

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Буслеев Николай Игоревич

**СТРУКТУРНО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ОТКЛИКИ
УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛЕ
УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

Специальность 1.3.19 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Кудряшов Сергей Иванович

Москва – 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1 Генерация упорядоченных массивов наночастиц: методы и характерные структуры.....	10
1.2 Множественные резонансы Фано как коллективные моды массивов олигомеров наночастиц.....	21
1.3 Плазмонно-усиленная флуоресценция в упорядоченных структурах.....	32
Глава 2. Экспериментальная часть: приборы и методы.....	36
2.1 Параметры экспериментальных лазерных установок.....	36
2.2 Используемые материалы.....	36
2.3 Методы подготовки и анализа образцов.....	37
2.4 Методы численного моделирования.....	37
Глава 3. Лазерная генерация и спектроскопия самоорганизованных массивов наночастиц.....	39
3.1 Массивы наночастиц из серебра, полученные методом лазерного переноса тонких пленок.....	39
3.2 Массивы наночастиц из тонких пленок сплава золото-палладий, полученные методом распада без смачивания.....	45
Глава 4. Прецизионная поэлементная лазерная генерация и поляризационная фотолюминесцентная спектроскопия микроструктур.....	56
4.1 Микроструктура «частица в ямке», изготовленная с помощью абляции тонких пленок золота.....	56
4.2 Микроструктура в виде разорванного кольца, изготовленная с помощью абляции тонких пленок золота.....	71
4.3 Наношпы на поверхности тонких пленок золота, изготовленные с помощью откольной абляции.....	80
Глава 5. Нелинейные эффекты в плазмонных наноструктурах.....	91

<i>5.1 Наностержни из золота, полученные методом магнетронного напыления.....</i>	<i>91</i>
Заключение.....	100
Благодарности.....	102
Список сокращений и условных обозначений.....	103
Список литературы.....	104

Введение

В последнее десятилетие в нанофотонике возрос интерес к взаимодействию световых полей со сложной структурой с веществом [1–3], а также к поиску более совершенных методов создания нанофотонных структур [4,5]. Диссертационная работа посвящена исследованию взаимодействия структур, получаемых с помощью различных процессов (распад без смачивания («dewetting») тонких пленок, фабрикация с помощью лазерной абляции, магнетронное напыление), с лазерным излучением различных типов поляризации. Уделено внимание физике формирования структур во время распада без смачивания, основам возникновения резонанса Фано, который используется в качестве маркера особенностей структуры, и закономерностям взаимодействия электрического поля различной поляризации со структурами различной морфологии и размеров.

Актуальность работы обусловлена, во-первых, важностью совершенствования процесса распада без смачивания, как наиболее подходящего для промышленных приложений метода крупномасштабного создания нано- и микромасштабных структур фотоники. Существует потребность в способах характеристики итоговых структур на макромасштабе. Обычные методы, такие как обработка изображений структур, полученных сканирующим электронным микроскопом, с помощью быстрого преобразования Фурье позволяет охарактеризовать получившиеся частицы. Тем не менее, для этого используются снимки участков пленки микромасштаба. В то же время спектр с макромасштабного участка пленки, обладающий множественными резонансами Фано, способен предоставить информацию о массивах частиц, получаемых в результате распада без смачивания.

Во-вторых, использование нано- и микроструктур в качестве хемо- и биосенсоров позволяет получить информацию об изменении диэлектрических свойств окружающей среды, что важно для задач безопасности и медицины. Чувствительность подобных структур зависит не только от их морфологии, но также и от поляризации лазерного излучения, используемого, например, для получения спектра фотолюминесценции красителя.

В-третьих, от типа поляризации лазерного излучения непосредственно зависит локальная структура поля лазерного пучка, которая влияет на характер плазмонного взаимодействия составных элементов исследуемой структуры и на возникновение плазмонных мод. Взаимодействие плазмонных элементов на наномасштабе приводит к появлению новых эффектов, которые могут найти свое применение в задачах нелинейной плазмоники.

Цель диссертационной работы заключалась в спектральной характеристике симметрии плазмонных нано- и микроструктур или отдельных элементов, проявляющейся в структурно- или

поляризационно-чувствительном спектральном отклике. Соответственно, были поставлены следующие **задачи** диссертационной работы:

1) Исследовать возможность спектральной характеристики макромасштабных массивов плазмонных наночастиц.

2) Исследовать симметрию локальных электрических полей при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с микроструктурой «частица в ямке» в тонкой золотой пленке в зависимости от типа поляризации и влияние типа поляризации на величину выхода фотолюминесценции.

3) Исследовать особенности спектра обратного рассеяния золотой пленки субмикронной толщины с квазиупорядоченной структурой массива вертикальных наностержней для различных поляризаций падающего фемтосекундного лазерного излучения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Предложен метод характеристики массивов сплавных плазмонных наночастиц, полученных в результате распада без смачивания, с помощью анализа множественных резонансов Фано в спектре пропускания макромасштабного участка пленки.

2) Показано, что использование радиальной поляризации увеличивает выход фотолюминесценции красителя родамин 6Ж на золотой микроструктуре «частица в ямке» в 2 и 11 раз по сравнению соответственно с азимутальной и линейной поляризациями.

3) За счет более эффективного согласования симметрии структуры массива и поля лазерного излучения, экспериментально получено увеличение эффективности конверсии лазерного излучения более чем на порядок (по сравнению со случаем линейной поляризации) в процессе комбинационного рассеивания на плазмонной моде в субмикронной золотой пленке с квазиупорядоченной структурой массива вертикальных наностержней.

Практическая значимость работы заключается в объяснении процессов, приводящих к увеличению чувствительности оптических сенсоров за счет выбора оптимального типа поляризации возбуждающего лазерного излучения. Горячие точки обнаруженной коллективной плазмонной моды в массиве золотых наностержней перспективны для использования в сенсорах, работающих в ближнем ИК диапазоне. Предложен метод макромасштабной диагностики массивов частиц, применяемых в таких областях нанофотоники как сенсорика, окрашивание поверхности, фотовольтаика, нелинейная оптика и других.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1) Макромасштабные массивы сплавных плазмонных наночастиц, возникающие в результате распада без смачивания тонкой пленки сплава золота и палладия (атомное соотношение элементов — 2:1) при нагревании наносекундным лазерным излучением ближнего ИК диапазона, характеризуются в спектре пропускания видимого диапазона резонансами Фано, указывающими на полидисперсный характер массивов наночастиц.

2) Выход фотолюминесценции красителя родамин 6Ж на золотой микроструктуре «частица в ямке» в случае пространственно- и спектрально-согласованного возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 515 нм при радиальной поляризации выше в 2 и 11 раз по сравнению соответственно со случаями азимутальной и линейной поляризаций за счет частичного преобразования поперечного электрического поля падающего излучения в продольную компоненту при сильной фокусировке и взаимодействия света с более широким сектором границы элемента структуры по сравнению со случаем линейной поляризации.

3) Для спектрально-согласованного излучения фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм, падающих на поверхность золотой пленки субмикронной толщины с квазиупорядоченной структурой массива вертикальных наностержней, имеет место усиленное обратное рассеяние на длине волны поперечного локализованного поверхностного плазмонного резонанса наностержней, а также в Стоксову и анти-Стоксову компоненты — в результате комбинационного рассеивания на плазмонной моде в ближнем ИК диапазоне. При использовании радиальной или азимутальной поляризаций эффективность конверсии излучения оказывается на порядок выше, чем в случае линейной поляризации, за счет более эффективного согласования симметрии структуры массива и поля лазерного излучения.

Достоверность результатов. Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием сертифицированного высокоточного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, докладами на международных конференциях и публикациями в ведущих мировых научных журналах.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены автором лично или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты работы докладывались автором лично на профильных российских и международных конференциях:

1) 11-ая Международная конференция по фотовозбужденным процессам и их применениям (ICREPA 11), Вильнюс, Литва, сентябрь 2018.

2) 4-ая Международная конференция по сверхбыстрой оптике (UltrafastLight-2020), Москва, Россия, октябрь 2020.

Также результаты диссертационной работы докладывались автором на научном семинаре Отделения Квантовой Радиофизики им. Н. Г. Басова в ФИАН (декабрь 2020).

Часть результатов диссертации была включена в цикл работ под названием «Изучение основных механизмов лазерно-абляционной генерации наночастиц и перспектива создания функциональных нанопокровов на их основе» (в соавторстве с Настулявичус А. А., Сараевой И. Н. и Ивановой А. К.), удостоенный I премии на молодежном конкурсе современных проблем физики (МИФИ) в 2018 году.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 2 материалах научных конференций.

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

1) Получение наночастиц из тонких пленок серебра при воздействии лазерных импульсов в воздухе / А. А. Настулявичус, Н. А. Смирнов, С. И. Кудряшов, А. А. Ионин, И. Н. Сараева, Н. И. Буслеев, А. А. Руденко, Р. А. Хмельницкий, Д. А. Заярный // Квантовая электроника. — 2018. — Т. 48, № 3. — С. 251–254. — URL: <http://mi.mathnet.ru/qe16787> ; [переводная версия: Quantum Electronics. — 2018. — March. — Vol. 48, no. 3. — P. 251–254. — DOI: 0.1070/QEL16600. — URL: <https://doi.org/10.1070/QEL16600>].

2) Symmetry-wise nanopatterning and plasmonic excitation of ring-like gold nanoholes by structured femtosecond laser pulses with different polarizations / S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, A. P. Porfirev, I. N. Saraeva, A. A. Rudenko, N. I. Busleev, S. F. Umanskaya, A. A. Kuchmizhak, D. A. Zayarny, A. A. Ionin, S. N. Khonina // Optics letters. — 2019. — March. — Vol. 44, no. 5. — P. 1129–1132. — DOI: 10.1364/OL.44.001129. — URL: <https://doi.org/10.1364/OL.44.001129>.

3) Plasmon excitation of gold split-ring array: spectral studies and numerical simulation / N. I. Busleev, S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, A. P. Porfirev, I. N. Saraeva, A. A. Rudenko, S. F. Umanskaya, A. A. Kuchmizhak, D. A. Zayarny, A. A. Ionin // Laser Physics Letters. — 2019. — June. — Vol. 16, no. 6: 066007. — P. 1–6. — DOI: 10.1088/1612-202X/ab1d47. — URL: <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab1d47>.

4) Fano Resonances as Optical Markers of Sub-Wavelength Nanoparticle Packaging and Elemental Segregation in Laser-Dewetted Au-Pd Film / N. I. Busleev, A. K. Ivanova, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, D. A. Zayarny, A. A. Ionin // *Plasmonics*. — 2019. — July. — Vol. 14, no. 6. — P. 2013–2019. — DOI: 10.1007/s11468-019-01000-0. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-019-01000-0>.

5) Симметричное нанотекстурирование и плазмонное возбуждение наноструктур золота пучками Лагерра–Гаусса фемтосекундного лазерного излучения / Н. И. Буслеев, С. И. Кудряшов, П. А. Данилов, А. П. Порфирьев, И. Н. Сараева, А. А. Руденко, С. Ф. Уманская, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. Н. Хонина // *Квантовая электроника*. — 2019. — Т. 49, № 7. — С. 666–671. — URL: <http://mi.mathnet.ru/qe17076>; [переводная версия: *Quantum Electronics*. — 2019. — July. — Vol. 49, no. 7. — P. 666–671. — DOI: 10.1070/QEL16888. — URL: <https://doi.org/10.1070/QEL16888>].

6) Polarization-Sensitive Surface-Enhanced In Situ Photoluminescence Spectroscopy of *S. aureus* Bacteria on Gold Nanospikes / I. Saraeva, S. I. Kudryashov, P. Danilov, N. Busleev, E. R. Tolordava, A. A. Rudenko, D. Zayarny, A. Ionin, Y. M. Romanova // *Sensors*. — 2020. — April. — Vol. 20, no. 9: 2466. — P. 1–10. — DOI: 10.3390/s20092466. — URL: <https://doi.org/10.3390/s20092466>.

7) Few Percent Efficient Polarization-Sensitive Conversion in Nonlinear Plasmonic Interactions Inside Oligomeric Gold Structures / N. Busleev, S. Kudryashov, I. Saraeva, P. Danilov, A. Rudenko, D. Zayarny, S. A. Maier, P. H. Minh, A. Ionin // *Sensors*. — 2021. — January. — Vol. 21, no. 1: 59. — P. 1–9. — DOI: 10.3390/s21010059. — URL: <https://doi.org/10.3390/s21010059>.

8) Численное моделирование плазмонного возбуждения гептамера из сплава золота и палладия / Н. И. Буслеев, С. И. Кудряшов, А. А. Ионин // *Краткие сообщения по физике*. — 2021. — № 3. — С. 17–21. — URL: http://ksf.lebedev.ru/outputfile_mainpage.php?id=5516; [переводная версия: *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. — 2021. — March. — Vol. 48, no. 3. — P. 72–75. — DOI: 10.3103/S1068335621030027. — URL: <https://doi.org/10.3103/S1068335621030027>].

Публикации в материалах научных конференций:

1) Femtosecond laser fabrication, spectral characterization and modeling of plasmonic nanostructures / N. Busleev, P. Danilov, I. Saraeva, S. Kudryashov, A. Ionin, S. Umanskaya, D. Zayarny, A. Porfirev, A. Kuchmizhak, S. Khonina // 11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications – ICPEPA 11. Programme Book of Abstracts. — Vilnius, Lithuania, 2018. — P. 168.

2) Numerical simulations of the polarization-sensitive response in nanospikes array / N. I. Busleev, S. I. Kudryashov, I. N. Saraeva, P. A. Danilov, A. A. Rudenko, D. A. Zayarny, A. A. Ionin // IV

International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2020). Book of Abstracts. — Moscow, Russia, 2020. — P. 118. — URL: https://ultrafastlight.ru/assets/files/bookofabstracts_ultrafastlight2020.pdf.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 112 страниц печатного текста и 77 рисунков. Библиография включает 148 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Генерация упорядоченных массивов наночастиц: методы и характерные структуры

Наиболее широко используемые методы создания фотонных наноструктур основаны на использовании фокусированного ионного пучка (ФИП) [6] или на совмещении его с литографией, травлением и печатью [7,8]. Сильными сторонами такого подхода к созданию массива наночастиц являются низкая погрешность размера частиц и высокий контроль за их пространственным расположением. Тем не менее, подобный подход не годится для крупномасштабного массового производства из-за низкой производительности и высокой стоимости. Для задач, не требующих высокую точность размеров и расположения частиц, более подходят методы без использования литографии или многоступенчатых процессов.

Одним из таких методов создания массива наночастиц из напыленной тонкой пленки, является распад без смачивания (РБС) (в зарубежной литературе используется термин «dewetting») [5]. Во время этого процесса происходит агломерация пленки с формированием отдельных «островков», вызванная термическим отжигом или воздействием лазерного излучения [9]. Этот процесс может протекать при температуре ниже температуры плавления пленки, когда она остается в твердом состоянии. Причина РБС заключается в минимизации полной энергии свободных поверхностей пленки и подложки, а также их границы раздела. Из-за своей простоты и эффективности, совершенствование этого метода представляет интерес для прикладных и производственных задач, в которых важны повторяемость воспроизведения структуры и высокая производительность (Рис. 1.1). РБС применяется для создания массивов частиц в сенсорах [10,11], окрашивании поверхности [12,13], фотовольтаике [14,15] и нелинейной нанофотонике [16].

Спонтанный РБС напыленной на плоскую подложку пленки приводит к неупорядоченному массиву частиц различной формы и размеров. Для прикладных задач фотоники требуется точная настройка оптического отклика в сформированных структурах, для чего необходим контроль за расположением частиц. Для этого РБС зачастую применяют совместно с литографией или ФИП, чтобы создать упорядоченные структуры с высокой однородностью формы и размеров. Чтобы наложить ограничения на эволюцию морфологии во время РБС и достичь большего контроля над конечной структурой используют структурирование подложки [17] или пленки перед РБС [18,19]. Подобный комбинированный метод, названный шаблонным РБС, был успешно применен в плазмонных [20,21], диэлектрических [11,20] и гибридных [4] наноструктурах (Рис. 1.2).

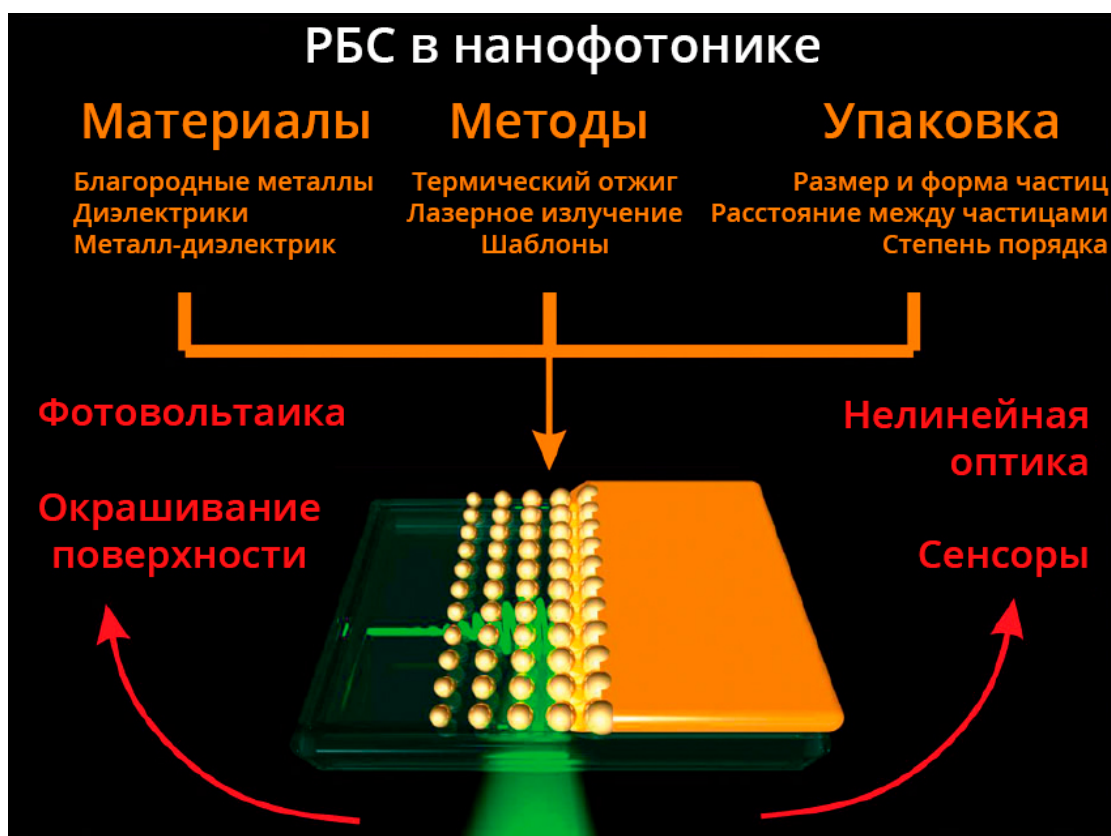


Рис. 1.1. Схема применения метода распада без смачивания для создания наноструктур, необходимых в прикладных задачах [5].

