroop Kumar, Victoria de Lange, David Sinton, Reuven Gordon, and Alexandre G. Brolo. On-Chip Surface-Based Detection with Nanohole Arrays. // *Anal. Chem.* – 2007. – 79 (11). – P. 4094 – 4100.

[Lezec 2004] H. J. Lezec, and T. Thio. Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays. // *Opt. Express*. – 2004. – V.12(16). – p. 3629 – 3651.

[Li 1980] H. H. Li. Refractive index of alkaline earth halides and its wavelength and temperature derivatives. // *J. Phys. Chem. Ref.* – 1980. – Data 9. – p.161 – 289.

[Lomakin 2005] Vitaliy Lomakin and Eric Michielssen. Enhanced transmission through metallic plates perforated by arrays of subwavelength holes and sandwiched between dielectric slabs. // *Physical Review B*. – 2005. – V.71. – p. 235117.

[Malitson 1963] I. H. Malitson. A redetermination of some optical properties of calcium fluoride. // *Appl. Opt.* – 1963. – V.2. – p. 1103 – 1107.

[Marie-Pier 2010] Marie-Pier Murray-Mé' thot, Mathieu Ratel, and Jean-Francois. Optical Properties of Au, Ag, and Bimetallic Au on Ag Nanohole Arrays. // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V.114. – P. 8268 – 8275.

[Markus 2014] Markus Weiler, Stefan B. Quint, Simon Klenk and Claudia Pacholski. Bottom-up fabrication of nanohole arrays loaded with gold nanoparticles: extraordinary plasmonic sensors. // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – p. 15419.

- [Mayer 2005] S. A. Mayer and H. A. Atwater. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structure. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V.98. – P. 011101.
- [Mayer 2007] S. A. Mayer. Plasmonic: Fundamental and Applications. // Springer. – 2007. – New York.
- [Maxime 2016] Maxime Couture, Korak Kumar Ray, Hugo-Pierre Poirier-Richard, Anthony Crofton, and Jean-Francois Masson. 96-Well Plasmonic Sensing with Nanohole Arrays. // *ACS Sens.* – 2016.
- [Moening 2009] J.P. Moening, S.S. Thanawala, D.G. Georgiev. Formation of high-aspect-ratio protrusions on gold films by localized pulsed laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2009. – Vol. 95. – P. 635.
- [Mudassar 2014] Mudassar Virk, KunliXiong, Mikael Svedendahl, Mikael Kall, and Andreas B. Dahlin. A Thermal Plasmonic Sensor Platform: Resistive Heating of NanoholeArrays. // *Nano Lett.* –2014. – 14 (6). – P. 3544 – 3549.
- [Nakata 2007] Y. Nakata, N. Miyanaga, T. Okada. Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 6555.
- [Neubrech 2008] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim A. García-Etxarri, and J. Aizpurua. Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V.101. – p. 157403.
- [Nolte 1997] S.Nolte, C.Momma, H.Jacobs, A.Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H.Welling. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. // *J. Opt.* – 1997. - Soc. Am. B 14(10). – 2716 – 2722.
- [Han 2010] Sang Eon Han and Gang Chen. Optical Absorption Enhancement in Silicon Nanohole Arrays for Solar Photovoltaics. // *Nano Lett.* – 2010. – 10 (3). – P. 1012 – 1015.
- [Hanarp 2003] P. Hanarp, P. Hanarp, D. S. Sutherland, J.Gold, et.al. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography. // *Colloids Surf. A.*– 2003.–V.214. – P. 23.
- [Hagemann 1974] H.J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1975. – V.65 . – p.742 – 744.
- [Haynes 2001] C. L. Haynes, C. L. Haynes, R. P. Van Duyne.Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V.105. – P. 5599.
- [Henzie 2007] Joel Henzie, Min Hyung Lee& Teri W. Odom. Multiscale patterning of plasmonic metamaterials. // *Nature Nanotechnology.* – 2007. – 2. – P. 549 – 554.
- [Ho 1978] Ho C. Y. et al. Thermal conductivity of ten selected binary alloy systems. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1978. – T. 7. – №. 3. – C. 959 – 1178.
- [Huang 2015] Huang K. et al. Ultrahigh-capacity non-periodic photon sieves operating in visible light // *Nature communications.* – 2015. – T. 6. – C. 7059.

