

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**

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2017 г.

Работа выполнена в Отделении квантовой радиофизики (ОКРФ) им. Н. Г. Басова Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Шафеев Георгий Айратович
директор Научного центра волновых исследований
(Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук)

доктор физико-математических наук
Новодворский Олег Алексеевич
заведующий лабораторией наноструктур и тонких пленок
(Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН, г. Троицк)

Защита диссертации состоится «29» января 2018 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте института www.lebedev.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.023.03
доктор физико-математических наук

Золотько А. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена экспериментальному формированию массивов микроотверстий с различным размером (диаметром и периодом) в тонких металлических пленках разной толщины с помощью фемтосекундных лазерных импульсов, а также исследованию ИК-спектров пропускания через массивы микроотверстий и изучению усиления поглощения света этими массивами в ИК-диапазоне.

Актуальность работы

Массивы нано- и микроотверстий обладают уникальными оптическими, нелинейно оптическими и спектральными свойствами и в настоящее время активно применяются в биосенсорике, оптофлюидике, нанофотонике. Одним из перспективных методов создания массивов нано- и микроотверстий на тонких металлических пленках является использование остро сфокусированных лазерных импульсов. Оптические свойства массивов нано- и микроотверстий определяются не только эффектом диаметра отверстий [1], периода [2], формы отверстий [3, 4], резонанса [5], но и эффектом толщины пленки [6]. Если в плоской металлической пленке имеется решетка наноотверстий, то в некоторых случаях возникает экстраординарное большое пропускание света через эти отверстия [7]. С момента обнаружения эффекта экстраординарного пропускания света (ЭПС) через массив упорядоченных субволновых отверстий в тонкой металлической пленке по сравнению с пропусканием через единичные (или невзаимодействующие) отверстия [8, 9] не прекращаются исследования возможности применения данного эффекта для задач сенсорики [10]. Интересно, что отмечалась возможность неоднородного усиления ансамбля линий поглощения внутри спектральной области усиления, механизм которого остается темой дискуссий [11].

В данной работе проведено экспериментальное исследование по выбору режимов 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.

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 при формировании 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.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации докладывались автором на конференциях: IV, V, VI Международная молодежная научная школа-конференция "Современные проблемы физики и технологий", Москва, Россия, 2015, 2016, 2017; International Symposium Flamm-16, Санкт Петербург, Россия, 2016; LPpM3-2016, Москва, Россия, 2016; Youth Scientific School and Conference of national teacher-training college 2016, Ho Chi Minh, Viet Nam, 2016; The 9th international conference on photonics & applications "ICPA-9", Ninh Binh city, Viet Nam, 2016.

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. Список публикаций приводится в конце автореферата.

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.

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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи, необходимые для ее решения, перечислены полученные в диссертации результаты, показана их новизна, а также научная и практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту, и описана структура диссертации.

Глава 1 "Литературный обзор" посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертации.

В **разделе 1.1** обсуждаются основные методы формирования нано- и микроотверстий. 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. В **разделе 1.2** обсуждается метод формирования нано- и микроотверстий при помощи лазерных импульсов. Показаны достоинства и недостатки этого метода по сравнению с другими методами. В **разделе 1.3** обсуждаются основные спектральные свойства массивов нано- и микроотверстий.

В разделе 1.4 перечисляются известные применения нано- и микроотверстий как ИК-сенсоры, биочипы, дифракционная линза и т.д.

В Главе 2 "Экспериментальная часть" приведены схемы экспериментальных установок и их описание, описаны методики проведения экспериментов и измерений, перечислено использовавшееся в экспериментах оборудование и материалы, а также указаны основные программы для обработки экспериментальных данных и проведения расчетов.

В разделе 2.1 описана лазерная схема формирования нано- и микроотверстий на металлических тонких пленках. В экспериментах использовался волоконный фемтосекундный лазер на ионах Yb^+ (Satsuma, Amplitude Systemes). Излучение основной гармоники лазера 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 ультракоротким импульсом (УКИ) второй гармоники на длине волны 515 нм с длительностью на полувысоте около 220 фс и максимальной энергией в импульсе до 4 мкДж. Пространственное распределение на выходе лазера соответствовало TEM_{00} -моду.

Далее излучение направлялось в окуляр микроскопа, где лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив микроскопа с значением числовой апертуры $\text{NA} = 0.25$ 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.