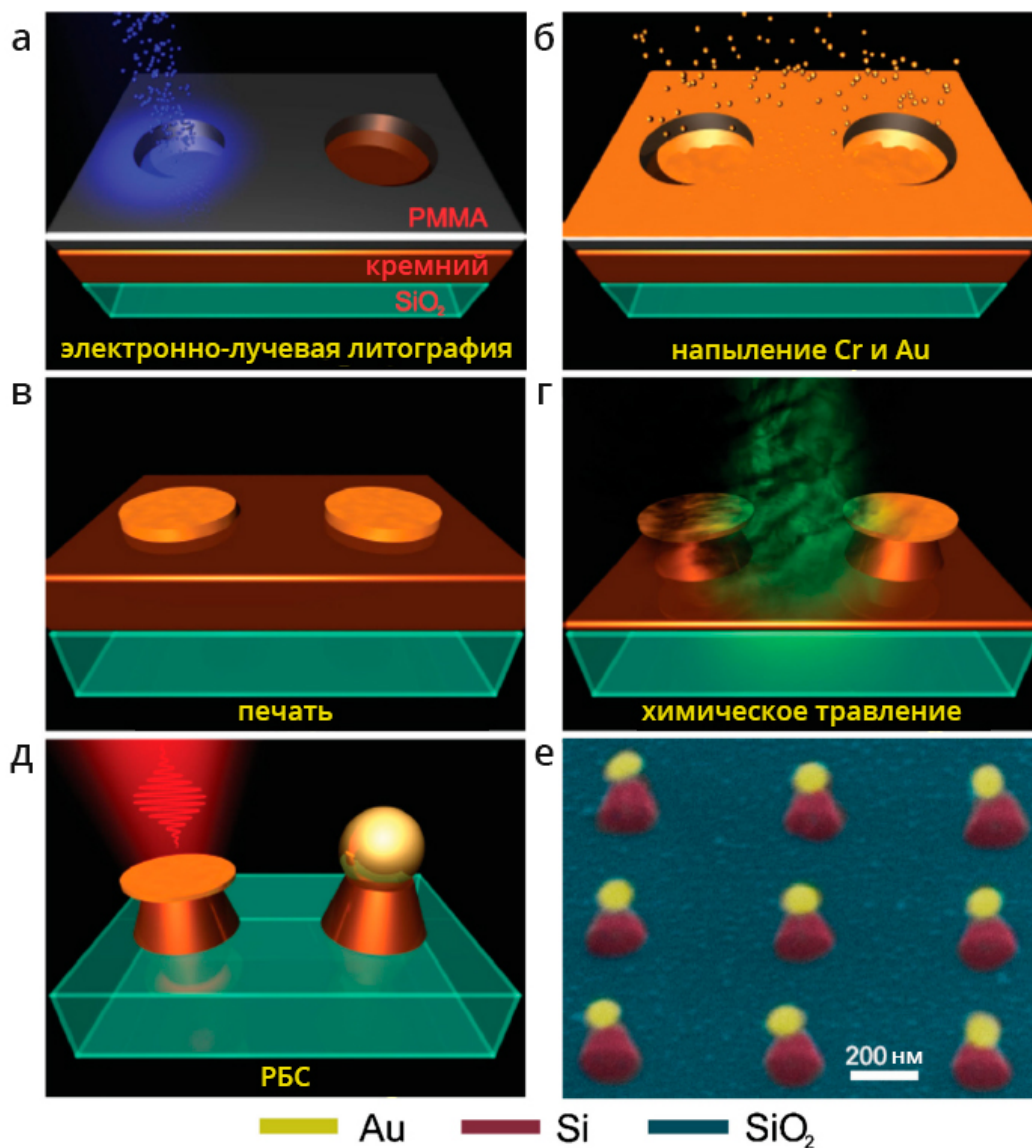


Рис. 1.2. Схема процесса изготовления гибридной наноструктуры с применением электронно-лучевой литографии (а), напыления (б), печати (в), химического травления (г) и распада без смачивания (д). Изображение итоговой структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (е). Наночастицы золота показаны желтым цветом, наноконусы кремния – темно-красным, подложка из стекла – зеленым [4].

Так как напыление тонких пленок происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, они либо нестабильны, либо метастабильны. В случае изотропной пленки на жесткой твердой подложке, ее морфология в состоянии равновесия может быть описана законом Юнга [22]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{тг} - \gamma_{тж}}{\gamma_{жг}} \quad (1.1)$$

где θ — краевой угол смачивания, $\gamma_{тг}$, $\gamma_{тж}$ и $\gamma_{жг}$ — поверхностные энергии на границе раздела фаз твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ (Рис. 1.3а). При ненулевом угле смачивания, изначально непрерывная пленка, нагретая до достаточно высоких температур, из-за спонтанной агломерации формирует массив полусферических частиц для минимизации поверхностной энергии [23]. Если пленка анизотропна, ее морфология в состоянии равновесия получается ограниченной и может быть найдена с помощью построения Уинтерботтома [24] (Рис. 1.3б).

Если пленка метастабильна, то РБС происходит путем формирования отверстий (гетерогенная нуклеация) [25]. Эти отверстия со временем растут и в итоге пересекаются с соседними, что приводит к РБС полной пленки (Рис. 1.4а). Если же пленка нестабильна, РБС может произойти из-за возмущений ее толщины. Эти возмущения вызваны поверхностными волнами, связанными с нагревом [26,27]. Такой РБС называется спинодальным (Рис. 1.4б). Со временем отдельные частицы могут расти в размере за счет более мелких под действием переконденсации, то есть растворения капель без их слипания (Рис. 1.4в).

Механизм РБС определяется кривизной функции изменения свободной энергии $\Delta F(h) = F(h) - F(0)$ [25]. Если

$$\frac{\partial^2 F(h)}{\partial h^2} < 0, \quad (1.2)$$

где h — толщина пленки, то пленка термодинамически нестабильна. Когда амплитуда возмущений толщины превысит значение толщины пленки, она распадется на массив частиц (Рис. 1.4б). Эти возмущения описываются модами с характерным волновым числом q и временем роста τ . Среди них есть мода, обладающая волновым числом q_m , для которой τ^{-1} достигает максимума [28]. Амплитуда данной моды возрастает быстрее всех и поэтому определяет формирующуюся во время РБС структуру. Если

$$\frac{\partial^2 F(h)}{\partial h^2} > 0, \quad (1.3)$$

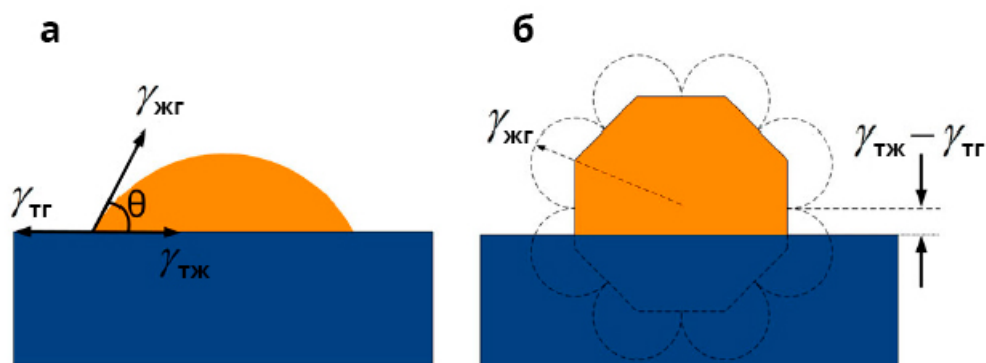


Рис. 1.3. Морфология пленки в состоянии равновесия при ненулевом угле смачивания для случая изотропной (а) и анизотропной (б) поверхностных энергий [5].

то пленка термодинамически метастабильна. В этом случае РБС начинается с нуклеации отверстий (Рис. 1.4а).

Расположение отверстий и частиц, сформированных спинодальным РБС, обладает определенным порядком, который зависит от характера возмущений толщины пленки. Гетерогенная нуклеация отверстий происходит в случайных местах по всей пленке, поэтому какой-либо порядок в их расположении отсутствует [29]. Поэтому механизм РБС может быть точно определен анализом пространственного расположения частиц с помощью быстрого преобразования Фурье [9,30].

Если представить, что внутренний край отверстия обладает прямым углом (пунктирная линия на Рис. 1.5), произойдет перенос материала, чтобы уменьшить его кривизну [31]. Тем не менее, кривизна края пленки всегда будет выше, чем плоской поверхности, окружающей отверстие, из-за чего будет постоянный поток материала от линии соприкосновения пленки, среды и подложки через край отверстия в сторону окружающего ее пространства. Этот поток приводит к втягиванию края и соответствующему росту отверстия.

Во время роста отверстий, область вокруг их краев утолщается со временем. Перед тем как утолщенный край сольется с другими краями аналогичных отверстий, он может испытать такие неустойчивости как пальцевидная неустойчивость [32], отрыв [33], угловая неустойчивость и неустойчивость Рэля-Плато [34] (Рис. 1.6). Отрыв возникает из-за колебаний толщины пленки перед втягивающимся краем отверстия. Глубина образовавшихся долин увеличивается по мере втягивания края, пока она не достигнет поверхность подложки, что приводит к отрыву края и формированию линии. Новый образовавшийся край так же продолжает втягиваться, и процесс повторяется. Неустойчивость Рэля-Плато отвечает за распад сформированных линий в массивы частиц.

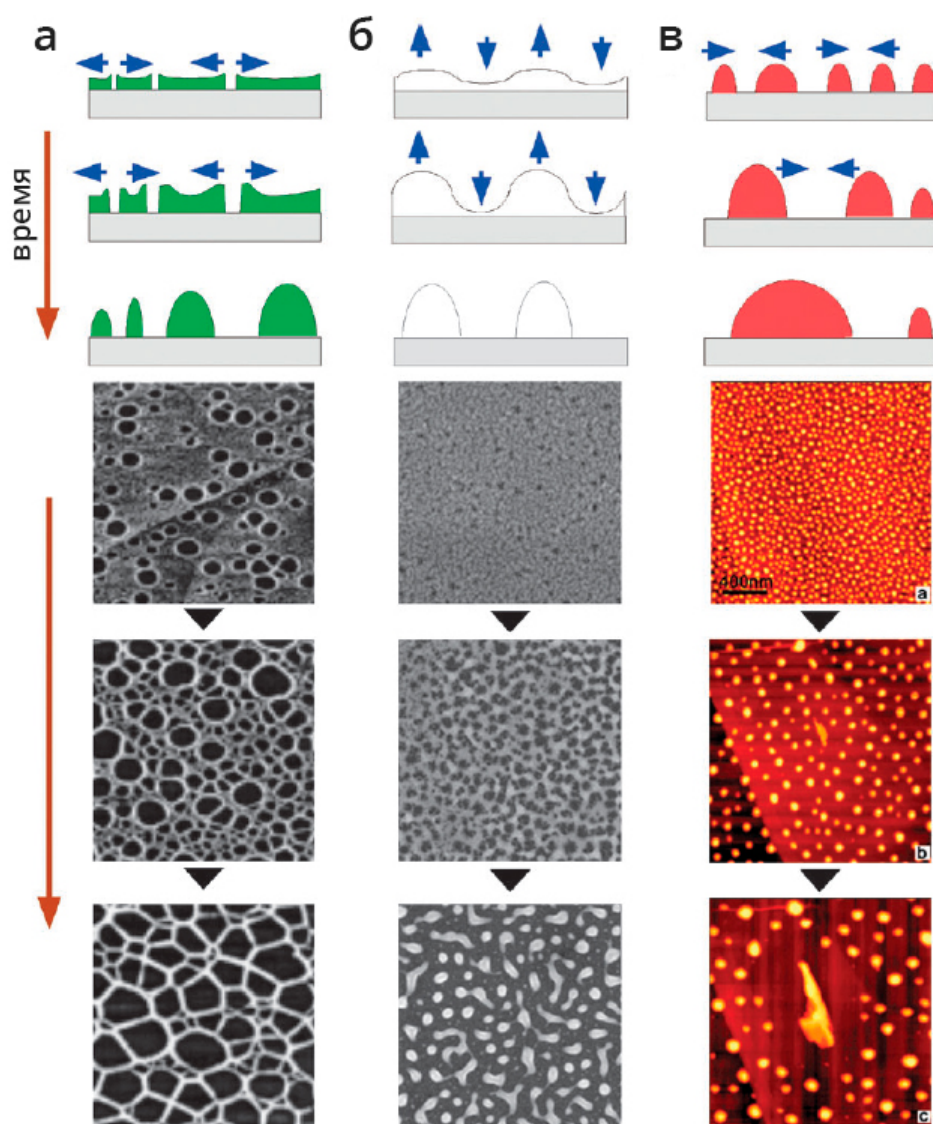


Рис. 1.4. Верхние ряды: схематичное изображение процессов; нижние ряды: снимки эволюции морфологии тонких пленок, полученные экспериментально. РБС путем гетерогенной нуклеации отверстий (а), спинопальный РБС (б) и эволюция пленки после РБС под действием переконденсации (в) [25].

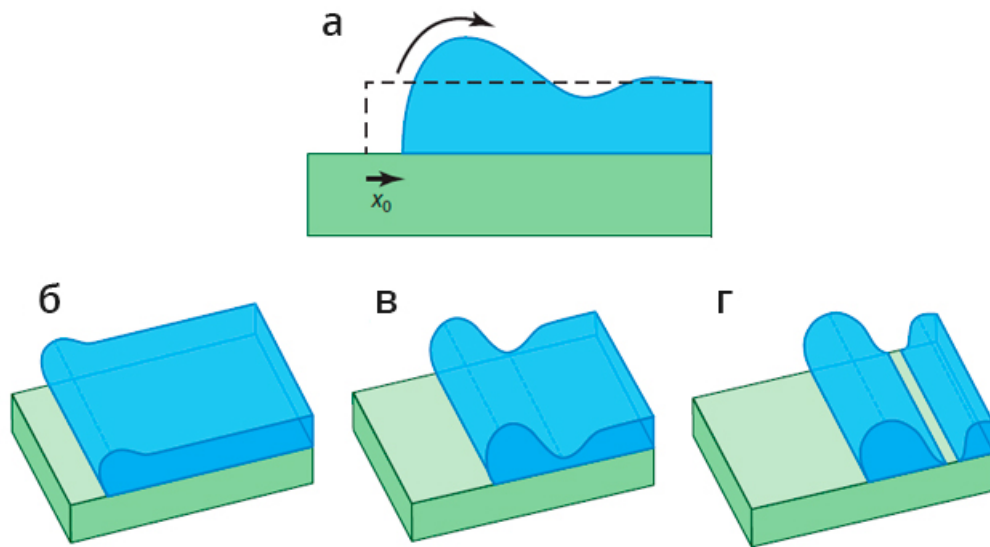


Рис. 1.5. Втягивание края отверстия из изначальной позиции x_0 с прямым углом края [31].

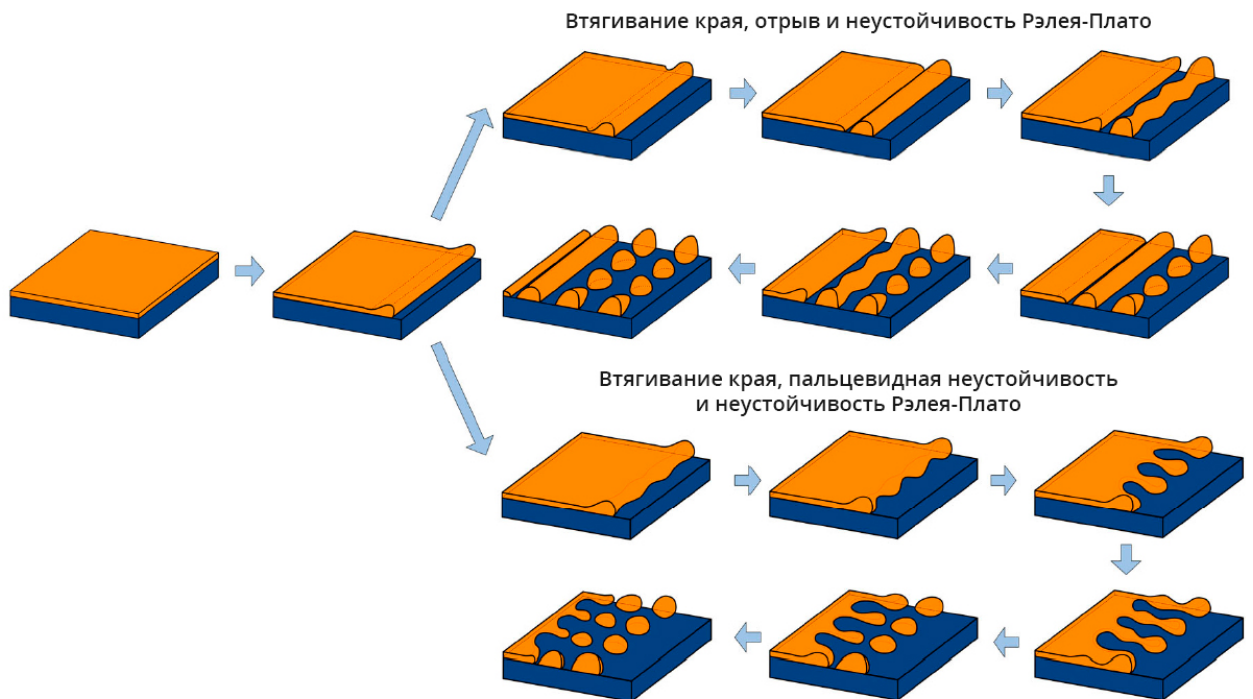


Рис. 1.6. Схема эволюции морфологии, вызываемой различными неустойчивостями, во время распада без смачивания тонкой пленки [5].

Морфология структуры, получаемой в результате РБС, зависит от ряда параметров, таких как изначальная толщина пленки, температура отжига и т.д. С уменьшением толщины пленки скорость протекания РБС возрастает, а требуемая температура понижается. Температура отжига контролируется с помощью изменения значения плотности энергии лазерного излучения. По мере увеличения температуры отжига, размер частиц, получаемых с помощью РБС, и расстояние между ними увеличиваются [35] (Рис. 1.7), а анизотропия поверхностной энергии уменьшается [36,37]. Поэтому тип неустойчивости, определяющей морфологию структуры, также может измениться. Например, в случае пленок, в которых отрыв не реализуется при низких температурах из-за низкого значения поверхностной энергии на верхней поверхности пленки, необходимое понижение анизотропии поверхностной энергии при повышении температуры может направить эволюцию морфологии в сторону отрыва. Также, из-за влияния на анизотропию поверхностной энергии, от температуры отжига зависит форма получаемых в результате РБС отверстий, что оказывает влияние на итоговое расположение частиц.

В некоторых случаях для начала процесса РБС необходимо не просто повысить температуру всего образца с помощью отжига в печи, а обеспечить локальный нагрев на микро- и наномасштабе. Для этого используются короткие (наносекундные) или ультракороткие (пикосекундные или фемтосекундные) лазерные импульсы. Важным параметром является длина тепловой диффузии:

$$l_T \approx 2\sqrt{D\tau} \quad (1.4)$$

где D — температуропроводность материала, а τ — длительность лазерного импульса [38]. Из выражения видно, что область нагрева уменьшается при более коротком лазерном импульсе и приближается к наномасштабу для материалов с низкой температуропроводностью в случае ультракоротких лазерных импульсов.