- [Hulteen 2006] J. C. Hulteen, M. A. Young, R. P. Van Duyne. Surface-Enhanced Hyper-Raman Scattering (SEHRS) on Ag Film over Nanosphere (FON) Electrodes: Surface Symmetry of Centrosymmetric Adsorbates. // *Langmuir*. – 2006. – V.22. – P. 10354.
- [Okamoto 2004] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser et al.. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. // *Nature Mater.* – 2004. – V.3. – P.601 – 605.
- [Ordal 1985] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. L. Long, M. R. Query. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W. // *Appl. Opt.* – 1985. – V. 24. – p.4493 – 4499.
- [Ordal 1988] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. A. Newquist, M. R. Query. Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths. // *Appl. Opt.* – 1988. – V.27. – p.1203 – 1209.
- [Osawa 1991] Masatoshi Osawa, Masahiko Ikeda. Surface-enhanced infrared absorption of p-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: contributions of electromagnetic and chemical mechanisms. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V.95 (24). – pp 9914 – 9919.
- [Osawa 1993] Osawa M. et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy: the origin of the absorption enhancement and band selection rule in the infrared spectra of molecules adsorbed on fine metal particles // *Applied spectroscopy*. – 1993. – T. 47. – №. 9. – C. 1497 – 1502.
- [Osawa 2001] Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption. // *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*. – 2001. – p. 163 – 187
- [Osawa 2002] Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Handbook of Vibrational Spectroscopy* // Eds. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths. –2002. – Vol. 1. – Pp. 85 – 799.
- [Osawa 2006] Masatoshi Osawa. Surface-Enhanced Infrared Absorption. // *Applied Physics*. – 2006. – V. 81. – pp. 163 – 187.
- [Palto 2015] S. P. Palto, M. I. Barnik, V. V. Artemov et al. Liquid crystal on subwavelength metal gratings // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V.117. – P.223108.
- [Palik 1998] Palik E. D. (ed.). *Handbook of optical constants of solids*. // Academic press, 1998. – T. 3.
- [Popov 2005] Popov E., Bonod N., Neviere M., Rigneault H., Lenne P. F., and Chaumet P. Surface plasmon excitation on a single subwavelength hole in a metallic sheet. // *Appl. Opt.* – 2005. – V. 44. – p. 2332 – 2337.
- [Prikulis 2004] Juris Prikulis, Per Hanarp, Linda Olofsson, Duncan Sutherland, and Mikael Käll. Optical Spectroscopy of Nanometric Holes in Thin Gold Films. // *Nano Letters*. – 2004. – 4 (6). – P. 1003–1007.
- [Przybilla 2006] F. Przybilla, C. Genet, and T. W. Ebbesen. Enhanced transmission through penrose subwavelength hole arrays. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89(12). – p.121115.1 – 121115.3.