В разделе 2.2 описаны образцы: металлические тонкие пленки: сплава золота с палладием Au/Pd (80/20%), серебра Ag, алюминия Al, меди Cu с варьируемой толщиной, напыленные на поверхности подложки CaF_2 путем магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies), метода элетронно-лучевого напыления и вакуумно-диффузного напыления. На все подготовленные решетки микроотверстий накапываем спиртового раствора (разведение $\sim 1:10^9$) наносился

монослой модельного вещества – красителя родамин 6Ж и бактерий золотистого стафилококка для исследования усиления наноструктурированной металлической поверхностью их ИК поглощения.

В разделе 2.3 приведены методы визуализации рельефа поверхности и решетки 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.

В Главе 3 "Фемтосекундная лазерная фабрикация массивов микроотверстий" приведены основные экспериментальные результаты при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность металлических пленок в режиме формирования массивов микроотверстий.

В разделе 3.1 рассмотрены типы нано- и микроструктур, возникающих при фемтосекундном лазерном воздействии на тонкие металлические пленки. Воздействие на поверхность серебряных пленок толщиной 100, 380 нм на стеклянных подложках с помощью фемтосекундного лазерного импульса различной плотности энергий приводит к появлению разным типам ее модификации как микроконусы, наноострия, наночастицы, микроотверстия на тонкой пленке толщиной 100 нм (см. рис. 1i), для более толстых пленок толщиной 380 нм ещё появляются микрократеры (см. рис. 1ii).

В разделе 3.2 описано формирование печати больших массивов микроотверстий с периодом $a_0 \approx 6$ мкм и диаметром $d \approx 2 - 4$ мкм (см. рис. 2a) на

серебряной пленке толщиной 30 нм, с периодом $a_0 \approx 6$ мкм и диаметром $d \approx 4$ мкм (см. рис. 2б) на серебряной пленке варьируемой толщиной 50 – 150 нм, с диаметром 4 мкм и различным периодом $a_0 \approx 5 - 7$ мкм на серебряной пленке толщиной 50 нм (см. рис. 2в).

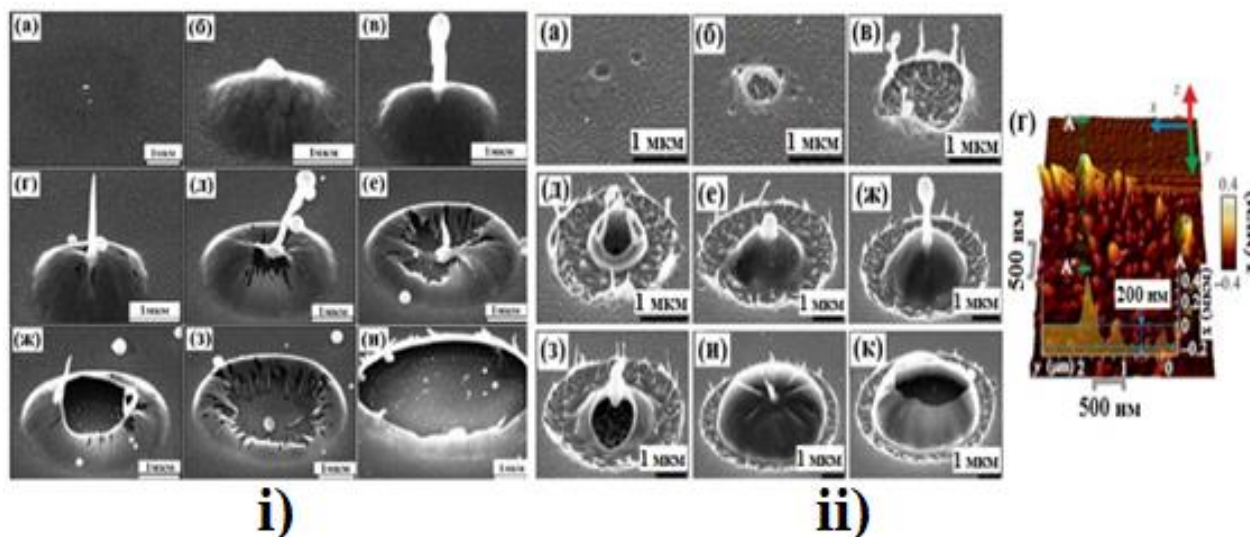


Рис. 1. СЭМ-изображения под углом обзора $\approx 45^\circ$ поверхности серебряной пленки толщиной ≈ 100 нм (i) и 380 нм (ii), облученной единичными фемтосекундными импульсами с падающей плотностью энергии (i) $F \approx 0.2$ (а), 0.4 (б), 0.47 (в), 0.50 (г), 0.53 (д), 0.57 (е), 0.61 (ж), 0.75 (з) и 1.0 (и) Дж/см²; (ii) $F \approx 0.76$ (а), 0.8 (б), 0.9 (в), 1.0 (д), 1.3 (е), 1.5 (ж), 1.8 (з), 4 (и, к) Дж/см².