Воздействуя на тонкую пленку серией импульсов, можно комбинировать различные временные масштабы нагрева. Одиночный короткий импульс приводит к быстрому нагреву и охлаждению на субнаносекундном масштабе, в то время как несколько импульсов могут привести к постепенному перегреву определенных областей. Совмещая лазерную резку и РБС, возможно получить массив упорядоченных структур без использования литографии. Лазерная резка отдельной области пленки может привести к ее локальному перегреву и контролируемому РБС [21] (Рис. 1.8).

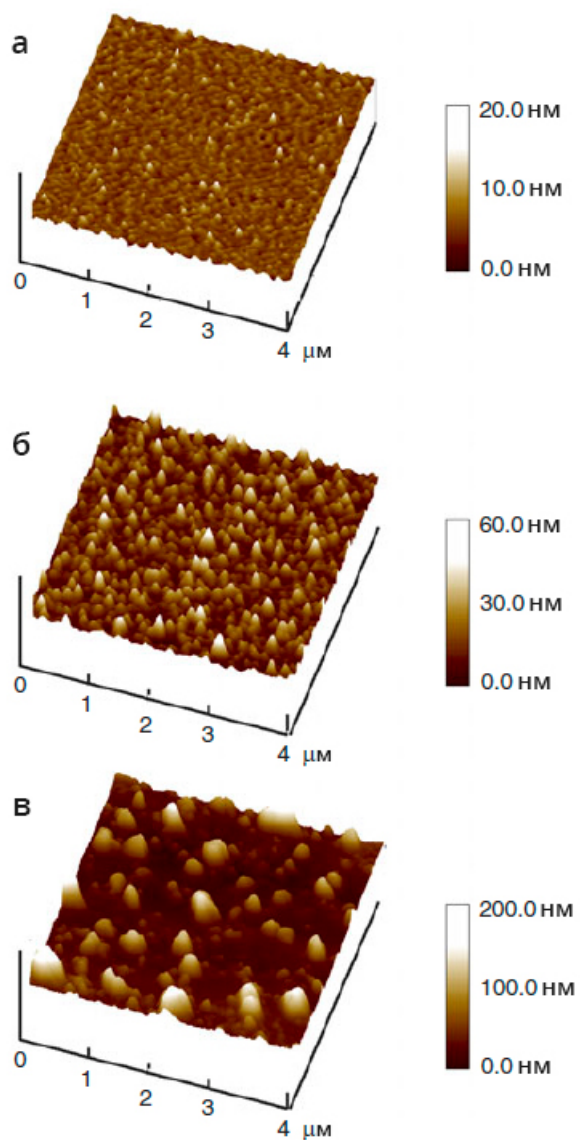


Рис. 1.7. Морфология поверхности пленки никеля с изначальной толщиной 8 нм после отжига длительностью 30 минут при 300 (а), 400 (б) и 500 °С (в). Изображения получены с помощью атомно-силовой микроскопии [35].

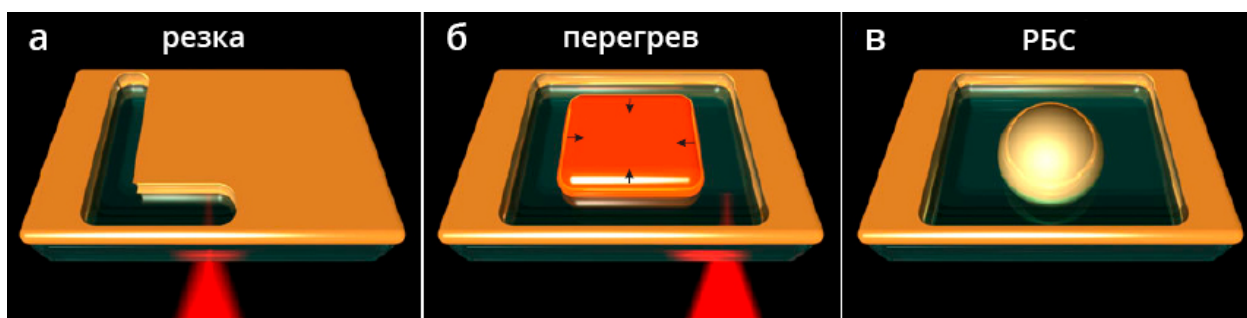


Рис. 1.8. Схема формирования одиночной наночастицы при помощи фемтосекундной лазерной резки участка золотой пленки на диэлектрической подложке (а-в) [21].

При РБС с помощью лазера существует несколько возможных способов контролировать параметры процесса, например, с помощью уровня мощности излучения, скорости сканирования и размера фокального пятна. Было показано, что увеличение мощности лазерного излучения приводит к тому, что наночастицы из золота уменьшаются в размере и становятся более редко распределены, однако их средняя высота возрастает [39] (Рис. 1.9).

По сравнению с хорошо изученными механизмами формирования частиц в процессе РБС, было уделено мало внимания возможным методам их характеристики. Как будет показано в дальнейшем, одним из таких методов является использование резонанса Фано в качестве индикатора особенностей получившихся частиц.

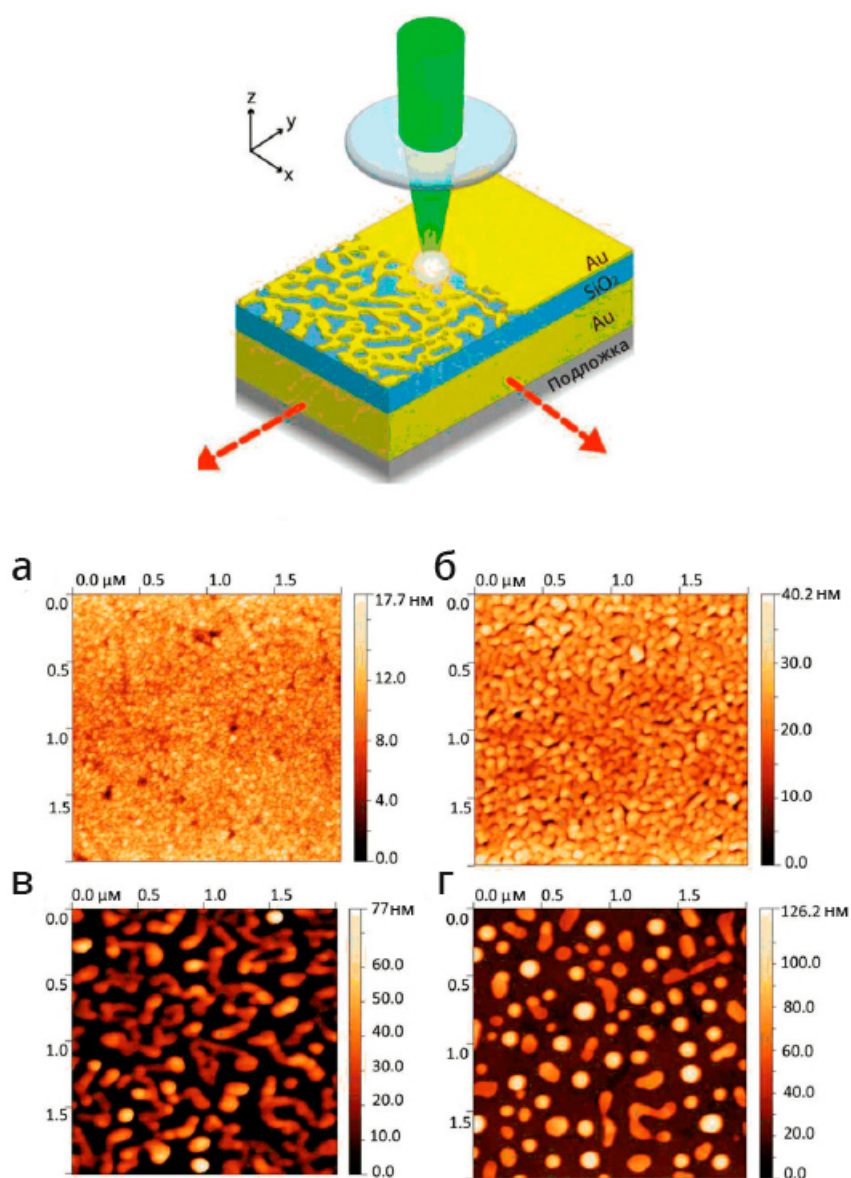


Рис. 1.9. Схема распада без смачивания, вызванного сканированием поверхности лазером. Изображения напыленной золотой пленки (а) и такой же пленки обработанной лазерным излучением с длиной волны 532 нм и микромасштабным фокальным пятном при средней мощности излучения 60 мВт (б), 80 мВт (в) и 100 мВт (г) [39].

1.2 Множественные резонансы Фано как коллективные моды массивов олигомеров наночастиц

В спектрах рассеяния кластеров плазмонных наночастиц (плазмонных олигомерах) присутствуют резонансы асимметричной формы [40–42]. Подобные резонансы, получившие свое название в честь Уго Фано [43], были обнаружены в атомных спектрах. В отличие от резонанса Лоренца с симметричной формой, форма резонанса Фано асимметрична и описывается следующей формулой [44]:

$$I \propto \frac{(F\gamma + \omega - \omega_0)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (1.5)$$

где ω_0 и γ — стандартные параметры, обозначающие частоту и ширину резонанса, F — параметр Фано, описывающий степень асимметрии. Изначально асимметричная форма сечения рассеяния электронов атомами гелия была описана Уго Фано в виде [43]:

$$\sigma = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (1.6)$$

$$\epsilon = \frac{2(E - E_F)}{\Gamma} \quad (1.7)$$

где q — параметр, описывающий степень асимметрии, E_F — резонансная энергия, Γ — спектральная ширина автоионизированного состояния. Из уравнения следует, что профиль резонанса Фано обладает одним минимумом и одним максимумом:

$$\sigma_{min} = 0 \text{ при } \epsilon = -q \quad (1.8)$$

$$\sigma_{max} = 1 + q^2 \text{ при } \epsilon = \frac{1}{q}. \quad (1.9)$$

Эта формула выражает интерференцию дискретного состояния с непрерывным спектром (Рис. 1.10). Зависимость формы резонанса Фано от параметра асимметрии показана на (Рис. 1.11).

Резонанс Фано возникает из-за интерференции узкого дискретного резонанса и более широкого резонанса или непрерывного спектра. Изначально резонанс Фано воспринимался исключительно как элемент квантовых систем, но вскоре резонанс подобной формы был обнаружен и в классической оптике в виде аномалии Вуда [45]. В настоящий момент к резонансу Фано проявлен большой интерес в физике явлений на наномасштабе, например в структурах с нарушенной симметрией [46], метаматериалах [47] и метаповерхностях [48], диэлектрических [49] и металлических [50] фотонных кристаллах, а также задачах, связанных с генерацией третьей гармоники [51].

Дискретный уровень Суперпозиция Непрерывный спектр Резонанс Фано

$$\frac{q^2 - 1}{\epsilon^2 + 1} + \frac{2q\epsilon}{\epsilon^2 + 1} + 1 = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1}$$

Рис. 1.10. Иллюстрация формулы Фано в виде суперпозиции формы резонанса Лоренца дискретного уровня и непрерывного спектра [52].

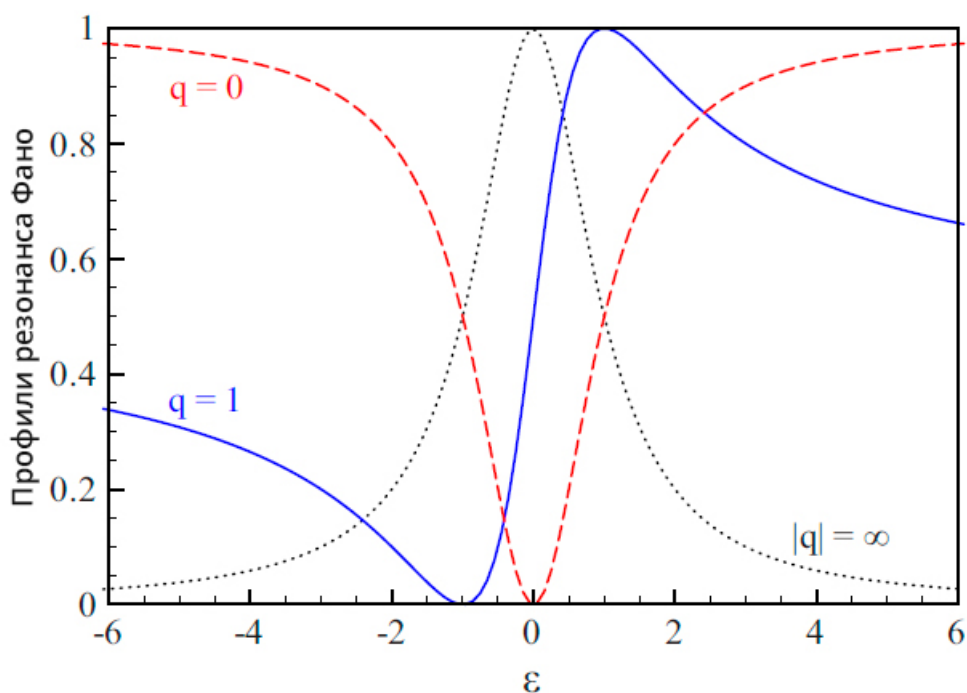


Рис. 1.11. Нормированные профили резонанса Фано для различных значений параметра q , описывающего степень асимметрии [52].

Аналогия резонанса Фано встречается в классической механике [52]. Как правило, под резонансом подразумевается увеличение отклика системы на внешнее воздействие при определенной частоте, которая называется резонансной частотой системы. Когда частота внешней силы приближается к собственной частоте гармонического осциллятора, его амплитуда вырастает до максимального значения.

В качестве примера рассмотрим два слабо связанных маятника, на один из которых действует периодическая сила (Рис. 1.12). В подобной системе присутствуют два резонанса, частоты которых близки к собственным частотам маятников ω_1 и ω_2 . Резонанс маятника, который испытывает воздействие внешней силы, демонстрирует стандартное увеличение амплитуды вблизи частоты ω_- , в то время как резонанс на частоте ω_+ демонстрирует необычный резкий скачок амплитуды. Первый резонанс обладает обычным симметричным профилем, в то время как профиль второго резонанса асимметричен. При этом на собственной частоте второго маятника ω_2 происходит полное подавление амплитуды маятника, находящегося под воздействием внешней силы. Амплитуда первого маятника становится равной нулю из-за деструктивной интерференции колебаний внешней силы и второго маятника. В случае одиночного маятника, находящегося под воздействием внешней силы, его фаза испытывает сдвиг на π на частоте резонанса, поэтому на частоте меньшей частоты резонанса маятник находится в фазе с внешней силой, а на частоте большей частоты резонанса — в противофазе [53]. В случае двух связанных маятников на частоте ω_+ на первый маятник действуют две внешние силы, которые находятся в противофазе и аннулируют друг друга. Этот пример демонстрирует одно из базовых свойств резонанса Фано — резонансную деструктивную интерференцию, которая выделяет его среди других резонансов.

При изменении числа и расположения сферических наночастиц из плазмонных металлов в кластерах с маленьким расстоянием между частицами, могут возникнуть плазмонные моды, приводящие к появлению резонанса Фано в спектре рассеяния [40]. Для создания точного взаимного расположения наночастиц может быть использован диэлектрический наполнитель. Примером подобной структуры является гептамер, симметричный кластер, состоящий из семи одинаковых сфер (Рис. 1.13).

Подобное взаимодействие мод отсутствует в более простых кластерах, таких как димеры и тримеры, для которых характерны излучающие электрические или магнитные дипольные резонансы в спектрах рассеяния (Рис. 1.14). Для взаимодействия излучающих и неизлучающих мод у кластера должна быть более сложная структура. Одним из способов решения этой проблемы является нарушение симметрии димера или тримера, которое повлечет за собой

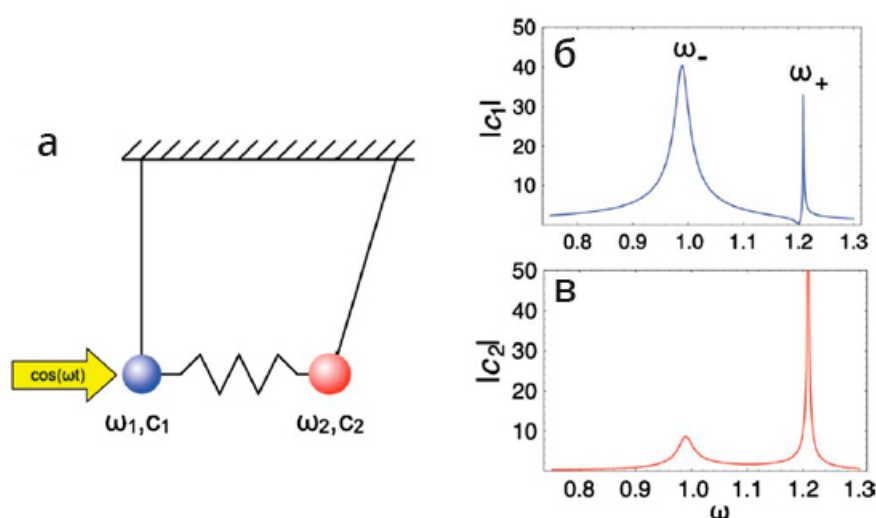


Рис. 1.12. Резонансы связанных осцилляторов, находящихся под воздействием внешней силы. (а) Схема осцилляторов; (б) зависимость амплитуды первого осциллятора от ω/ω_- ; (в) зависимость амплитуды второго осциллятора от ω/ω_- [52].

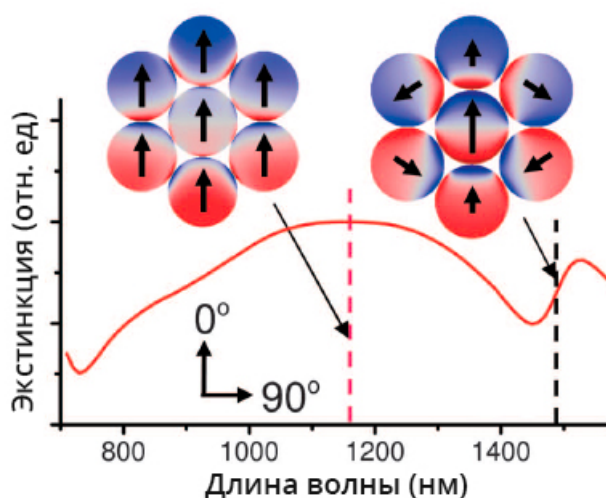


Рис. 1.13. Теоретически рассчитанный спектр экстинкции и иллюстрации распределения заряда для гептамера частиц с ядром из диоксида кремния и золотой оболочки, внешне покрытых монослоем полимера. Световая волна падает по нормали к поверхности, направление линейной поляризации соответствует 0° . Внутренний и внешний радиусы оболочки 62,5 и 85 нм соответственно, расстояние между элементами кластера 1,6 нм. Кластер погружен в цилиндр из диэлектрика с $\varepsilon = 2,5$ [40].