- [Przybilla 2008] F. Przybilla, A. Degiron, C. Genet, T. W. Ebbesen, F. de Leon-Perez, J. Bravo-Abad, F. J. Garcia-Vidal and L. Martin-Moreno. Efficiency and finite size effects in enhanced transmission through subwavelength apertures. // *Opt. Express.* – 2008. – V.16(13). – p.9571 – 9579.
- [Pucci 2010] A. Pucci, F. Neubrech, D. Weber, S. Hong, T. Toury, and M. L. de la Chapelle. Surface enhanced infrared spectroscopy using gold nanoantennas. // *Phys. Status Solidi B.* – 2010. – V.247. – p. 2071.
- [Raether 1988] H. Raether. *Surface Plasmons.* // Springer-Verlag, Berlin. – 1988.
- [Ramirez-San-Juan 2011] J.C. Ramirez-San-Juan, J.P. Padilla-Martinez, P.Zaca-Moran, and R.Ramos-Garcia. Micro-hole drilling in thin films with cw low power lasers. // *OPTICAL MATERIALS EXPRESS.* – 2011. – Vol. 1. – No. 4. – P. 598.
- [Rigneault 2005] H. Rigneault, J. Capoulade, J. Dinitnger, J. Wenger, N. Bonod, E. Popov, T. W. Ebbesen, P. F. Lenne. Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures. // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – p. 117401.
- [Roberts 1987] Roberts A. Electromagnetic theory of diffraction by a circular aperture in a thick, perfectly conducting screen. // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 1987. – 4.
- [Roberts 1989] Roberts A. Near-zone fields behind circular aperture in thick perfectly conducting screens. // *Journal of Applied Physics.* – 1989. – 65. – P. 2896 – 2899.
- [Rodrigo 2008] S. G. Rodrigo, F. J. Garcia-Vidal, and L. Martin-Moreno. Influence of material properties on extraordinary optical transmission through hole arrays. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77(7). – p.075401.1 – 075401.8.
- [Schlucker 2014] S. Schlucker. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – v.53. – p. 4756.
- [Sharma 2016] Nityanand Sharma, Hamid Keshmiri, Xiaodong Zhou, Ten It Wong, Christian Petri, Ulrich Jonas, Bo Liedberg, and Jakub Dostalek. Tunable Plasmonic Nanohole Arrays Actuated by a Thermoresponsive Hydrogel Cushion. // *J.Phys.Chem.C.* – 2016. – 120. – P. 561 – 568.
- [Shi 2003] Shi X., Hesselink L., Thornton R. L. Ultrahigh light transmission through a C-shaped nanoaperture. // *Opt. Lett.* – 2003. – V. 28(15). – P. 1320 – 1322.
- [Shibsekhar 2015] Shibsekhar Roy and Joseph O'Mahony. Nanohole Biosensor-Origin and Application as Multiplex Biosensing Platform. // *Austin J Biosens&Bioelectron.* – 2015. – Volume 1 Issue 3. – P. 1 – 3.
- [Shin 2005] Shin, Hocheol, Catrysse, Peter B., and Fan, Shanhui. Effect of the plasmonic dispersion relation on the transmission properties of subwavelength cylindrical holes. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – p. 085436
- [Soukoulis 2001] C. M. Soukoulis. *Photonic Crystals and Light Localization in the 21<sup>st</sup> Century.* // *NATO Science Series.* – 2001. – Vol. 563 (Kluwer, Dordrecht).