В разделе 3.3 описано формирование печати больших массивов микроотверстий с диаметром $d \approx 3$ мкм и периодом $a_0 \approx 6$ мкм, а также с диаметром $d \approx 4$ мкм и различным периодом $a_0 \approx 5, 6$ и 7 мкм на пленке сплава золота с палладием толщиной 60 нм и 50 нм, соответственно. В разделе 3.4 описано формирование печати больших массивов микроотверстий с диаметром $d \approx 4$ мкм и различным периодом $a_0 \approx 5 - 8$ мкм на алюминиевой пленке толщиной 50 нм. В разделе 3.5 описано формирование печати больших массивов микроотверстий с диаметром $d \approx 4$ мкм и различным периодом $a_0 \approx 5 - 8$ мкм на медной пленке толщиной 50 нм. В разделе 3.6 сформулированы основные выводы по третьей главе.

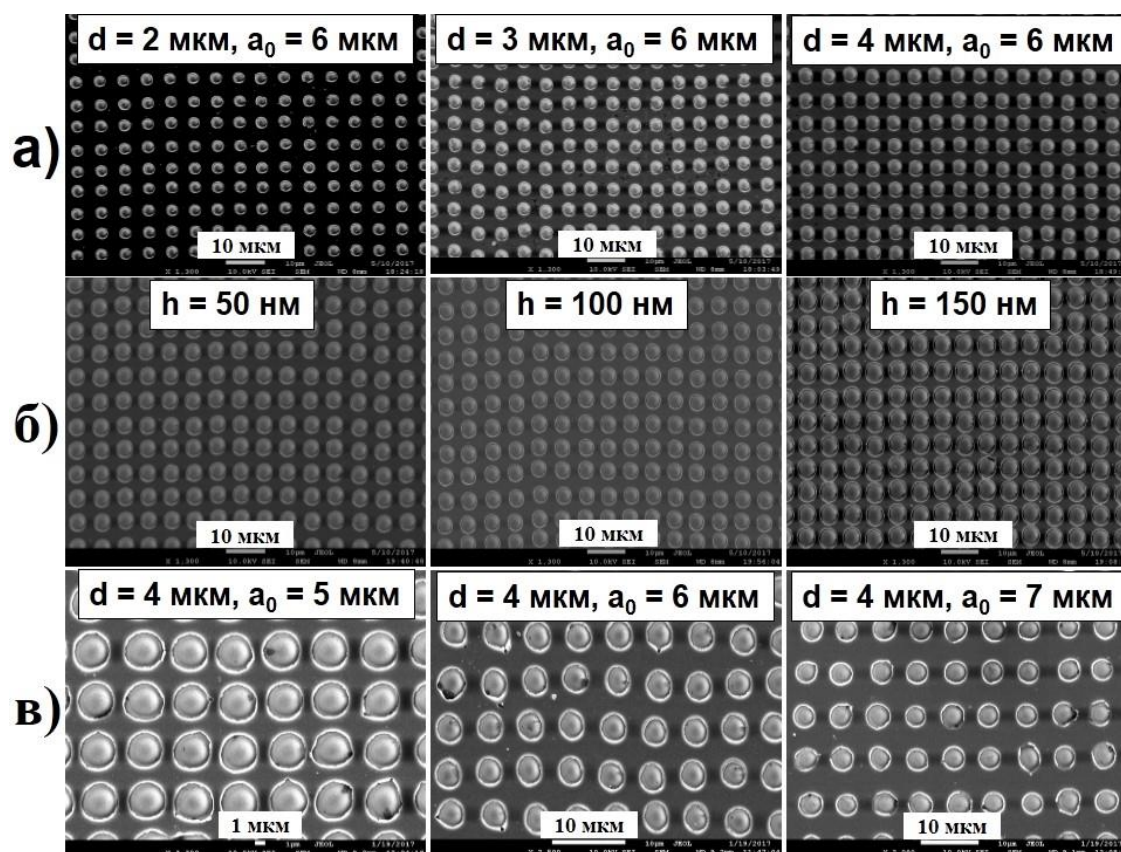


Рис. 2. СЭМ-снимок участка трансмиссионных дифракционных решеток с периодом $a_0 \approx 6$ мкм, диаметром $d \approx 2 - 4$ мкм из микроотверстий на поверхности серебряной пленки толщиной 30 нм (а), с периодом $a_0 \approx 6$ мкм, диаметром $d \approx 4$ мкм из микроотверстий на поверхности серебряной 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/см² (а), $F = 0.51 - 1.75$ Дж/см² (б), $F = 0.51$ Дж/см² (в).