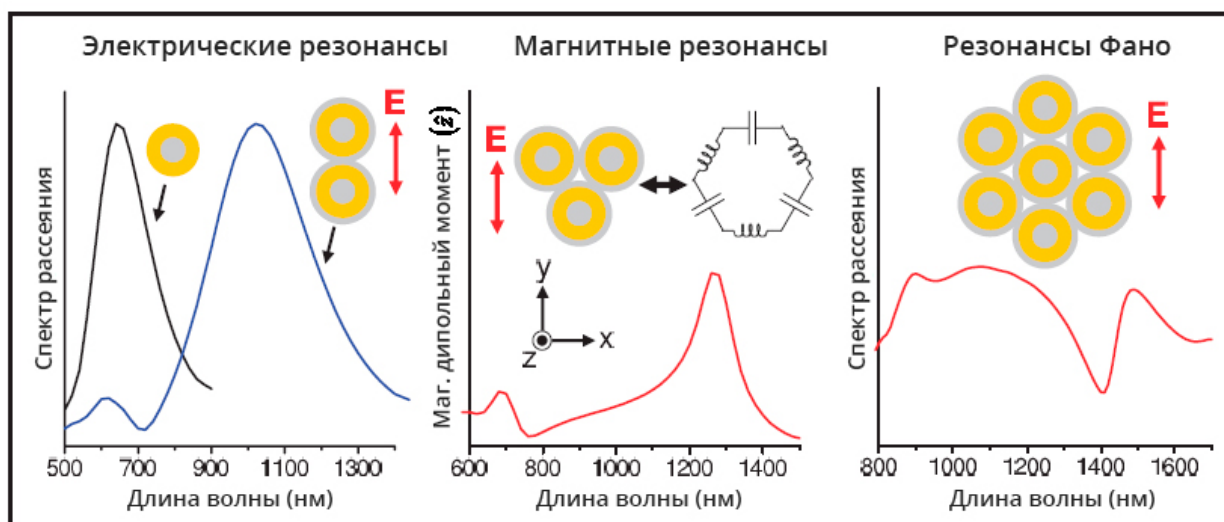


Рис. 1.14. Различные резонансы в кластерах частиц ядро-оболочка [40].

возникновение новых неизлучающих мод. Однако, следует рассмотреть процесс возникновения различных плазмонных мод более подробно.

При взаимодействии света с золотым мономером, в наночастице происходят колебания электронов зоны проводимости. Эти колебания, в зависимости от частоты падающего света и оптических свойств материала, могут вызвать дипольные плазмоны. В то время как поверхностные плазмоны-поляритоны являются распространяющимися электромагнитными волнами, связанными с электронами проводника на границе раздела проводник-диэлектрик, локализованные поверхностные плазмоны являются нераспространяющимися возбуждениями электронов зоны проводимости металлических наноструктур. Резонанс, приводящий к усилению ближнего электрического поля вне структуры, называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР) [54]. Для наночастиц из золота и серебра, резонанс расположен в видимой части спектра.

Если же к первому мономеру на близкое расстояние добавить второй, произойдет гибридизация плазмонов двух частиц с формированием симметричной и антисимметричной плазмонных мод. Симметричная конфигурация соответствует двум диполям, осциллирующим в фазе, а антисимметричная — осциллирующим в противофазе [55]. По аналогии в гексамере возможно возбуждение коллективных плазмонных мод [41]. Спектр экстинкции гептамера с большим расстоянием между частицами аналогичен случаю мономера (Рис. 1.15). С постепенным уменьшением расстояния между частицами гептамера, на спектре экстинкции возникает второй пик и сильный провал между двумя пиками. При удалении центральной частицы, спектр образовавшегося гексамера так же будет аналогичен случаю мономера.

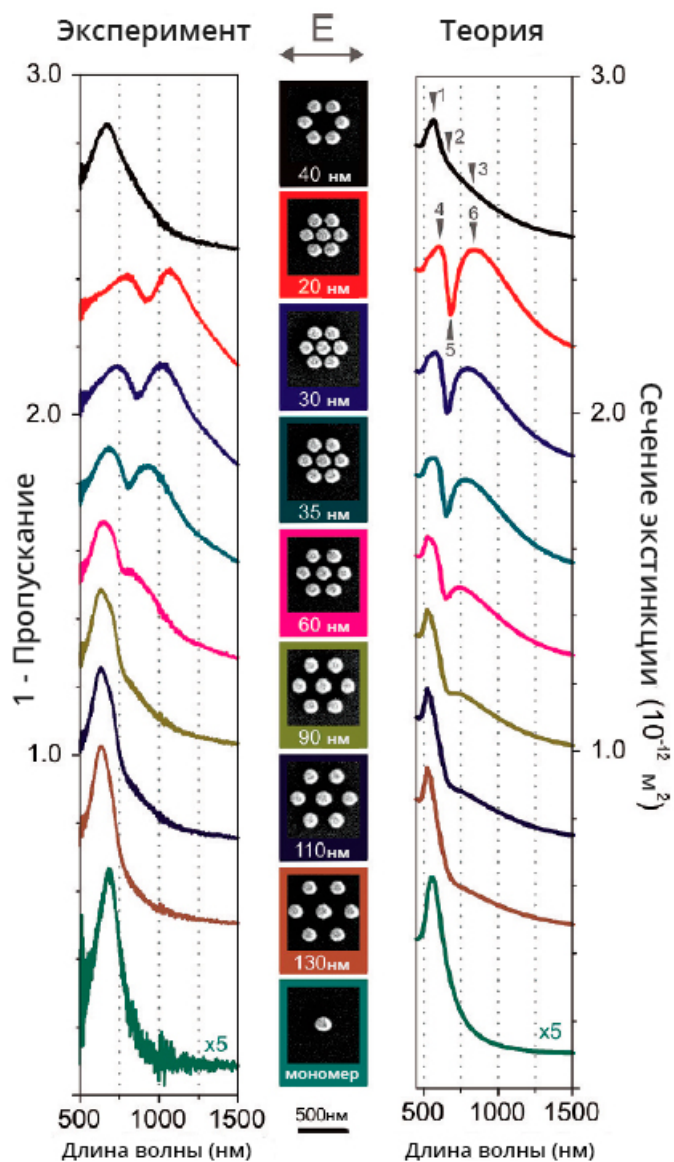


Рис. 1.15. Спектры экстинкции золотых мономера, гексамера и гептамера с различными значениями расстояния между частицами. Результаты эксперимента (левая часть), изображения образцов, полученные сканирующим электронным микроскопом (центр), результаты теоретического расчета (правая часть) [41].

Природа резонансов становится понятна если сравнить распределение электрического поля внутри гексамера и гептамера на длинах волн пиков и провала (Рис. 1.16). В гексамере происходит возбуждение коллективного дипольного плазмона. Напротив, в гептамере, где в дополнение к структуре в виде кольца (гексамеру) в центре на близком расстоянии от каждой частицы гексамера расположена седьмая частица, происходит гибридизация дипольного плазмона центральной частицы с дипольным плазмоном гексамера, формируя излучающую и неизлучающую коллективные моды. В случае излучающей моды, при которой осциллирующие плазмоны во всех частицах находятся в фазе, происходит значительное уширение моды из-за затухания с излучением, которое зависит от суммарного дипольного момента плазмона. После возбуждения, плазмоны затухают либо без излучения, через электрон-фононное взаимодействие, либо с излучением фотонов [56,57]. Затухание с излучением является главной причиной ослабления дипольного плазмонного резонанса по мере увеличения объема частицы [58]. Суммарный дипольный момент коллективной моды в кластере частиц зависит от фаз дипольных плазмонных мод каждой отдельной частицы.

Если диполи индивидуальных частиц осциллируют в фазе, плазмонная мода сильно излучает и называется излучающей. При неизлучающей моде диполи осциллируют в противофазе, что приводит к значительному уменьшению затухания с излучением. В случае неизлучающей моды в гептамере, плазмоны шести внешних частиц осциллируют в противофазе по отношению к плазмону центральной частицы. Расчеты в квазистатическом приближении [59] показывают, что уникальная структура гептамера приводит к близким по значению, но противоположным по знаку дипольным моментам центральной частицы и гексамера, вызывая возникновение узкой моды. Явный провал в спектре, соответствующий резонансу Фано, возникает из-за деструктивной интерференции между узкой неизлучающей модой и широкой излучающей модой. Так как резонанс Фано присутствует только при наличии центральной частицы, она может быть использована для «включения» или «выключения» резонанса.

При использовании модели гибридизации плазмонов, сложная наноструктура разделяется на составные структуры простой формы для понимания того, как плазмоны составных структур взаимодействуют друг с другом, приводя к гибридизированным плазмонным модам сложной структуры. Модель гибридизации плазмонов описывает плазмонный резонанс системы взаимодействующих частиц как гибридизированную линейную комбинацию «примитивных» плазмонных мод каждой отдельной частицы. С математической точки зрения метод гибридизации плазмонов эквивалентен теории молекулярных орбиталей, в которой молекулярные орбитали представлены как линейная комбинация атомных орбиталей.

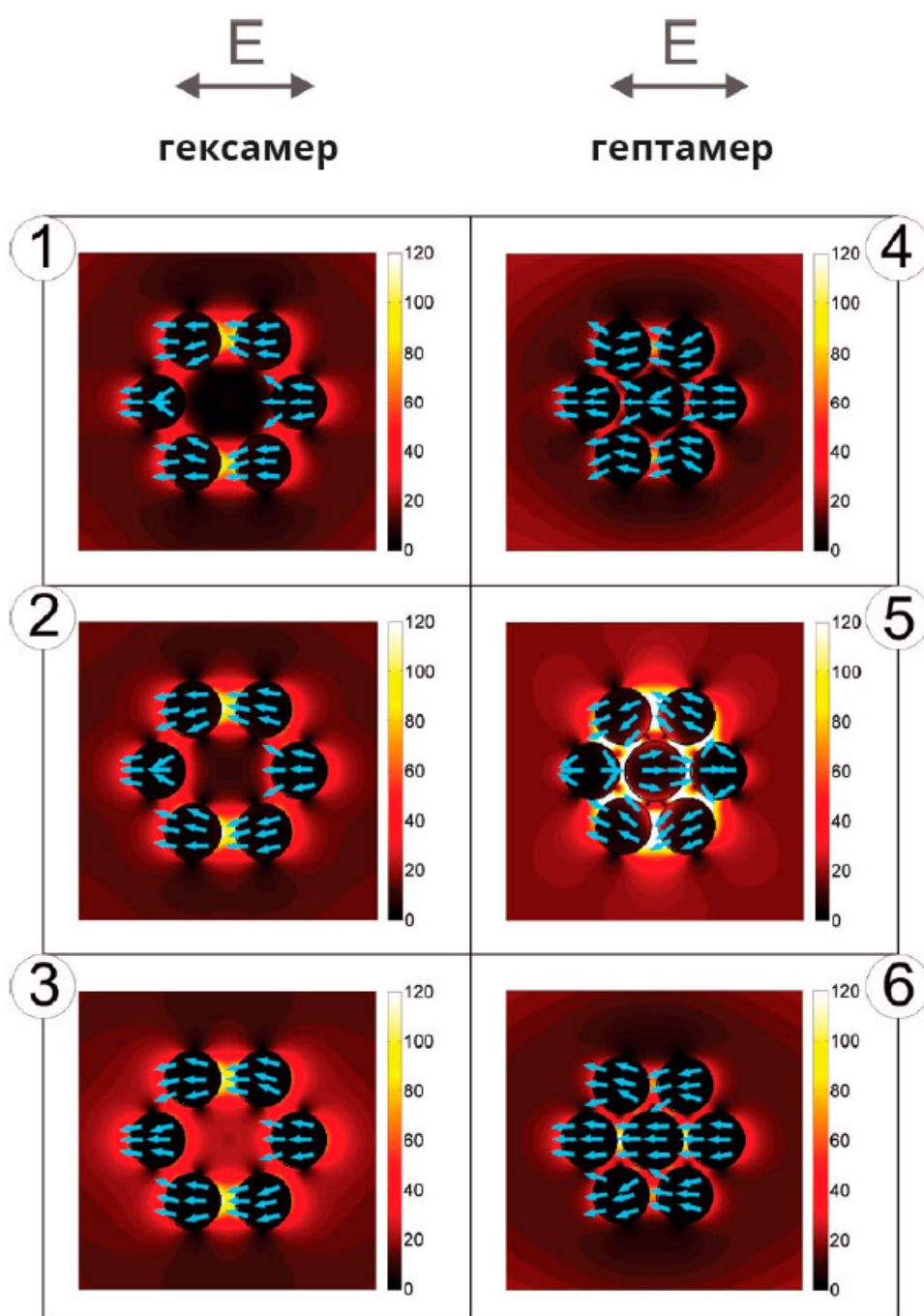


Рис. 1.16. Теоретически рассчитанное распределение ближнего поля в золотых гексамере и гептамере на длинах волн, соответствующих номерам на Рис. 1.15 [41].

В качестве примера можно рассмотреть гептамер из серебряных сфер [59]. При большом расстоянии между частицами, взаимодействие между плазмонными модами индивидуальных сфер крайне мало. С уменьшением расстояния между частицами, моды начинают взаимодействовать друг с другом, формируя гибридные коллективные плазмонные моды гептамера. Симметричная и антисимметричная моды возникают из дипольных мод. Квадрупольные моды и моды более высоких порядков взаимодействуют очень слабо.

Модель гибридизации плазмонов позволяет сделать простую интерпретацию плазмонной структуры с помощью теории групп. Гептамер принадлежит к точечной группе симметрии D_{6h} и содержит два различных типа частиц по отношению к операциям групп симметрии. Центральная частица (ЦЧ) находится на пересечении всех элементов симметрии и независима от шести окружающих ее частиц, которые связаны друг с другом операциями групп симметрии. Таким образом неприводимое представление гептамера является суммой неприводимых представлений изолированной сферы и гексагонального кольца (ГК):

$$\Gamma_{\text{гепт}} = \Gamma_{\text{ЦЧ}} + \Gamma_{\text{ГК}} \quad (1.10)$$

$$\Gamma_{\text{ЦЧ}} = 2E_{1u} \quad (1.11)$$

$$\Gamma_{\text{ГК}} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1u} + B_{2u} + 4E_{2g} + 4E_{1u} \quad (1.12)$$

где A_{1g} , A_{2g} , B_{1u} , B_{2u} , E_{1u} и E_{2g} — базисные диполи гептамера (Рис. 1.17). Эта особенность симметрии гептамера ответственна за его уникальные плазмонные свойства. Всего в случае гептамера 21 индивидуальная дипольная плазмонная мода, 14 из них расположены в плоскости структуры.

Резонансы Фано также присутствуют в олигомерах диэлектрических частиц, где их механизм возникновения обусловлен интерференцией резонансов Ми каждой отдельной частицы [60]. Подобные структуры представляют интерес в нанофотонике в связи с отсутствием омических потерь, характерных для плазмонных металлов. Кроме того, сферы и диски из диэлектриков с высоким значением показателя преломления поддерживают не только электронные, но и магнитные резонансы. В случае гептамера кремниевых дисков, резонанс Фано возникает в результате интерференции магнитных резонансов частиц гептамера.

Так как резонансы Фано возникают благодаря интерференции между колебаниями двух или более осцилляторов, они обладают фундаментальной чувствительностью к изменениям геометрии системы или свойств среды. Небольшие возмущения этих параметров могут вызвать значительное изменение резонанса. Эта особенность резонансов Фано делает их особенно привлекательными в приложениях, связанных с химическими или биологическими сенсорами.

Наличие слоя молекул в непосредственной близости к структуре, обладающей резонансом Фано, может вызвать большой спектральный сдвиг резонансной частоты.

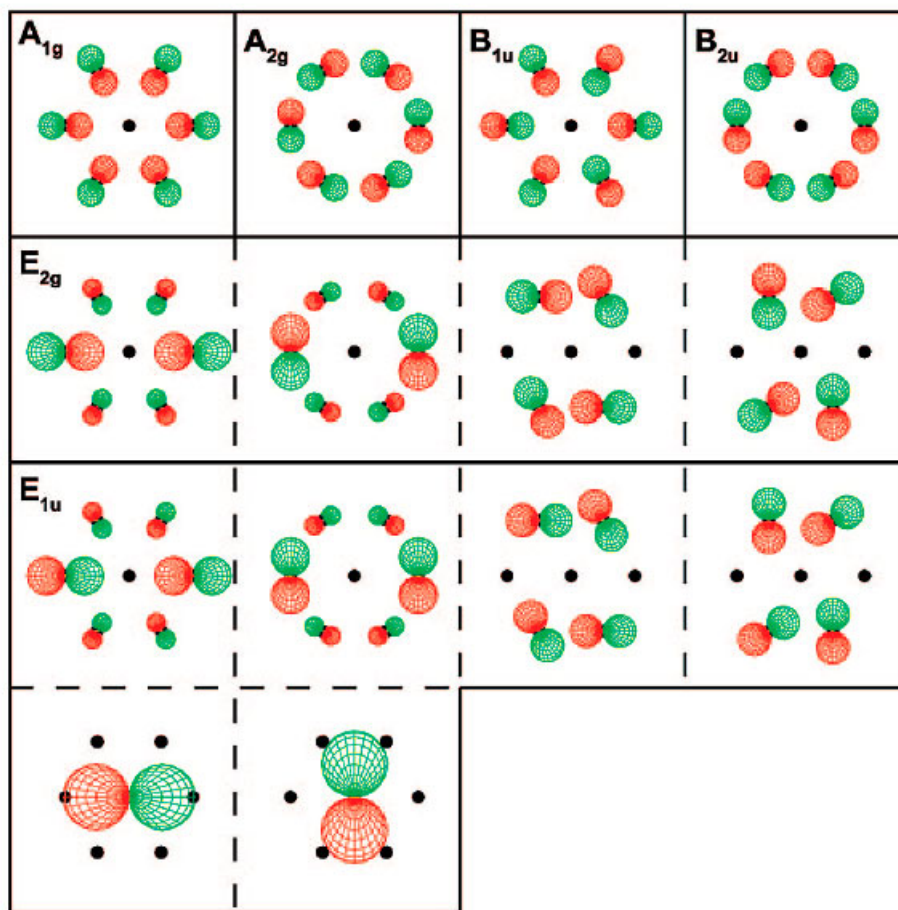


Рис. 1.17. Базисные диполи гептамера в плоскости структуры, полученные используя точечную группу симметрии D_{6h} [59].

1.3 Плазмонно-усиленная флуоресценция в упорядоченных структурах

Флуоресценция является одним из подвидов фотолюминесценции, то есть способности определенных органических молекул или минералов поглощать фотоны и затем испускать их с более низкой энергией. Переход электрона из возбужденного состояния в стационарное происходит либо через испускание фотона, либо через релаксацию энергии в фонон [61]. Для получения более яркого и стабильного свечения флуорофора необходимо понижение всех неизлучающих процессов и увеличение спонтанной эмиссии.