- [Tetz 2006] Kevin A. Tetz, Lin Pang, and Yeshaiahu Fainman. High-resolution surface plasmon resonance sensor based on linewidth-optimized nanohole array transmittance. // *Optics Letters*. – 2006 – Vol. 31. – Issue 10. – P. 1528–1530.
- [Thio 2001] Tineke Thio, K. M. Pellerin, R. A. Linke, H. J. Lezec, and T. W. Ebbesen. Enhanced light transmission through a single subwavelength aperture. *Optics Letters*. – 2001. – V.26. – Issue 24. – p. 1972 – 1974
- [Treshin 2013] Ilya V. Treshin, Vasily V. Klimov, Pavel N. Melentiev and Victor I. Balykin. Optical Tamm state and extraordinary light transmission through a nanoaperture. // *Physical Review A*. – 2013 – V.88. – p.023832.
- [Xiao 2007] Sanshui Xiao, Niels Asger Mortensen, Min Qiu. Enhanced transmission through arrays of subwavelength holes in gold films coated by a finite dielectric layer. // *Journal of the European Optical Society*. – 2007. – Rapid Publications 2. – P. 07009.
- [Xiang Shou 2005] Xiang Shou, Amit Agrawal and Ajay Nahata. Role of metal film thickness on the enhanced transmission properties of a periodic array of subwavelength apertures. // *Optics Express*. – 2005. – Vol. 13. – No. 24. – p.9834.
- [Xi Ke 2012] Xi Ke, Baoping Lu, JinhuiHao, Jing Zhang, Haiyan Qiao, Zhe Zhang, Chunyan Xing, Wenshu Yang, Bailin Zhang and Jilin Tang. Facile fabrication of SERS arrays through galvanic replacement of silver onto electrochemically deposited copper micropatterns. // *ChemPhysChem*. - 2012. – V.13. – P.3786 – 3789.
- [Yang 2008] Jiun-Chan Yang, Jin Ji, James M. Hogle and Dale N. Larson. Metallic Nanohole Arrays on Fluoropolymer Substrates as Small Label-Free Real-Time Bioprobes. // *Nano Lett*. – 2008. – 8 (9). – P. 2718 – 2724.
- [Yi 2012] J.-M. Yi, A. Cucho, F. de León-Pérez, A. Degiron, E. Laux, E. Devaux, C. Genet, J. Alegret, L. Martín-Moreno, T.W. Ebbesen. Diffraction Regimes of Single Holes. // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 109. – P. 023901.
- [Yu 2008] Qiuming Yu, Phillip Guan, Dong Qin, Greg Golden and Paul M. Wallace. Inverted Size-Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Gold Nanohole and Nanodisk Arrays. // *Nano Lett*. – 2008. - 8 (7). – P. 1923 – 1928.
- [Yu 2010] Qiuming Yu, ScottBraswell, Brian Christin, JiajieXu, Paul M Wallace, HengGong and Dmitry Kaminsky. Surface-enhanced Raman scattering on gold quasi-3D nanostructure and 2D nanohole arrays.// *Nanotechnology* – 2010. – 21. – P. 355301.
- [Yu Gong 2014] Yu Gong, Alan G. Joly, Patrick Z. El-Khoury, and Wayne P. Hess. Interferometric Plasmonic Lensing with NanoholeArrays. // *J. Phys. Chem. Lett*. – 2014. – 5 (24). – P. 4243 – 4248
- [Yukhymchuk 2012] V.O. Yukhymchuk, S.A. Kostyukevych, V.M. Dzhagan, A.G. Milekhin, E.E. Rodyakina, I.B. Yanchuk, P.Ye. Shepeliavy, M.Ya. Valakh, K.V. Kostyukevych, V.O. Lysiuk, I.V.



Tverdokhlib. SERS of Rhodamine 6G on substrates with laterally ordered and random gold nanoislands. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2012. – V. 15. – N 3. – P. 232 – 238.

[van der Molen 2004] K. L. van der Molen, F. B. Segerink, and N. F. van Hulst L. Kuipers. Influence of hole size on the extraordinary transmission through subwavelength hole arrays. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 85. – N 9. – P. 4316 – 4318.

[van der Molen 2005] K. L. van der Molen, K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, and L. Kuipers. Role of shape and localized resonances in extraordinary transmission through periodic arrays of subwavelength holes: Experiment and theory. // *Phys Rev. B*. – 2005. – V.72. – p. 045421.

[Veerman 1999] J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo, L. Kuipers, N. F. Hulst. Single molecule mapping of the optical field distribution of probes for near-field microscopy. // *J. Microsc.* – 1999. – V.194. – p. 477-482.

[Wang 2005] Qian-jin Wang, Jia-qi Li, Cheng-ping Huang, Chao Zhang, and Yong-yuan Zhu. Enhanced optical transmission through metal films with rotation-symmetrical hole arrays. // *App. Phys. Lett.* – 2005. – V.87. – p. 091105.

[Webb 2004] C. E. Webb and J. D. Jones, *Handbook of: Laser Technology and Applications* IOP Publishing, England. – 2004.

[Webb 2006] Webb K. J. and Li J. Analysis of transmission through small apertures in conducting films. // *Phys. Rev.* – 2006. – B73. P.033401.

[Wenger 2005] P. F. Wenger, E. Lenne, H. Popov, J. Rigneault, Dintinger, T. Ebbesen. Single molecule fluorescence in rectangular nano-apertures. // *Opt. Express*. – 2005. – V. 13. – p. 7035 – 7044.

[Wood 1935] R.W. Wood. Anomalous diffraction gratings. // *Phys. Rev.* – 1935. – V.48. – p.928.

[Williams 2004] Williams S. M. et al. Extraordinary infrared transmission of Cu-coated arrays with subwavelength apertures: Hole size and the transition from surface plasmon to waveguide transmission // *Applied physics letters*. – 2004. – T. 85. – №. 9. – C. 1472 – 1474.