В Главе 4 "Спектральные свойства массивов микроотверстий" описаны результаты спектральных свойств исследований массивов микроотверстий в тонких металлических пленках в ИК-диапазоне.

В разделе 4.1 показано экстраординарное резонансное пропускание, зависящее от толщины, диаметра, а также от периода отверстий и материала

пленок. Теория Бете и Боукампа предсказывает абсолютное пропускание бесконечно тонкой плёнки с бесконечной проводимостью (идеальный металл без диссипации) в виде [8, 9]:

$$T(\nu, d) = \frac{64}{27\pi^2} \left(2\pi\nu \frac{d}{2}\right)^4. \quad (1)$$

Указанная выше формула демонстрирует быстрый рост коэффициента пропускания T при росте диаметра отверстия d и спектрального волнового числа $\nu = 1/\lambda$ в виде туннелирования [12]. В сравнении с классической теорией Бете-Боукампа, ЭПС обуславливается поверхностными плазмонно-поляритонными и локализованными плазмонными эффектами на металлических поверхностях (в тонких плёнках – на обеих, фронтальной и тыловой, частях [12]) и на краях отверстий соответственно, что эффективно увеличивает действительный размер отверстий, доступный для пропускания [1], выявления и задания конфигурации нескольким полоскам пропускания в направлениях (1,0) и (1,1) в квадратных массивах отверстий как в двумерных фотонных кристаллах [13]:

$$\nu_{SP}(i, j) = \frac{\sqrt{i^2+j^2}}{n_{SP}a_0} = \frac{\sqrt{i^2+j^2}}{a_0} \sqrt{\frac{\varepsilon_m + \varepsilon_d}{\varepsilon_m \varepsilon_d}}. \quad (2)$$

где i, j - целые индексы для разных направлений (i, j) в массиве (решетке), n_{SP} - эффективный показатель преломления для поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), ε_m и ε_d - диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика.

В подразделе 4.1.1 Линейное приближение данных зависимостей в двойном логарифмическом масштабе $\log T - \log \nu$ в диапазоне низких волновых чисел (рис. 3а) демонстрирует наклоны, близкие $k = 4$ для более толстых плёнок (3.98 ± 0.01 для $h = 150$ нм, 3.79 ± 0.02 для $h = 100$ нм) и $k = 2$ для более тонких плёнок (2.29 ± 0.05 для $h = 30$ нм), с наклоном 2.84 ± 0.01 для промежуточных значений толщины порядка $h = 50$ нм. Согласно теории Бете-Боукампа [8, 9], 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 $T \propto (vD)^2$ объёмных или поверхностных электромагнитных волн через отверстия фиксированного диаметра, а плёнки промежуточной толщины $d \approx 4$ 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. 3а, отображающем десятичные логарифмы значений калибровочного коэффициента в формуле (1). Для самой толстой плёнки ($h = 150$ нм) соответствующее смещение составляет -12.61 ± 0.01 (немного меньше теоретического значения ≈ -12.2 из формулы (1) – примерно в 2.5 раза меньше в терминах абсолютного коэффициента скорости пропускания), в то время как для плёнки толщиной $h = 100$ нм это значение -11.93 ± 0.06 превышает последнее, демонстрируя экстраординарное пропускание света (ЭПС), почти в два раза в терминах абсолютного значения коэффициента скорости пропускания. Для тонких плёнок ($h = 30$ и 50 нм) это ППП-усиленное пропускание является даже более выраженным и преобладающим как для коэффициента наклона, так и для смещения (≈ -7 и ≈ -9 соответственно).

В подразделе 4.1.2 Линейное приближение данных кривых в двойном логарифмическом масштабе $\log T - \log v$ для небольших волновых чисел (рис. 3б) демонстрирует наклоны около $k = 4$ для меньших отверстий (3.90 ± 0.06 для $d = 2$ мкм, 3.89 ± 0.03 для $d = 3$ мкм) в совершенном согласии с теорией Бете-Боукампа и величиной перехода $2.97 \pm 0,01$ для больших отверстий с $d = 4$ мкм. Снова, графики на рис. 3б, отображающем десятичные логарифмы значений калибровочного коэффициента в формуле (1) для различных диаметров отверстий $d \approx 2, 3, 4$ мкм, показывают значительно большие экспериментальные значения по сравнению с соответствующими теоретическими согласно формуле (1) (см. таблицу на вставке на рис. 3б). 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. По сравнению с некоторыми предыдущими исследованиями [1], теоретически предсказанная зависимость $T \propto v^4$ [8, 9] однозначно демонстрируется в диапазоне низких волновых чисел (длинноволновый предел) на рис. 3б 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.