Локализованные поверхностные плазмоны наноструктур из благородных металлов способны значительно усиливать ближнее электрическое поле вблизи подобной структуры. В то же время, взаимодействие плазмонов с флуорофором значительно увеличивает интенсивность эмиссии света, что используется в задачах, связанных с плазмонно-усиленной флуоресценцией (ПУФ). Из-за взаимодействия флуорофора с окружающей средой, процессы флуоресценции, включая как возбуждение, так и эмиссию, могут изменяться под действием локального электрического поля. ЛППР в наноструктурах субволнового размера чувствителен к частоте и типу поляризации возбуждающего излучения, причем характер этой зависимости определяется морфологией структуры. Возникающие в результате резонанса плазмонные горячие точки вблизи структуры оказывают воздействие на расположенные в них молекулы флуорофора, увеличивая поглощение энергии флуорофором за счет усиленного электрического поля.

Изменения в процессы поглощения и эмиссии флуорофора, вносимые поверхностными плазмонами-поляритонами и ЛППР, могут быть описаны используя электрические дипольные моменты поглощения $\mu_{\text{погл}}$ и эмиссии $\mu_{\text{эм}}$ флуорофора [62]. Константа скорости возбуждения флуорофора $\gamma_{\text{возб}}$, находящегося под воздействием падающего излучения с амплитудой электрического поля E на длине волны поглощения $\lambda_{\text{погл}}$, может быть выражена как:

$$\gamma_{\text{возб}} \propto |E \cdot \mu_{\text{погл}}|^2. \quad (1.13)$$

Уравнение (1.13) верно для небольших значений амплитуды электрического поля E при которых константа скорости возбуждения флуорофора далека от насыщения. После возбуждения, флуорофор может вернуться в основное состояние с помощью излучения фотона с более высокой длиной волны $\lambda_{\text{эм}}$ (константа скорости излучательного перехода $\gamma_{\text{и}}$) или без излучения фотона (константа скорости безызлучательного перехода $\gamma_{\text{б}}$). Пусть собственные константа скорости излучательного перехода — $\gamma_{\text{и}}^0$, константа скорости безызлучательного перехода — $\gamma_{\text{б}}^0$, а квантовый выход:

$$\eta_0 = \gamma_{\text{и}}^0 / (\gamma_{\text{и}}^0 + \gamma_{\text{б}}^0) \quad (1.14)$$

для флуорофора в гомогенной водной среде. Когда флуорофор находится вблизи металлической структуры, $\gamma_{\text{и}}$ и $\gamma_{\text{б}} = \gamma_{\text{б}}^0 + \gamma_{\text{погл}}$ изменяются из-за увеличенной локальной плотности оптических состояний на $\lambda_{\text{эм}}$, что связано с плазмонно-усиленной интенсивностью поля $|E|^2$. Это приводит к измененному квантовому выходу [63]:

$$\eta = \frac{\gamma_{\text{и}}/\gamma_{\text{и}}^0}{\gamma_{\text{и}}/\gamma_{\text{и}}^0 + \gamma_{\text{погл}}/\gamma_{\text{и}}^0 + (1-\eta^0)/\eta^0}. \quad (1.15)$$

Среди наноструктур из благородных металлов, используемых для ПУФ, можно выделить островковые пленки, структуры в виде фракталов, поверхностные структуры, олигомеры и массивы наночастиц [64,65]. Было обнаружено увеличение интенсивности флуоресценции в 4,5 раза при использовании серебряных островковых пленок [66]. Также было показано, что структура в виде фракталов из серебра, декорированная серебряными наночастицами (Рис. 1.18), позволяет достичь более высокое значение усиления флуоресценции, чем при использовании каждой из этих структур (фракталов или наночастиц) по отдельности (Рис. 1.19) [67]. При сравнении усиления флуоресценции наночастицами золота также было показано более высокое значение интенсивности в случае олигомеров (димеров и тримеров) [68]. Поверхностная структура на золотой пленке, состоящая из отверстия, окруженного серией периодически расположенных желобов, способна увеличить интенсивность флуоресценции более чем в 80 раз (Рис. 1.20) [69].

Флуоресценция красителей используется, например, в биосенсорах, где определенные красители могут быть использованы в качестве маркеров различных микроорганизмов [64]. Подобные биосенсоры широко применяются в медицинской диагностике и безопасности пищевых продуктов. Помимо увеличения яркости флуоресценции, что позволяет уменьшить минимальное детектируемое количество аналита и, как следствие, увеличивает чувствительность подобных сенсоров, ПУФ уменьшает время детектирования.

Как правило в задачах, связанных с ПУФ, для возбуждения флуоресценции используется наиболее распространенное лазерное излучение с линейной поляризацией. Как будет показано в разделах 4.1 и 4.3, представляет интерес использование различных типов поляризаций, что позволяет усилить взаимодействие плазмонной структуры и лазерного излучения.

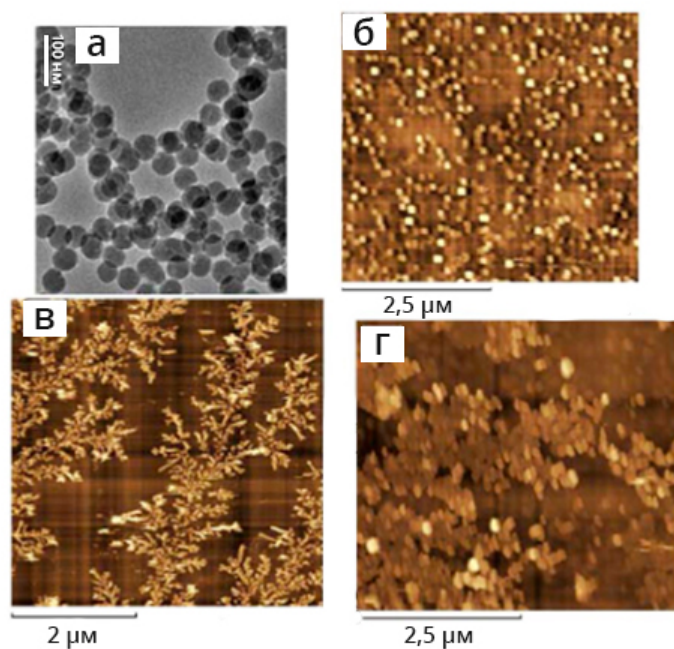


Рис. 1.18. (а) Изображение коллоида серебра, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. (б) Изображение осажденных серебряных наночастиц, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. (в) Серебряная структура в виде фракталов. (г) Серебряная структура в виде фракталов, декорированная наночастицами серебра [67].

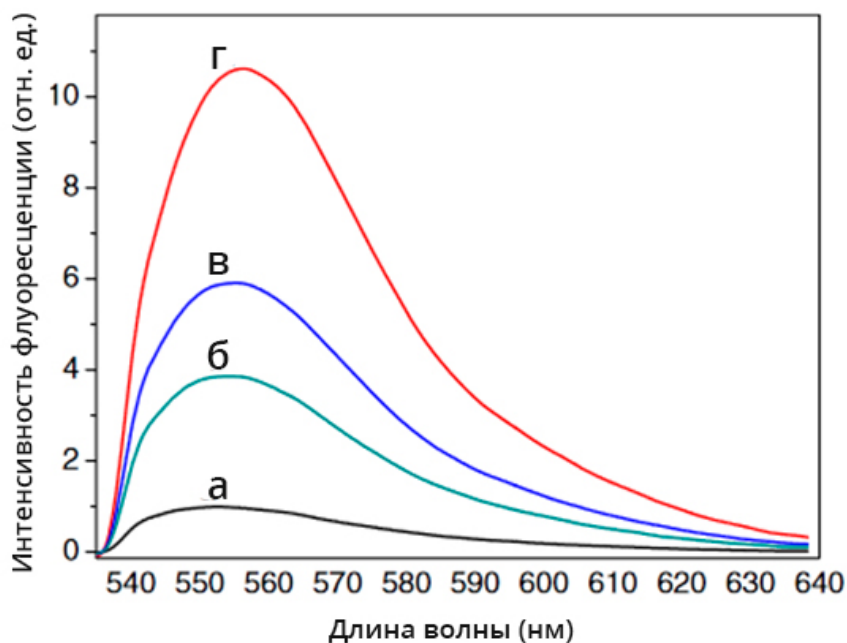


Рис. 1.19. Флуоресценция красителя родамин 6Ж на: (а) чистой стеклянной пластинке; (б) серебряных наночастицах; (в) серебряной структуре в виде фракталов; (г) серебряной структуре в виде фракталов, декорированной наночастицами серебра [67].

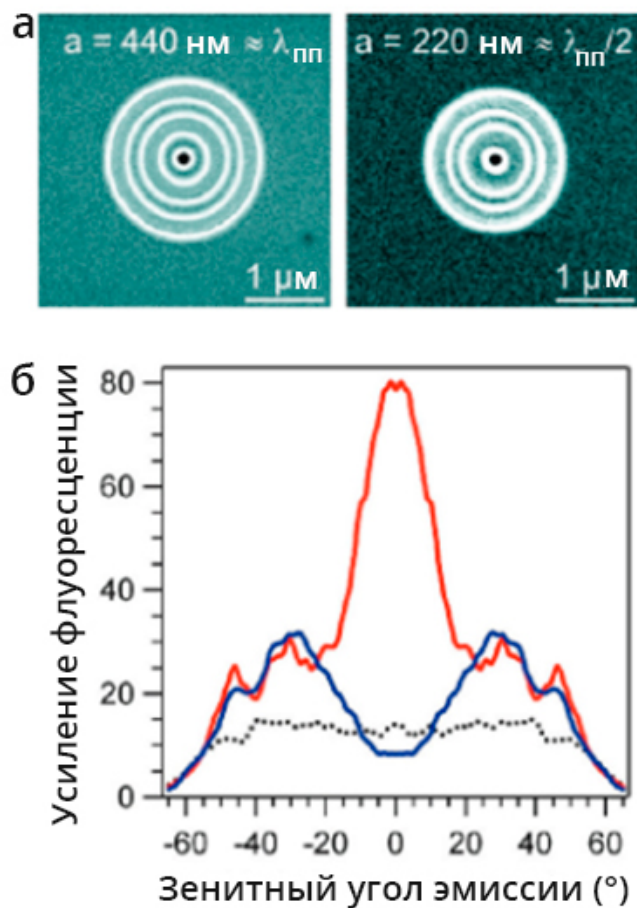


Рис. 1.20. (а) Изображения поверхностных структур на золотой пленке толщиной 190 нм для разных значений расстояния от центра отверстия до центра первого желоба a , полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Диаметр отверстия — 140 нм, период желобов — 440 нм, ширина и глубина желобов — 200 и 65 нм. $\lambda_{\text{пп}}$ — длина волны поверхностного плазмона-поляритона, распространяющегося на границе металла и диэлектрика. (б) Усиление интенсивности флуоресценции Алекса Флер 647 (по сравнению с раствором красителя) для разных значений зенитного угла эмиссии для обычного отверстия (черная пунктирная кривая) и поверхностных структур с $a = 440$ нм (красная кривая) и $a = 220$ нм (синяя кривая) [69].

Глава 2. Экспериментальная часть: приборы и методы

2.1 Параметры экспериментальных лазерных установок

В данной работе использовались следующие лазерные установки:

1) Волоконный лазерный маркер HTF MARK 20 (Булат, Россия) на ионах иттербия Yb^{3+} с длительностью импульсов на полувысоте (Full width at half maximum, FWHM) до 120 нс, энергией в импульсе до 1 мДж (при 20 кГц) и частотой повторения импульсов 20-80 кГц. Длина волны излучения 1064 нм. В комплект лазерной установки также входят гальванометрические сканаторы с F-theta объективом с фокусным расстоянием 160 мм, рабочее поле объектива $110 \times 110 \text{ мм}^2$, точность позиционирования 5 мкм, максимальная скорость позиционирования 20 000 мм/с.

Принцип работы. От волоконного лазера излучение передается до блока сканаторов, в котором лазерный пучок отклоняется двумя зеркалами с электромеханическим управлением по осям X и Y. Это создает двухмерную область («поле маркировки»), в которой лазер может быть направлен в любое положение. Гальванометрические сканаторы состоят из высокодинамичных вращательных приводов и прецизионных датчиков положения. Отклоненный лазерный пучок покидает блок сканаторов через выходное отверстие, которое снабжено F-theta объективом и защитным стеклом. Преимущество такой системы заключается в том, что нет необходимости двигать образец во время работы. Программное обеспечение MarkingSTUDIO позволяет задать геометрию перемещения лазерного луча по образцу и таким образом создавать гравировку на его поверхности.

2) Волоконный лазер Satsuma (Amplitude Systemes, Франция) на ионах иттербия Yb^{3+} с длительностью импульсов на полувысоте (FWHM) от 300 фс до 10 пс, энергией в импульсе до 10 мкДж и частотой повторения импульсов от 1 Гц до 2 МГц. Основная длина волны излучения 1030 нм, вторая гармоник 515 нм (TEM₀₀ мода). Измерение энергии лазерного излучения проводилось с использованием измерителя мощности (Ophir Photonics, Израиль).

Перемещение образца во время работы лазера осуществлялось с помощью платформы для микропозиционирования 8SMC1-USBhF (Standa, Литва) с точностью перемещения от 1 до 1/8 шага и скоростью движения от 2 до 5000 шага (1 шаг = 1,25 мкм). Преобразование излучения с линейной поляризацией в пучки с азимутальной или радиальной поляризациями осуществлялось с помощью коммерческой волновой S-пластинки (Altechna R&D, Литва).

2.2 Используемые материалы

При напылении тонких пленок использовались следующие материалы:

- 1) Серебро (Сбербанк России, чистота 99,99%)
- 2) Сплав золото-палладий 67:33 ат.%
- 3) Золото (Сбербанк России, чистота 99,99%)

В качестве подложек использовались пластинки из стекла ВК-7.

2.3 Методы подготовки и анализа образцов

Тонкие пленки напылялись с помощью системы магнетронного напыления SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies, Великобритания) в атмосфере аргона. Для анализа морфологии поверхностных структур применялись оптический микроскоп Альтами-6 (Альтами, Россия) и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM 7001F (JEOL, Япония), а элементный состав определялся методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС) с помощью встроенного модуля INCA (Oxford Instruments, Великобритания). Спектры пропускания образцов регистрировались спектрометром V-70 (Bruker, Германия), спектрофотометром СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия) и микроскопом-спектрофотометром МСФУ-К (ЛОМО, Россия). Для анализа биопленок использовался флуоресцентный микроскоп Н600L (Nikon, Япония).

Изображения тонких пленок после воздействия лазерного излучения, полученные с помощью СЭМ, анализировались с помощью быстрого преобразования Фурье (Fast Fourier transform, FFT) используя программный пакет Fiji. В качестве результата получалась сглаженная амплитудная часть фурье-спектра. Если в спектре присутствует эллипсоидальное кольцо конечной толщины, это говорит о наличии определенного среднего расстояния между частицами, обратно пропорциональному радиусу кольца [70]. Толщина кольца характеризует разброс расстояния между частицами. Если на кольце присутствуют пары максимумов интенсивности, расположенные симметрично относительно центра кольца, то они соответствуют решетке локальной поверхностной яркости, то есть решетке наночастиц. Так, наличие трех пар максимумов интенсивности на примерно равных расстояниях от центра и расположенных под определенными углами соответствует наличию скрытого квазигексагонального порядка в расположении частиц.

2.4 Методы численного моделирования

Аналитические расчеты как правило ограничены наиболее простой геометрией, поэтому в более сложных физических задачах обычно применяют численное моделирование. Различные физические параметры, такие как спектр пропускания, спектр экстинкции и пространственное распределение ближнего поля в структуре, теоретически рассчитывались с помощью

программных пакетов использующих наиболее популярные методы численной электродинамики.

Lumerical FDTD Solutions применяет метод конечных разностей во временной области (Finite-difference time-domain, FDTD). Данный метод принадлежит к общему классу сеточных методов решения дифференциальных уравнений и основан на дискретизации уравнений Максвелла в дифференциальной форме по конечно-разностной схеме Йи [71] и применяется для численного решения прикладных задач фотоники и плазмоники [72]. Аналогичным программным пакетом для компьютерного моделирования является COMSOL Multiphysics, в котором присутствует модуль волновой оптики. В данном модуле применяется метод конечных элементов (Finite element method, FEM), который широко используется для решения задач механики деформируемого твердого тела, теплообмена, гидродинамики и электродинамики [73]. В CST Studio Suite одним из методов является метод конечных интегралов (Finite integration technique, FIT), который основан на дискретизации уравнений Максвелла в интегральной форме [74].

Во всех перечисленных методах геометрия структуры разбивается в зависимости от размерности модели на двухмерную или трехмерную сетку (например, на треугольники и тетраэдры). Затем, учитывая заданные тип источника электромагнитного поля и граничные условия проводится расчет распространения поля в системе и вычисление интересующих физических величин. Параметры материалов, такие как диэлектрическая проницаемость ϵ и магнитная восприимчивость μ , брались из экспериментальных измерений [75,76]. В зависимости от сложности геометрии модели и исследуемой длины волны излучения разным методам требуется различная вычислительная мощность.

Глава 3. Лазерная генерация и спектроскопия самоорганизованных массивов наночастиц

3.1 Массивы наночастиц из серебра, полученные методом лазерного переноса тонких пленок

В данном разделе обсуждается метод лазерного переноса на подложки из SiO_2 серебряных наночастиц с тонких пленок из серебра, полученных методом магнетронного напыления. Подобный метод нетоксичен и позволяет получать наноструктуры с заданными характеристиками. К его достоинствам также можно отнести чистоту и стабильность образующихся частиц [77,78].

Серебряные пленки были получены методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на подложки из SiO_2 . Затем эти пленки подвергались воздействию лазерного излучения волоконного лазерного маркера HTF MARK 20. Спектры пропускания образцов регистрировались спектрометром V-70. Для анализа распределения серебряных частиц по размерам проводилась визуализация образцов с помощью СЭМ, при этом на образцы предварительно напылялась тонкая медная пленка для исключения эффекта зарядки поверхности образца. Химический состав полученных серебряных структур был подтвержден методом ЭДС с помощью встроенного модуля INCA.

Для эксперимента были взяты серебряные пленки с толщинами 20, 30, 45, 60 и 90 нм. На каждой пленке выбирался участок размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Над пленками устанавливалось предметное стекло. Перенос частиц серебра на стеклянную подложку осуществлялся методом лазерной абляции на воздухе при многоимпульсном лазерном воздействии на серебряные пленки. На Рис. 3.1 показан процесс перелета частиц на предметное стекло при воздействии сфокусированного лазерного пучка на серебряную пленку. Сканирование проводилось при максимальной энергии импульса, когда плазменный факел, возникающий вблизи поверхности мишени, не структурировал стекло, на которое в дальнейшем происходил перенос частиц. Плотность этой энергии на пленке F_0 составляла 15 Дж/см^2 в импульсе при частоте 40 кГц и скорости сканирования 5 мм/с. Минимальный размер пятна фокусировки D_0 был равен 26 мкм. Возникающий в результате абляции расплав из наночастиц отлетает от мишени и попадает на стеклянную подложку, где в итоге образуются скопления наночастиц. Морфология полученных структур представлена на Рис. 3.2. Диаметр частиц d находится в диапазоне 10-80 нм. Их средний диаметр для разных пленок варьируется от 17 до 46 нм.