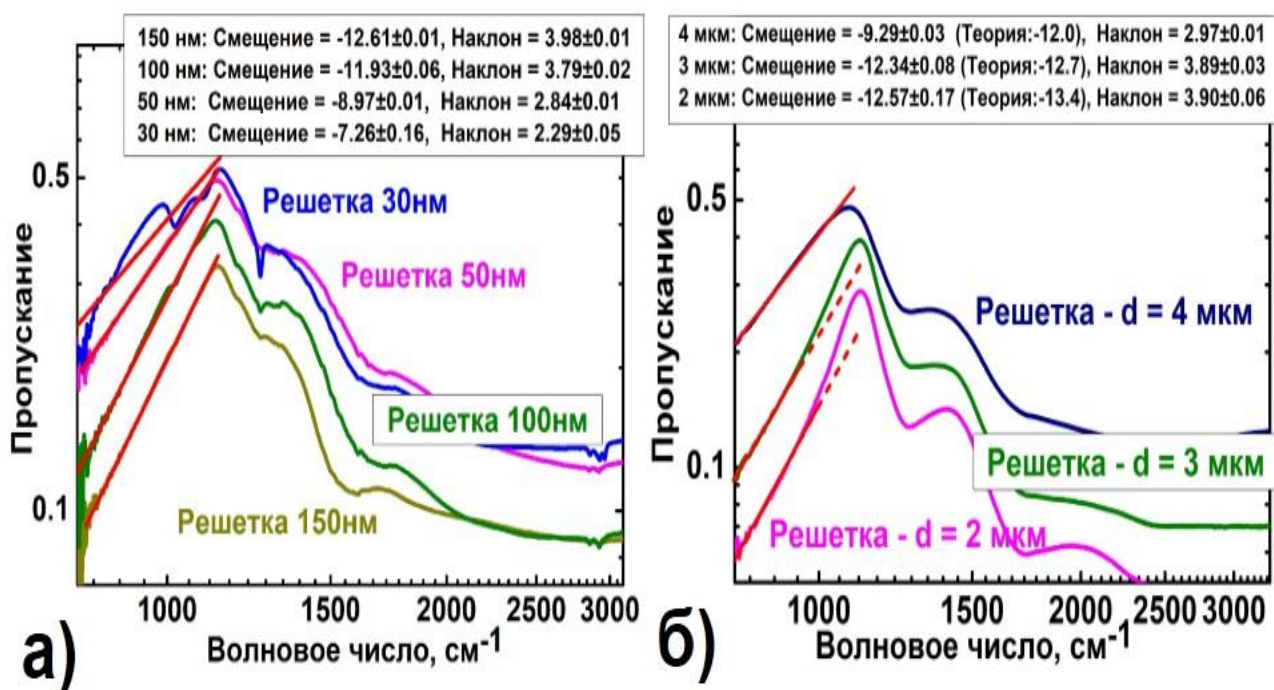


Рис. 3. (Цветной онлайн) а) Нормированные спектры пропускания решеток (диаметр отверстия и период – 4 и 6 мкм, соответственно) на серебряных плёнках с толщиной 30, 50, 100 и 150 нм и б) Нормированные спектры пропускания решеток (диаметр отверстия $d \approx 2, 3, 4$ мкм и период $a_0 \approx 6$ мкм) на серебряной плёнке с толщиной 30 нм в двойном логарифмическом масштабах (в последнем случае – вместе с их линейными приближениями для областей малых волновых чисел). Вставка: таблица приближенных параметров – смещения и угловые наклоны для различных толщин пленок (а) и различных диаметров отверстий (б).

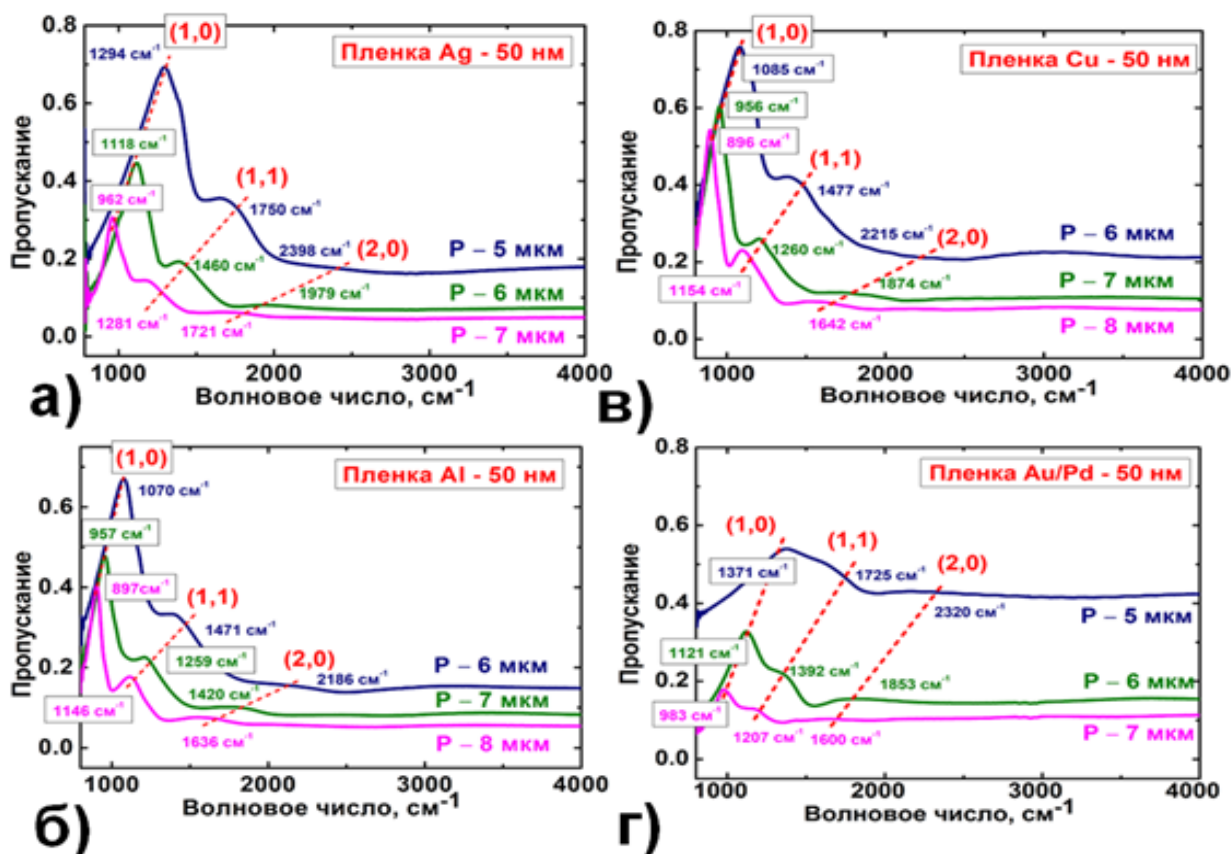


Рис. 4. (Цветной онлайн) Нормированные спектры пропускания массивов микроотверстий на пленках толщиной 50 нм серебра (а), алюминия (б), меди (в) и сплава золота с палладием (г) на подложке CaF_2 с различным периодом (показаны теми же цветами, что и соответствующие спектры), цветные числа, показывающие спектральные положения их (1,0), (1,1) и (2,0) - пики и красные пунктирные линии, показывающие их эволюцию в зависимости от периода.

В подразделе 4.1.3 На рис. 4 показаны такие нормированные спектры пропускания для различных материалов (Ag, Al, Cu, Au/Pd-сплав) и различных периодов решеток. Согласно формуле (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 (CaF_2 , ИК-диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{CaF}_2} \approx 2$), а не металл-воздух (ИК-диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{air}} \approx 1$). Ранее конфигурация массивов нанотверстий воздух-металл демонстрировалась в качестве преобладающей в пропускании [13]. Согласно рисунку 4 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.

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. 4а). Аналогично, для всей серии массивов с диаметром отверстия 4 мкм и аналогичным периодом 6 и 7 мкм на тонких металлических пленках (см. рис. 4), 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 (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.

В разделе 4.2 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 био-сенсорных подложек для ИК-спектроскопии.