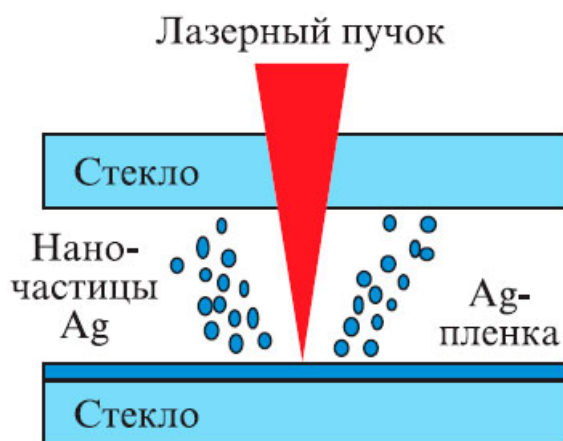


Рис. 3.1. Схема процесса лазерной абляции [79].

СЭМ-изображения на Рис. 3.2 показывают, что покрытия, полученные из пленок с толщинами 20, 30, 45 и 60 нм, состоят из массивов отдельных серебряных наночастиц, форма которых близка к сферической, а их максимальный диаметр составляет ≈ 100 нм. В случае пленки толщиной 90 нм отдельные наночастицы из-за их большого количества сплавляются друг с другом, что приводит к существенному разбросу частиц по размерам. Необходимо отметить, что вследствие большого выброса вещества, на поверхности образца образуется не монослой частиц, а тонкая пленка с вкрапленными в нее более крупными сплавленными частицами (наноструктурная пленка). Поэтому данная структура поверхности не позволяет построить гистограмму распределения частиц по размерам. Анализ изображений с помощью быстрого преобразования Фурье показывает амплитудную часть фурье-спектра в виде ярко выраженных колец для пленок с толщинами 20-90 нм (а-д) (Рис. 3.3). Это свидетельствует о наличии постоянного среднего расстояния между частицами с различным разбросом значений этого расстояния в зависимости от толщины кольца.

На зарегистрированных спектрах пропускания пик плазмонного резонанса находится в области $\lambda \approx 450$ нм и при увеличении толщины используемой для абляции пленки сдвигается в длинноволновую область спектра и уширяется, что связано с увеличением размеров образующихся наночастиц и увеличивающимся разбросом их по размерам. В связи с тем, что эксперимент проводился на воздухе, возможно образование оксида на поверхности полученных частиц, о чем свидетельствует смещение положения плазмонного резонанса в красную область спектра [80].

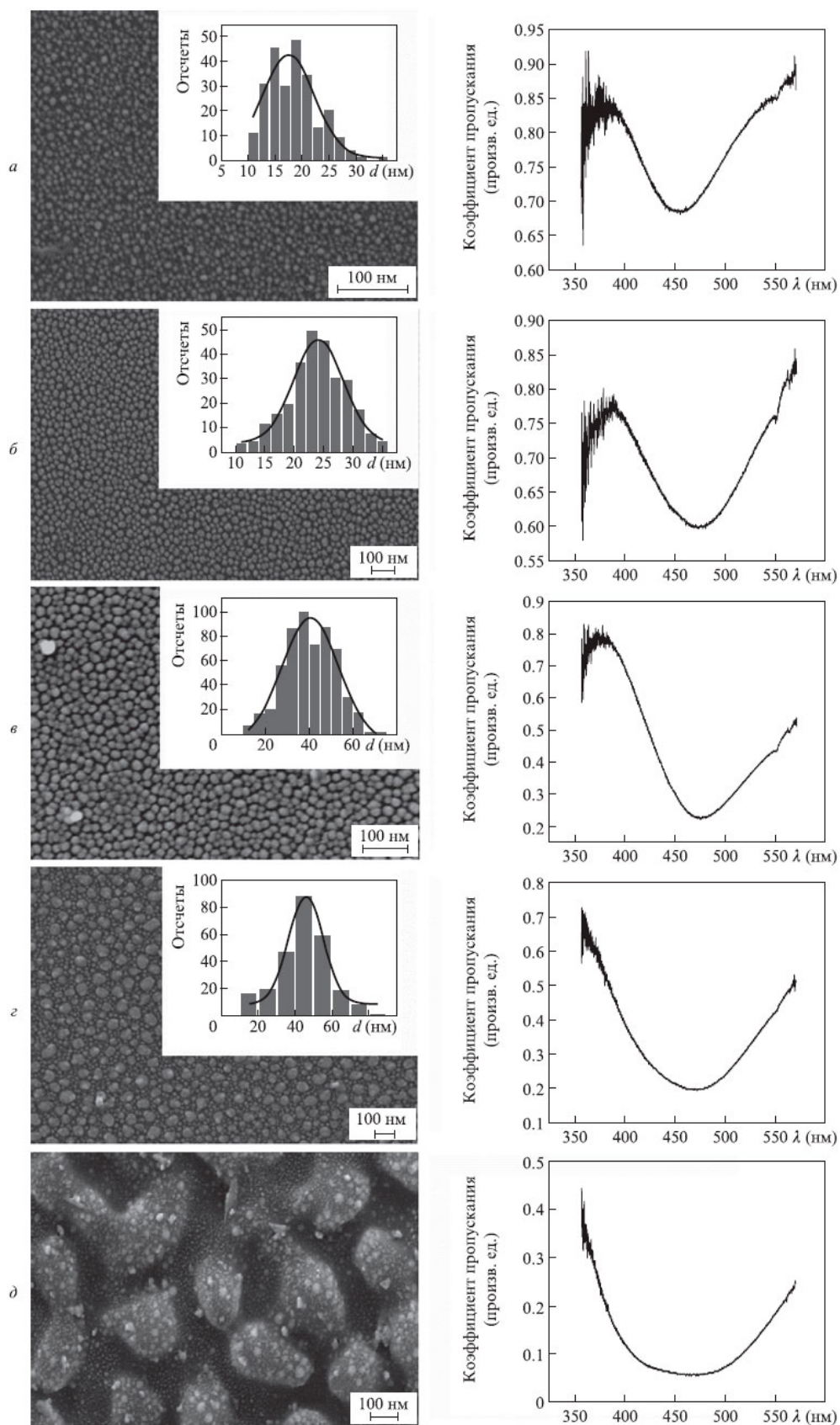


Рис. 3.2. СЭМ-изображения структур, распределения частиц по размерам и оптические спектры пропускания образцов с наночастицами серебра при толщинах пленок 20 (а), 30 (б), 45 (в), 60 (г) и 90 нм (д) [79].

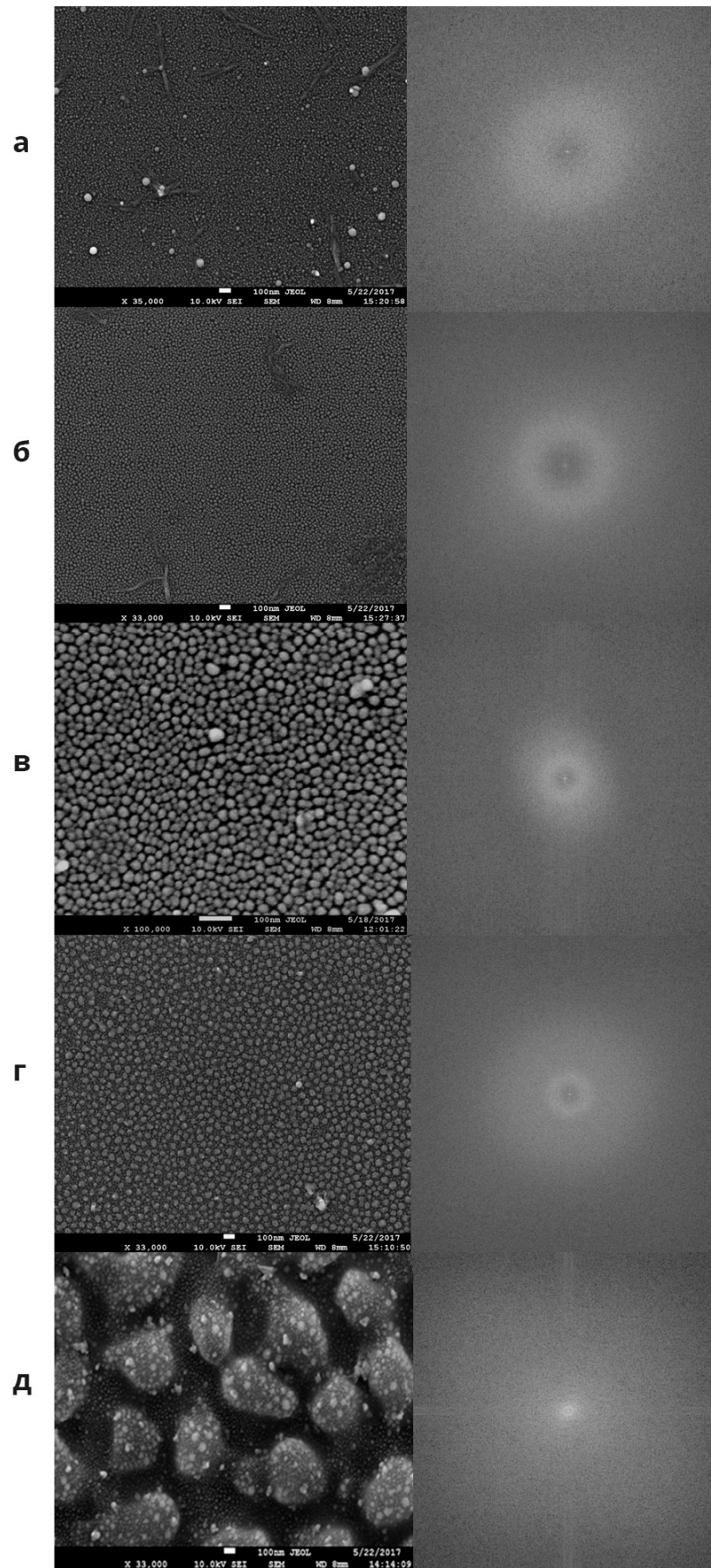


Рис. 3.3. СЭМ-изображения структур и результаты быстрого преобразования Фурье для пленок толщиной 20 (а), 30 (б), 45 (в), 60 (г) и 90 нм (д).

Для проверки данного предположения было проведено численное моделирование в программном пакете CST Studio Suite. Модель представляла собой наночастицу расположенную в воздухе, на которую падала плоская электромагнитная волна с линейной поляризацией. В направлении распространения плоской волны данная область была окружена слоем, поглощающим электромагнитное излучение без отражения (Perfectly matched layer, PML), что позволяет моделировать открытые границы. Затем рассчитывались сечения поглощения частицы $\sigma_{\text{погл}}$ для разных значений длины волны. С помощью периодических граничных условий в направлениях, перпендикулярным распространению падающей плоской волны, учитывалось влияние соседних частиц, которые располагались на расстоянии 10 нм друг от друга. В первом случае рассматривалась частица серебра диаметром 20 нм, во втором – частица, окруженная оксидной оболочкой толщиной 5 нм, а в третьем случае толщина оболочки была увеличена до 10 нм. Из результатов моделирования видно, что толщина оболочки 5 нм достаточна для сдвига максимума сечения поглощения в красную область до $\lambda \approx 450$ нм; это соответствует экспериментальным данным (Рис. 3.4). Появление небольшого провала в спектре в последнем случае связано с возрастанием влияния окружающих наночастиц друг на друга по мере увеличения их размера при постоянном расстоянии между ними и выражается в гибридизации их плазмонов. Из-за периодических граничных условий, моделируемую частицу окружают четыре таких же частицы, в результате чего образуется пентамер. Деструктивная интерференция является результатом взаимодействия плазмонов трех частиц, расположенных по направлению поляризации, с плазмонами боковых частиц, находящихся в противофазе [81]. В случае одиночной частицы с оболочкой этой же толщины, подобное изменение спектра сечения поглощения отсутствует.

Для структур, созданных при абляции тонких пленок, характерно наличие небольших частиц. Это связано с ограниченным количеством серебра, находящегося в пленке и в дальнейшем переносимого на стекло. Анализ экспериментальных данных показал, что размер полученных наночастиц серебра линейно зависит от толщины испаряемой пленки (Рис. 3.5).

Выводы. В экспериментах по воздействию наносекундных лазерных импульсов инфракрасного (ИК) излучения ($\lambda=1064$ нм) на тонкие пленки из серебра были получены серебряные наночастицы, осажденные в процессе абляции в атмосфере воздуха на стеклянные подложки. С увеличением толщины испаряемых пленок наблюдался линейный рост размеров образующихся частиц, в связи с чем происходит уширение и сдвиг в длинноволновую область их пиков плазмонного резонанса в спектрах пропускания. Дальнейшее увеличение толщины используемой пленки приводит к сплавлению частиц вследствие большого выноса вещества с поверхности пленки на подложку.

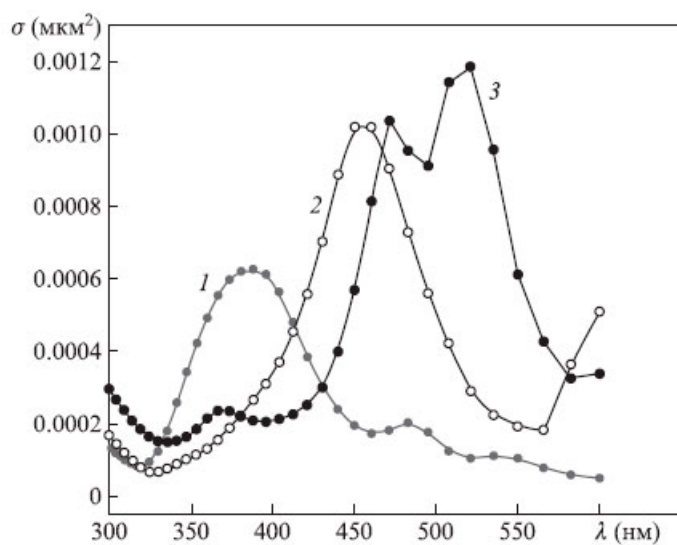


Рис. 3.4. Сечения поглощения $\sigma_{\text{погл}}$ для частицы серебра с $d = 20$ нм (1) и таких же частиц, покрытых слоями оксида толщиной 5 (2) и 10 нм (3), в зависимости от длины волны λ [79].

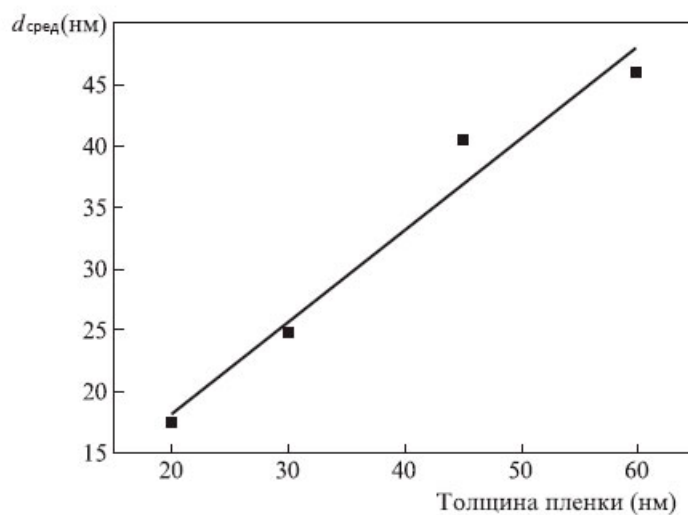


Рис. 3.5. Зависимость среднего диаметра $d_{\text{сред}}$ наночастиц полученных структур от толщины пленки, подвергнутой абляции, и ее линейная аппроксимация [79].

3.2 Массивы наночастиц из тонких пленок сплава золото-палладий, полученные методом распада без смачивания

Параметры плазмонных олигомеров, такие как число частиц, их размеры, расстояния между ними и их расположение друг относительно друга, сильно влияют на форму резонанса Фано. Точно так же, важную информацию о структуре олигомеров на наномасштабе можно получить с помощью оптической спектральной характеристики, которая позволяет наблюдать подобные резонансы. Такой подход может быть применен для описания массивов наночастиц, возникающих в тонких пленках после РБС. РБС тонких пленок из благородных металлов под воздействием лазерного излучения является одним из многообещающих методов высокопроизводительной фабрикации плазмонных наноструктур для различных приложений [82,83]. Группы наночастиц в подобных пленках могут рассматриваться как разнообразие плазмонных олигомеров. Тем не менее, их полная характеристика на микромасштабе, например, с помощью атомно-силовой, ближнепольной или сканирующей электронной микроскопии представляет собой трудноосуществимую задачу. С другой стороны, резонансы Фано, чувствительные к параметрам частиц, позволяют с помощью обычной макроскопической оптической характеристики описать крупномасштабные массивы частиц.

Тонкие пленки толщиной 50 нм из сплава золото-палладий с соотношением числа атомов 67:33% были напылены на подложки из SiO₂ (Рис. 3.6). РБС был выполнен под воздействием лазерного излучения волоконного лазерного маркера HTF MARK 20 с длительностью импульсов 120 нс с использованием F-theta объектива с фокусным расстоянием 63 мм. Лазерное сканирование пленки проводилось при скорости 20 м/с, рабочая область была равна 10 мм². Вторая подложка из стекла покрывала пленку сверху, чтобы предотвратить удаление материала пленки в результате абляции.

РБС тонкой пленки был выполнен в нескольких различных режимах, отличающихся геометрией сканирования и интенсивностью падающего лазерного излучения. В первом режиме сканирование проводилось в виде ряда линий с расстоянием между ними равным 0,1 мм при интенсивности лазера 10 МВт/см². Во втором режиме сканирование проводилось в виде крестообразного узора (комбинация вертикальных и горизонтальных линий) с расстоянием между параллельными линиями равным 0,5 мм и прежним значением интенсивности лазера. В последнем режиме использовался узор в виде квадратной спирали с расстоянием между линиями 0,25 мм и пониженной интенсивностью 2,5 МВт/см² (Рис. 3.7, 3.8). Анализ изображений получившихся частиц с помощью быстрого преобразования Фурье показал, что при всех трех режимах обработки лазерным излучением между частицами отсутствует постоянное среднее расстояние (ярко выраженные кольца на сглаженной амплитудной части фурье-спектра не

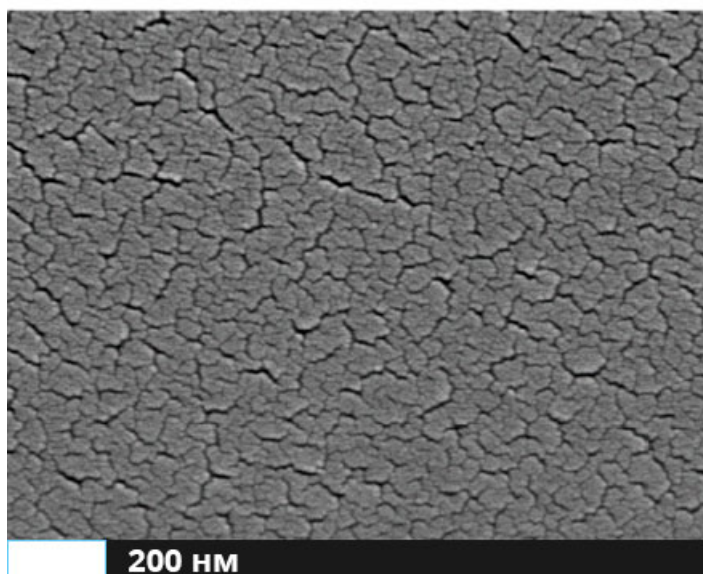


Рис. 3.6. Изображение напыленной пленки из сплава золото-палладий, полученное с помощью СЭМ [84].