В подразделе 4.2.1 При нанесении слоя красителя родамина на дифракционной решетке с диаметром 3 мкм и периодом 6 мкм (нижняя кривая) на пленке сплава золота с палладием Au/Pd толщиной 60 нм и на подложке CaF₂, в ИК-спектрах появляются спектральные линии ИК-активных колебаний его молекул в областях $\nu = 1400 - 1800$ и $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5а). 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 (см. рис. 5а). Для решетки же наблюдается обратная тенденция к росту интенсивности линий с монотонно

растущим фактором усиления, достигающим ~ 10 . Однако линия поглощения вблизи 1750 см^{-1} в последнем случае подавлена и частично обрезана. В “синей” области ($2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$) соотношение интенсивностей линий на 2850 и 2920 см^{-1} для подложки и решетки не меняется (см. рис. 5а), тогда как их абсолютные интенсивности для подложки и решетки пропорциональны величине пропускающей способности.

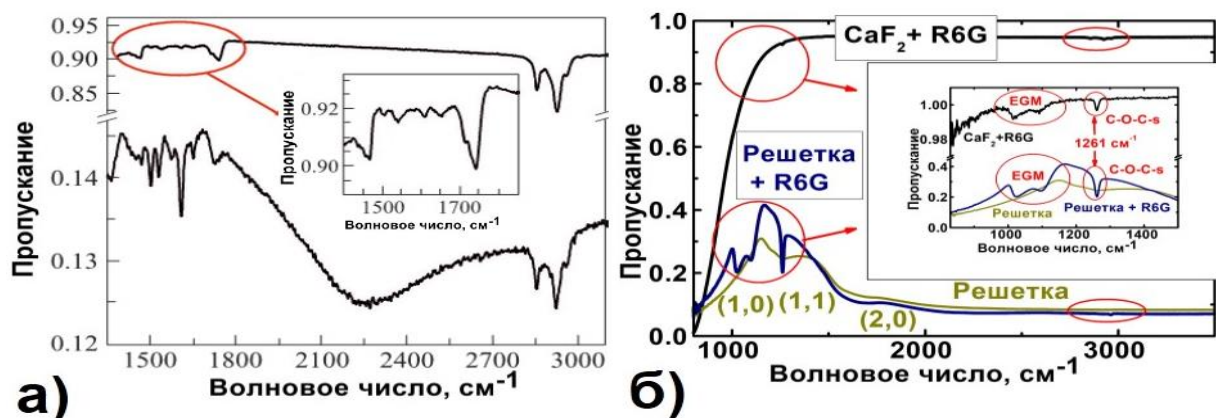


Рис. 5. а) ИК-спектры пропускающей способности Т слоя красителя на дифракционной решетке (нижняя кривая) на пленке сплава золота с палладием толщиной 60 нм и на подложке CaF_2 (верхняя кривая). Вставка – увеличенное изображение низкочастотного спектра красителя на подложке. б) Нормированные ИК-спектры 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 CaF_2 с монослоем Р6Ж приведен для сравнения. Вставка: увеличенное изображение их нормированного пропускания для низких волновых чисел с назначением полос поглощения Р6Ж на подложке CaF_2 и решетке (см. различные верхние и нижние диапазоны) подробно обсуждается в тексте.

В подразделе 4.2.2 Массив микроотверстий размером $4 \text{ мкм} \times 4 \text{ мкм}$ (около полумиллиона микроотверстий) на серебряной пленке толщиной 30 нм на ИК-прозрачной подложке CaF_2 (рис. 5б) был исследован в плане резонансного ЭПС-усиленного ИК-пропускания и усиления наноструктурированной металлической поверхностью ИК-поглощения (SEIRA) в модельном веществе. Высоковолновое

13-кратное увеличение поглощения Р6Ж в области ЭПС 900 – 1300 см^{-1} (самый сильный на 1261 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 CaF_2 на рис. 5б. Соотношение коэффициента поглощения сенсора и подложки CaF_2 с монослоем родамина 6Ж на среднем ИК-диапазоне (см. рис. 5б) демонстрирует аналитическое усиление SEIRA – 40 ± 11 , 47 ± 19 и 455 ± 230 раз в области 1024, 1097 и 1261 см^{-1} соответственно.