наблюдаются) (Рис. 3.9). Это свидетельствует о хаотичном расположении частиц, получающихся в результате РБС тонкой пленки. Отсутствие порядка в расположении частиц указывает на гетерогенную нуклеацию в качестве механизма РБС.

Отношение числа атомов золота и палладия до и после РБС было определено с помощью ЭДС и показало 54:46% в пленке, прошедшей РБС, по сравнению с изначальным отношением 67:33%. Спектры оптического пропускания изначальной и обработанных пленок были получены с участка площадью $1 \times 1 \text{ мм}^2$ используя спектрофотометр СФ-2000. Эти спектры сильно отличаются (Рис. 3.10).

По сравнению с монотонным, почти линейным спектром изначальной пленки, на спектрах обработанных пленок проявляются один или несколько ярко выраженных асимметричных резонансов с характерным минимумом в диапазоне 600-900 нм. Эти возмущения спектра пропускания вызваны резонансами Фано олигомеров из плазмонных наночастиц, воспроизводимых лазерным РБС на участке пленки большого масштаба.

Чтобы проверить влияние химического состава сплавного плазмонного олигомера на спектр пропускания было сделано численное моделирование в программном пакете COMSOL Multiphysics. В качестве олигомера, обладающего резонансом Фано, был выбран гептамер (Рис. 3.11). В модели рассматривались наночастицы из сплавов Au-Pd различных соотношений, диаметр частиц был равен 100 нм, расстояние между частицами — 5 нм. Плоская электромагнитная волна с линейной поляризацией падала на гептамер, область вокруг гептамера

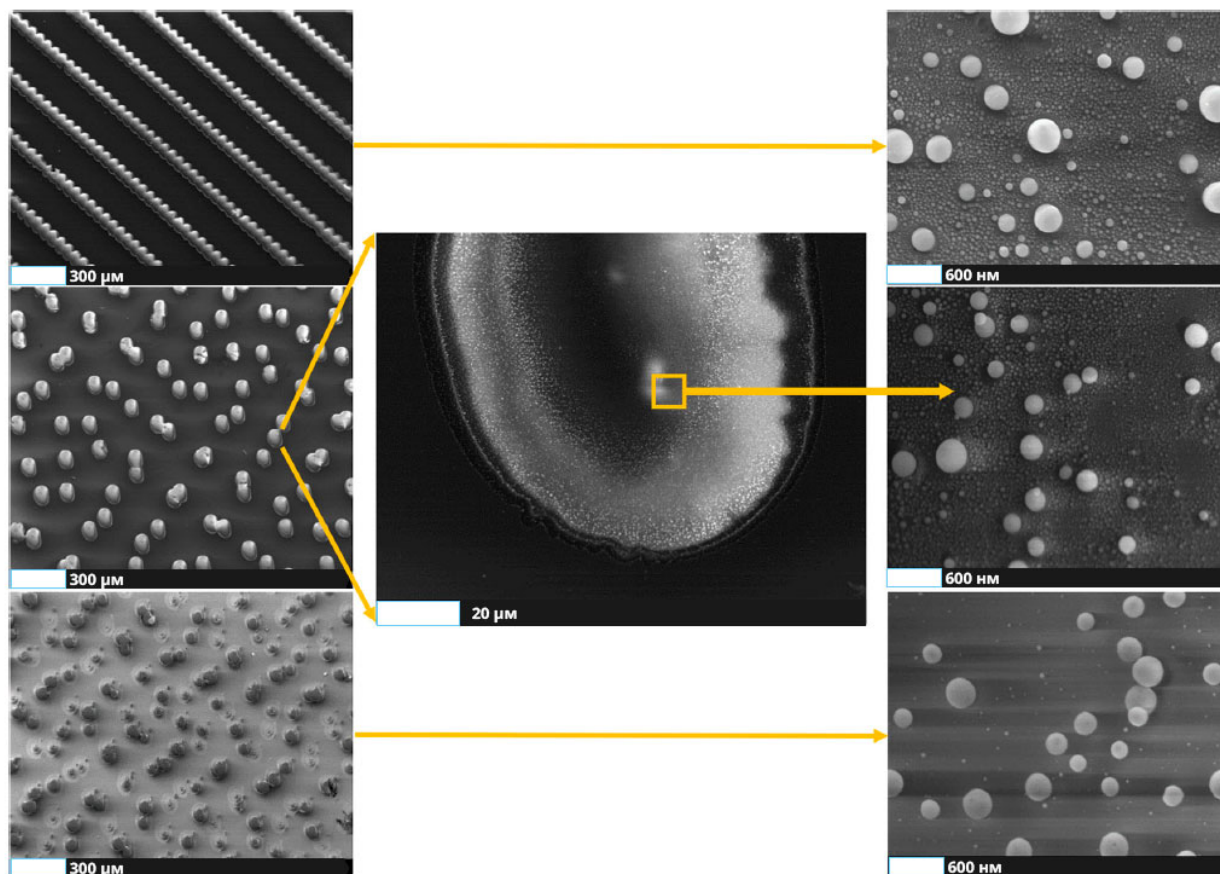


Рис. 3.7. Изображения тонкой пленки из сплава Au-Pd прошедшей процесс распада без смачивания при трех разных режимах: линейный узор с расстоянием между линиями 0,1 мм, интенсивность лазерного излучения 10 МВт/см^2 (вверху), крестообразный узор с расстоянием между линиями 0,5 мм и таким же значением интенсивности (посередине) и узор в виде квадратной спирали с расстоянием между линиями 0,25 мм и интенсивностью лазерного излучения $2,5 \text{ МВт/см}^2$ (внизу). Изображения получены с помощью СЭМ [84].

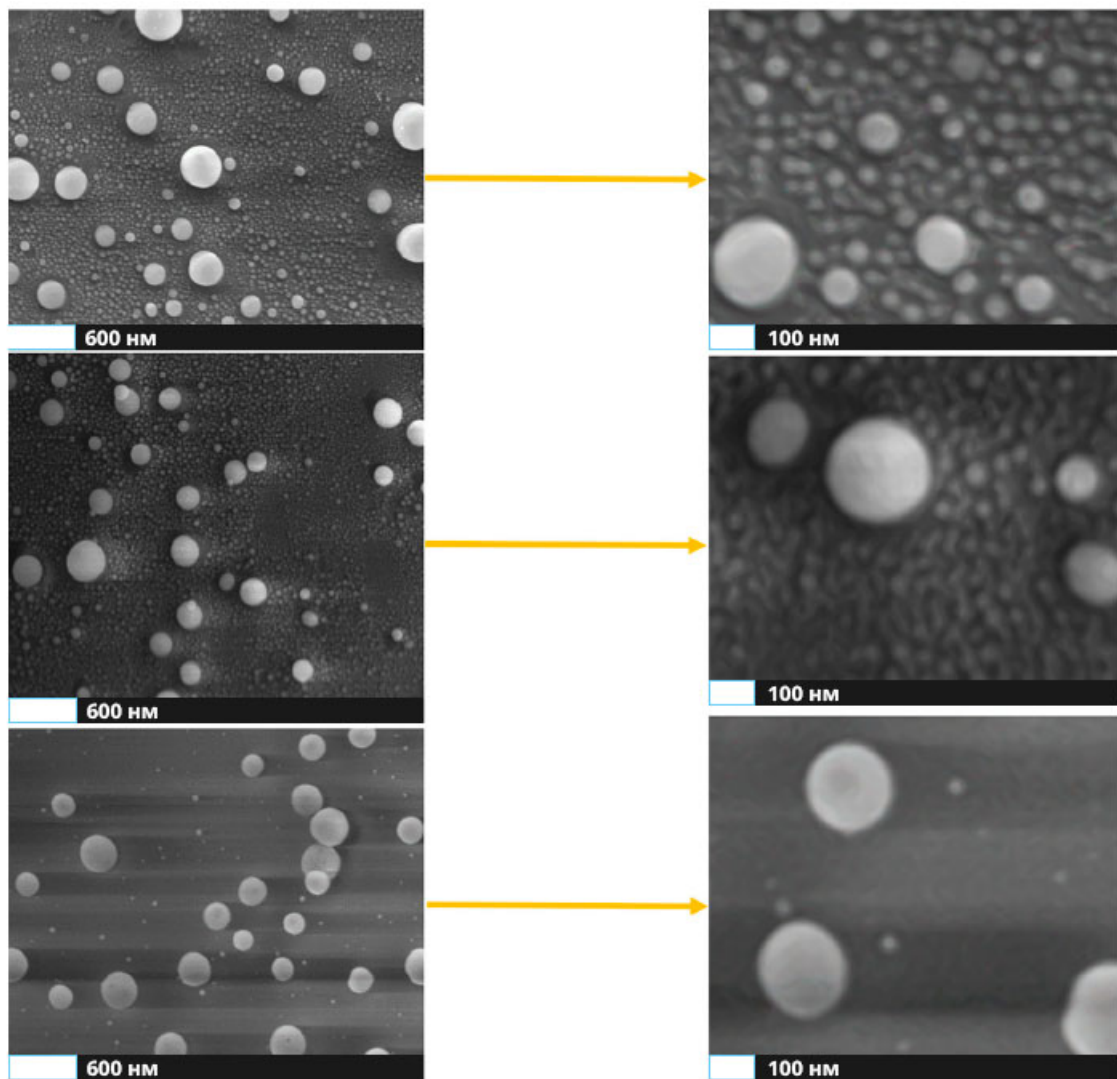


Рис. 3.8. Изображения СЭМ с предыдущего рисунка после цифрового увеличения [84].

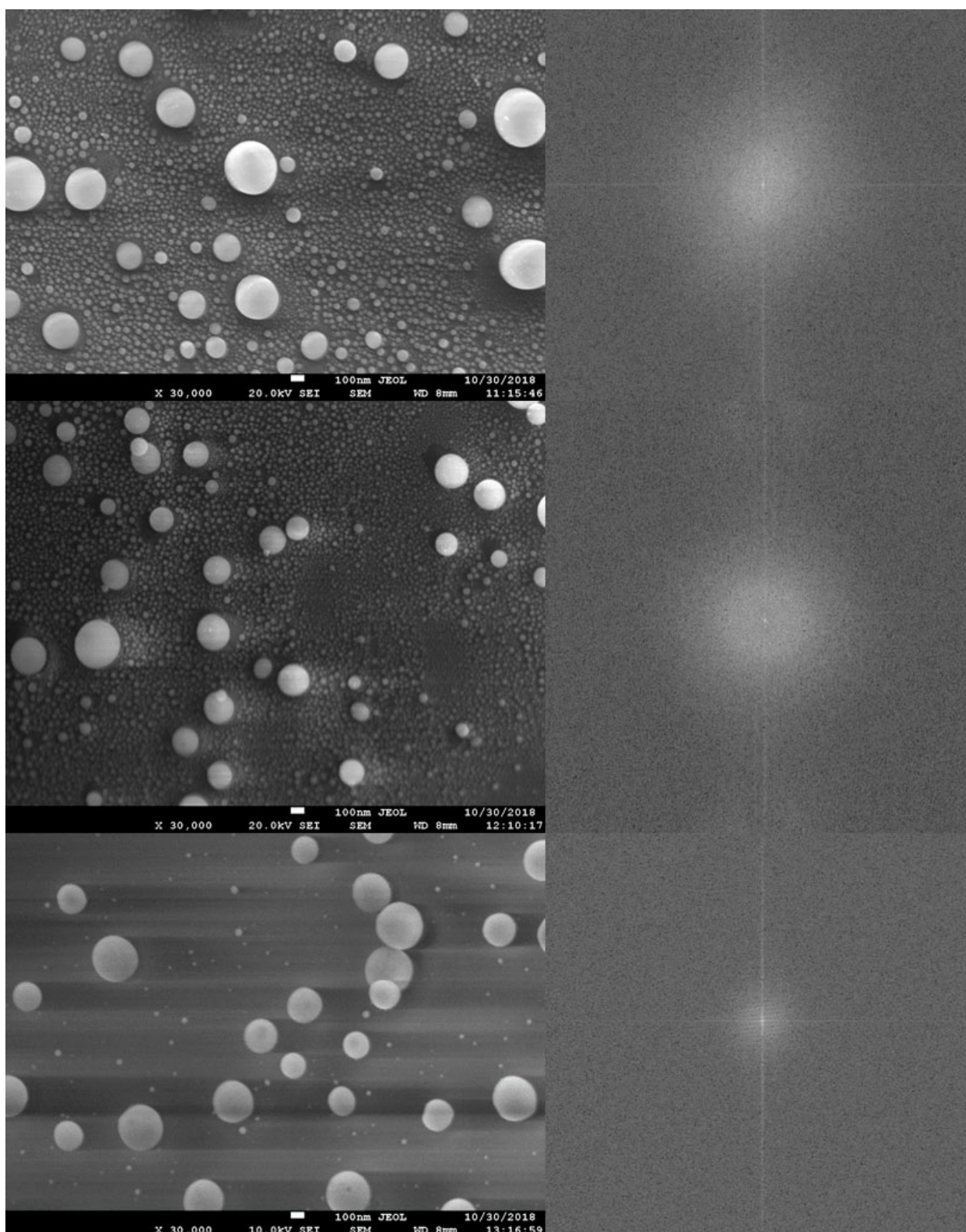


Рис. 3.9. Изображения тонкой пленки из сплава Au-Pd прошедшей процесс распада без смачивания при трех разных режимах и результаты быстрого преобразования Фурье.

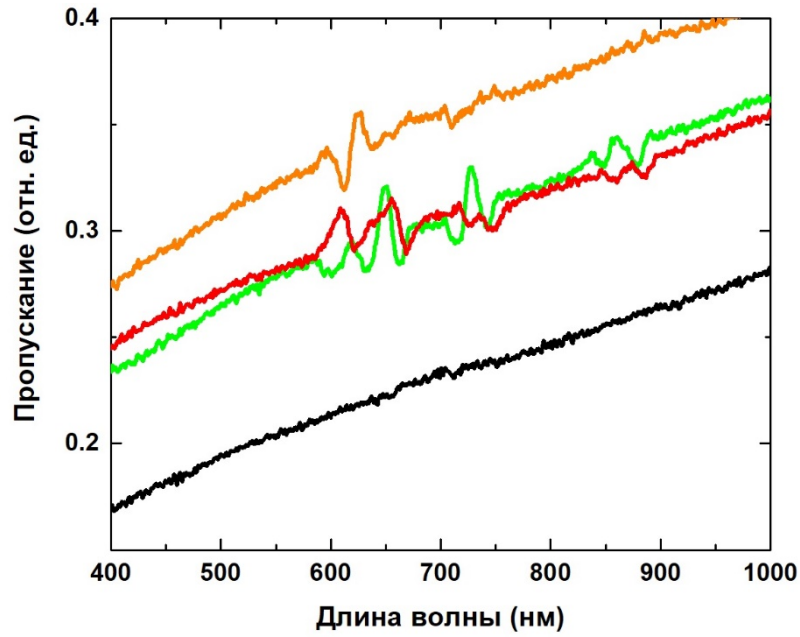


Рис. 3.10. Спектры пропускания: изначальная пленка из сплава Au-Pd (черная кривая); пленка после распада без смачивания, выполненного в первом режиме (оранжевая кривая); во втором режиме (зеленая кривая); в третьем режиме (красная кривая) [84].

обладала свойствами воздуха. В качестве граничных условий был выбран PML. Экспериментальные спектры экстинкции (Рис. 3.12а) сравнивались с теоретически рассчитанными спектрами сечения экстинкции гептамера аналогично [41].

Теоретически рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера при различных атомных отношениях элементов в сплаве представлены на Рис. 3.12б. Сечение экстинкции $\sigma_{\text{экс}}$ определялось как сумма сечения рассеяния и сечения поглощения [85]:

$$\sigma_{\text{экс}} = \sigma_{\text{рас}} + \sigma_{\text{пог}}, \quad (3.1)$$

$$\sigma_{\text{рас}} = \frac{W_{\text{рас}}}{S_{\text{пад}}}, \quad \sigma_{\text{пог}} = \frac{W_{\text{пог}}}{S_{\text{пад}}}, \quad (3.2)$$

где $W_{\text{рас}}$ — рассеянная мощность, $W_{\text{пог}}$ — мощность, поглощенная частицами гептамера, $S_{\text{пад}}$ — плотность потока энергии исходной падающей волны. Рассеянная мощность рассчитывалась с помощью интегрирования по поверхности границы сферической расчетной области, внутри которой располагался гептамер:

$$W_{\text{рас}} = \oint_S S_{\text{рас}} \cdot \hat{n} \cdot dS = \frac{1}{2} \oint_S \text{Re}[\vec{E}_{\text{рас}} \times \vec{H}_{\text{рас}}^*] \cdot \hat{n} \cdot dS, \quad (3.3)$$

где $S_{\text{рас}}$ — плотность потока энергии рассеянной электромагнитной волны, \hat{n} — вектор нормали к поверхности. Поглощенная мощность рассчитывалась с помощью интегрирования энергетических потерь в единицу времени в объеме частиц гептамера:

$$W_{\text{пог}} = \iiint_V Q_{\text{п}} dV = \frac{1}{2} \iiint_V \text{Re}[(\sigma \vec{E} + j\omega \vec{D}) \cdot \vec{E}^* + j\omega \vec{B} \cdot \vec{H}^*] dV, \quad (3.4)$$

где $Q_{\text{п}}$ — энергетические потери в единицу времени, которые выражаются как

$$Q_{\text{п}} = \frac{1}{2} \text{Re}[\vec{J}_{\text{пол}} \cdot \vec{E}^* + j\omega \vec{B} \cdot \vec{H}^*], \quad (3.5)$$

где $J_{\text{пол}}$ — полный ток, являющийся суперпозицией тока проводимости и тока смещения

$$\vec{J}_{\text{пол}} = \sigma \vec{E} + j\omega \vec{D}. \quad (3.6)$$

Плотность потока энергии исходной падающей волны рассчитывалась как

$$S_{\text{пад}} = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon/\mu} |\vec{E}_{\text{пад}}|^2 \hat{k}, \quad (3.7)$$

где $E_{\text{пад}}$ — амплитуда электрического поля исходной падающей волны, ε и μ — диэлектрическая и магнитная проницаемости воздуха, \hat{k} — направление распространения падающей волны. В качестве грубого приближения, значения действительной и мнимой частей показателя преломления сплава рассчитывались как среднее арифметическое в зависимости от процентного соотношения элементов [76]. Последующий расчет с использованием экспериментально полученных значений диэлектрических постоянных различных сплавов Au-Pd [86] показал, что качественно изменения в спектрах сечения экстинкции гептамера по мере увеличения атомного соотношения палладия аналогичны расчету в грубом приближении (Рис. 3.13).