В подразделе 4.2.3 продемонстрирована концепция дифракционной микрорешетки как новой оптической биосенсорной платформы. Культура бактерий стафилококка (БС) была произведена бактериологической лабораторией инфекционной больницы №2 города Москвы. Бактерии стафилококка были выращены в питательной среде и затем помещены в натрий-фосфатный буфер. Около 1 мл суспензии было размещено на сенсоре с периодом 6 мкм и диаметром 4 мкм на серебряной плёнке толщиной 30 нм, затем высушено при комнатной температуре и инактивировано 70% раствором этанола. Сравнение полос поглощения стафилококка, наблюдаемых в режиме пропускания для плёнки и сенсора показывает, что основные полосы поглощения бактерий (провалы пропускания в области 900 – 1600 см^{-1} на Рис. 6) попадают в полосы резонансного усиления пропускания сенсора. Кроме того, полосы поглощения стафилококка появляются ещё и как обертоны в диапазоне 2800 – 3700 см^{-1} с почти равными амплитудами для плёнки и сенсора (см. вставки на рис. 6а), 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 обертоновых 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. Это может означать 10-кратное расчётное усиление сенсора по сравнению, например, с CaF_2 подложкой. При этом, для сенсора полосы поглощения бактерий попадают в области сильной модуляции пропускания и поэтому в начительной степени «замываются».

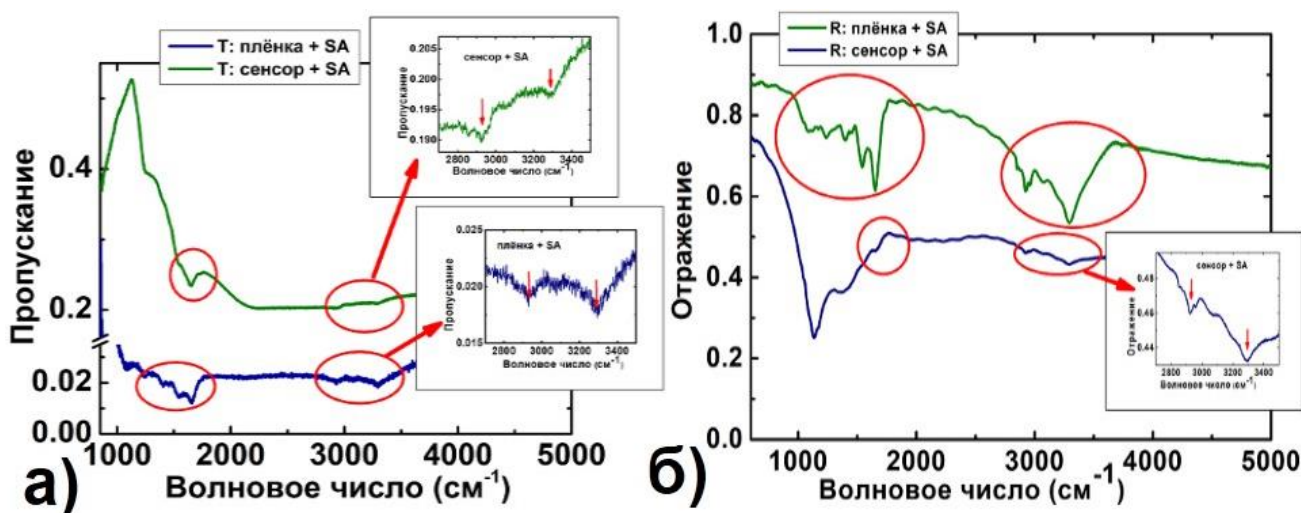


Рис. 6. а) ИК- спектры пропускания (Т) пленки (нижняя кривая) и сенсора (верхняя кривая) с монослоем БС. б) ИК- спектры отражения (R) пленки (верхняя кривая) и сенсора (нижняя кривая) с монослоем БС. Красными эллипсами выделены характеристические линии поглощения БС и их высокочастотные обертоны. Красные 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. 6б). 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 разделе 4.3 сформулированы основные выводы по четвертой главе.

В заключении приведены основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

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, варьируемыми, 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 30 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 30 нанометров в области волновых чисел $1000 - 1500 \text{ см}^{-1}$ реализуется усиленное (до 455 раз) ИК-поглощение родамина 6Ж и бактерий золотистого стафилококка.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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 flamm-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 LPrM3-2016. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ЦИТИРОВАННОЙ В АВТОРЕФЕРАТЕ

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.

- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] H. A. Bethe. Theory of diffraction by small holes. // *Phys. Rev.* – 1944. – V.66. – P. 163.
- [9] C. J. Bouwkamp. On the diffraction of electromagnetic waves by small circular discs and holes. // *Philips Res. Rep.* – 1950. – V. 5. – P. 401.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] V.V. Klimov. *Nanoplasmonics*. // CRC Press. – 2014.
- [13] Ghaemi H. F. et al. Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes // *Physical review B*. – 1998. – T. 58. – №. 11. – P. 6779.