В то время как наиболее сильные резонансы наблюдаются для золотого гептамера, увеличение атомного отношения палладия приводит к их сильному затуханию. Дополнительно были теоретически рассчитаны спектры сечения экстинкции гептамера для случая полностью золотых частиц и частиц с золотым ядром и оболочкой из палладия толщиной 1, 5 и 10 нм (значение радиуса частиц при этом не менялось) (Рис. 3.12в), а также частицы с палладиевым ядром и оболочкой из золота толщиной 1, 5, 10, 20, 30 и 40 нм (Рис. 3.12г). Увеличение толщины оболочки палладия так же приводит к сильному затуханию резонансов. Напротив, по мере увеличения оболочки из золота, резонансы постепенно проявляются. Было предположено, что резонансы в экспериментальных спектрах вызваны преимущественно золотыми частицами, либо с тонкой (<5 нм) оболочкой из палладия, либо с небольшим (<20 нм) ядром из палладия (случай оболочки из золота толще 30 нм), полученными в результате лазерного РБС. Элементарная сегрегация хорошо изучена для случая биметаллических катализаторов из наносплава Au-Pd [87–89] и выражается в отдельных областях, состоящих из одного металла. Наиболее вероятна сегрегация атомов золота на поверхность наносплавов Au-Pd. Она может быть объяснена большей энергией связи палладия (что приводит к сердцевине из Pd) и меньшей поверхностной

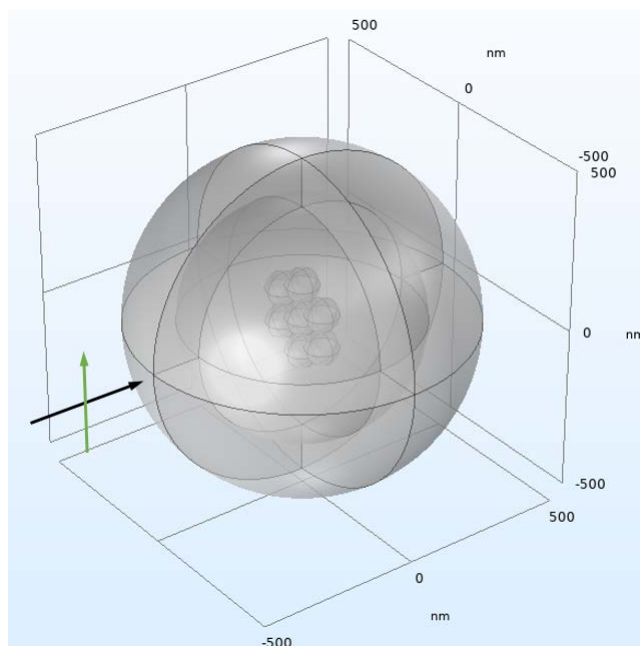


Рис. 3.11. Схема модели. Черная стрелка указывает направление распространения электромагнитной волны, зеленая стрелка указывает направление поляризации.

энергией золота, приводящей к оболочке из Au. Кроме того, другая тонкая пленка из сплава Au-Pd была подвергнута лазерному РБС для тестов в вакуумной камере, которая наполнялась водородом для исследования влияния гидроксида палладия на плазмонный отклик химически инертных частиц золота. После этого были получены спектры пропускания пленок в видимом диапазоне до и после насыщения водородом для разных режимов РБС (Рис. 3.14). Несмотря на то, что насыщение водородом влияет на пропускание обработанных пленок в абсолютных величинах, его влияние на форму резонансов сильное в некоторых случаях и довольно слабое в остальных. Такая несогласованность возможно связана с различной долей палладия в ансамблях резонансных частиц золота.

Выводы. В экспериментах по РБС тонких пленок из сплава Au-Pd с помощью наносекундных лазерных импульсов ИК излучения ($\lambda=1064$ нм) при различных режимах лазерной интенсивности и геометрии перемещения лазерного луча были получены крупномасштабные массивы плазмонных наночастиц с различными диаметрами. В спектрах пропускания подобных массивов в видимом диапазоне были обнаружены множественные резонансы Фано, которые свидетельствуют о полидисперсной многокомпонентной системе частиц. Было предложено применение резонансов Фано для простой оптической характеристики крупномасштабных массивов глубоко субволновых плазмонных частиц.

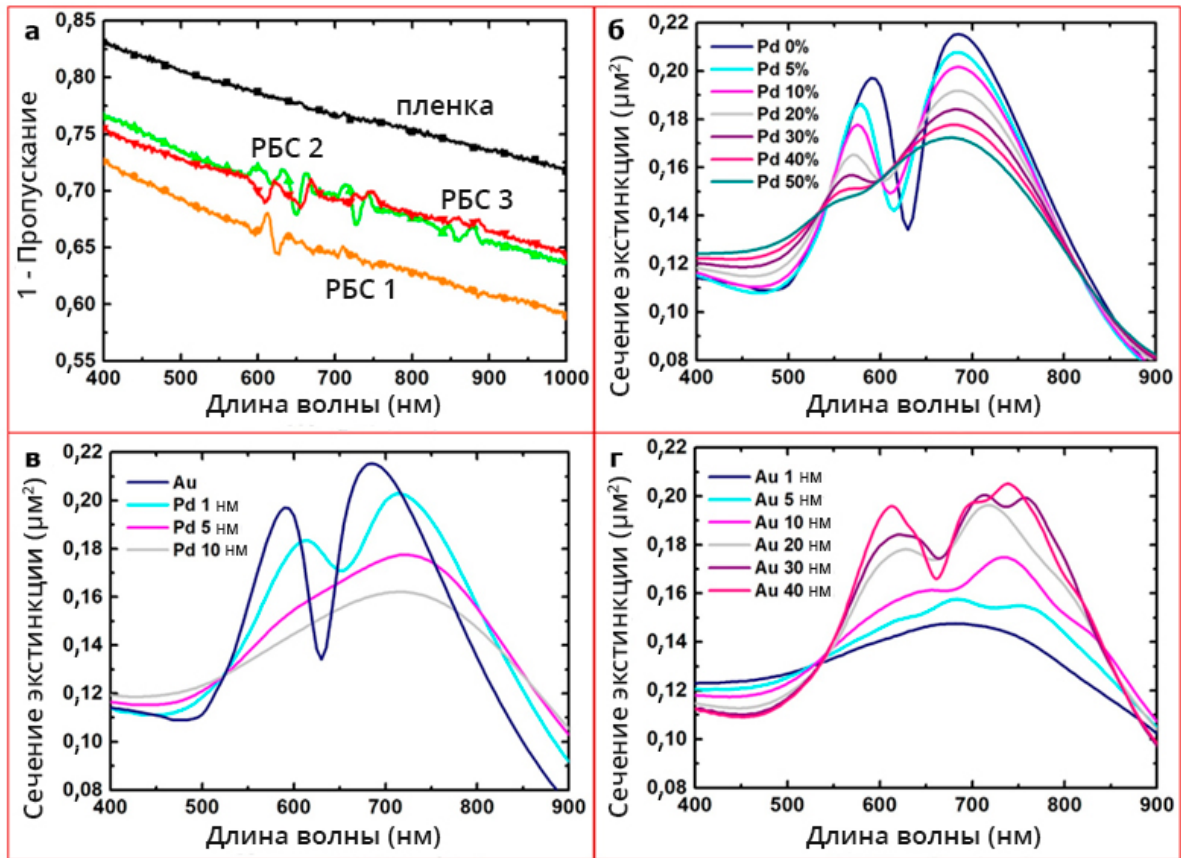


Рис. 3.12. Результаты численного моделирования. (а) Экспериментальные спектры экстинкции. (б) Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера при различных атомных отношениях элементов в сплаве. (в) Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера для случая полностью золотых частиц и частиц с золотым ядром и оболочкой из палладия толщиной 1, 5 и 10 нм. (г) Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера для случая частиц с палладиевым ядром и оболочкой из золота толщиной 1, 5, 10, 20, 30 и 40 нм [90].

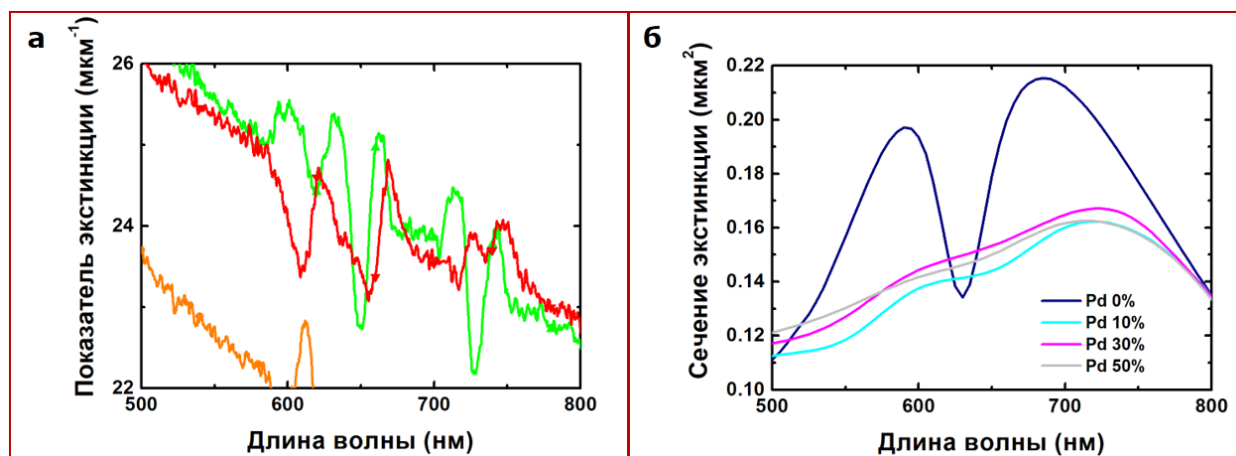


Рис. 3.13. Результаты численного моделирования с использованием экспериментально полученных значений диэлектрических постоянных различных сплавов Au-Pd. (а) Спектры показателя экстинкции, рассчитанные из экспериментальных спектров пропускания. (б) Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера при различных атомных отношениях элементов в сплаве.

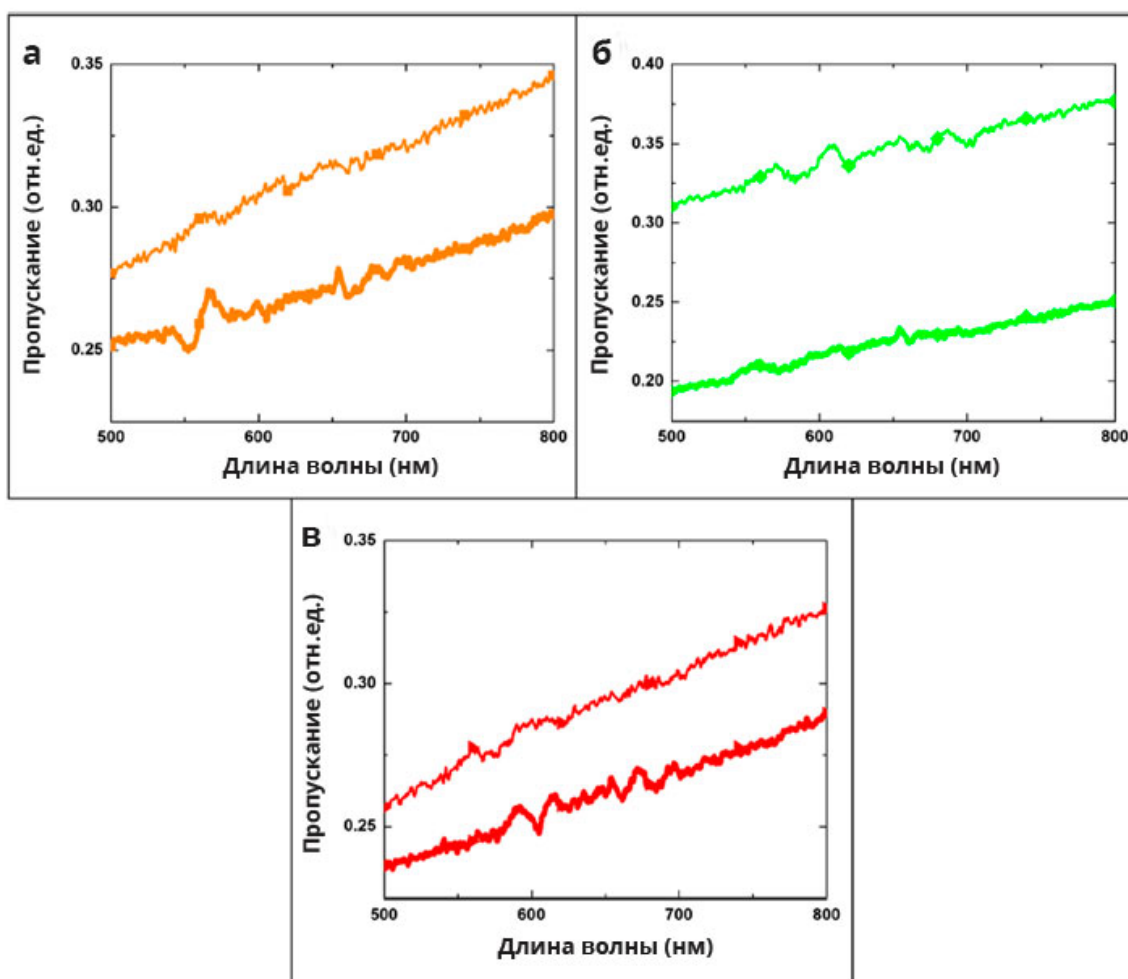


Рис. 3.14. Спектры пропускания участков другой пленки из сплава Au-Pd толщиной 50 нм, подвергнутых лазерному РБС, до (тонкие кривые) и после (толстые кривые) насыщения водородом. Режимы РБС: (а) линейный узор с расстоянием между линиями 0,1 мм, интенсивность лазерного излучения 10 МВт/см^2 , (б) крестообразный узор с расстоянием между линиями 0,5 мм и таким же значением интенсивности и (в) узор в виде квадратной спирали с расстоянием между линиями 0,5 мм и интенсивностью лазерного излучения $2,5 \text{ МВт/см}^2$ [84].

Глава 4. Прецизионная поэлементная лазерная генерация и поляризационная фотолюминесцентная спектроскопия микроструктур

4.1 Микроструктура «частица в ямке», изготовленная с помощью абляции тонких пленок золота

Пучки лазерного излучения с пространственно-модулированными («структурированными») интенсивностью и фазой, а также с различными поляризациями являются универсальным оптическим инструментом в современной нанофотонике [1,3]. Подобные пучки можно использовать не только для сложного структурирования материи на микро- и наномасштабе посредством термокапиллярного переноса массы [91] или абляционного удаления [92], но и для исследования предварительно структурированного вещества на наномасштабе [93]. Эти новые возможности обозначили новый этап в исследованиях взаимодействия структурированного света и структурированного вещества [3]. За последние годы было продемонстрировано нано- и микротекстурирование гладких поверхностей с помощью лазерных пучков с пространственно-модулированными профилями интенсивности [92,94,95]; создание хиральных поверхностных нано- и микрообъектов вихревыми лазерными пучками [2,91]; многоимпульсная самоорганизация радиальных или азимутальных поверхностных волнообразных структур в лазерных полях с соответствующими поляризациями [95,96]; генерация высоких гармоник с помощью структурированных лазерных пучков (например, путем выделения различных типов мультипольных резонансов Ми в структурах [93]). Подобное высокоэффективное взаимодействие света и вещества возможно благодаря согласованию: 1) длины волны излучения лазера и зависящими от размера спектральными положениями плазмонных резонансов или диэлектрических резонансов Ми; 2) профиля интенсивности пучка излучения и его поперечных размеров с топологией и масштабом структурированного вещества; 3) симметрии структуры лазерного поля и взаимодействующей материи.

В данном разделе обсуждается абляционное текстурирование тонкой пленки золота одиночными фемтосекундными импульсами сильнофокусированного структурированного лазерного излучения и последующее эффективное возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) красителя на полученных микроструктурах такими же импульсами при более низких субабляционных энергиях.

Одноимпульсная поверхностная абляция золотых пленок толщиной 50 нм, полученных магнетронным распылением мишени из золота в атмосфере аргона (при давлении 4-5 мбар) на пластинки из стекла BK-7, осуществлялась второй гармоникой импульсного излучения волоконного лазера Satsuma с длиной волны 515 нм и длительностью импульсов 300 фс.

Импульсы излучения с различными значениями энергии $\varepsilon < 2$ мкДж и частотами повторения импульсов в диапазоне 0-2 МГц поступали в оптическую систему (Рис. 4.1), расположенную на виброизолированном оптическом столе. Преобразование начального гауссова пучка излучения с линейной поляризацией в пучки Лагерра-Гаусса с азимутальной или радиальной поляризациями осуществлялось с помощью волновой S-пластинки (Рис. 4.2), а линейная поляризация излучения в пучке Лагерра-Гаусса восстанавливалась с помощью пластинок $\lambda/4$, расположенных до S-пластинки и сразу после нее.

Далее лазерные импульсы попадали в верхний тринокулярный вход оптического микроскопа, проходили через 50%-ный делитель пучка к карусели объективов со значениями числовых апертур (Numerical aperture, NA) $NA = 0,25$ (20 \times) и $0,65$ (40 \times), а затем фокусировались в кольца с характерными радиусами 5,9 – 6,3 и 1,5 – 2,0 мкм (см. уравнения (4.1-4.3)) на золотой пленке, расположенной на моторизованной подложке для 3D нанопозиционирования. В режиме микротекстурирования ($\varepsilon = 0,08 - 2$ мкДж) эта подложка перемещалась после каждого импульса для получения линейных структур «частица в ямке» или их квадратных массивов при разных энергиях импульса (Рис. 4.3, 4.4). Поверхности микротекстурированных пленок исследовались с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов.

В режиме субабляционной хемо- и биосенсорики с использованием микроструктур те же, но сильно ослабленные ($\varepsilon \leq 0,05$ мкДж) лазерные пучки Лагерра-Гаусса проходят в верхний канал освещения микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К через 50%-ный делитель пучка и фокусируются на текстурированную золотую пленку, расположенную на предметном стекле микроскопа, объективами с $NA = 0,25$ и $0,65$ (Рис. 4.1, 4.2). Спектры ФЛ монослоя родамина 6Ж, осажденного путем помещения микрокапли его раствора в этаноле на структурированную поверхность, регистрировались в диапазоне 470 – 700 нм с использованием диафрагмы диаметром 0,5 мм для объективов микроскопа с $NA = 0,25$ (20 \times) и $0,65$ (40 \times) из областей монослоя с диаметрами ≈ 25 и 13 мкм. Кроме того, были получены спектры отражения и пропускания белого света для структур «частица в ямке» и обычных микроотверстий с использованием их массивов шириной 50 мкм (5 \times 5 элементов и 15 \times 15 элементов для массивов, записанных при $NA = 0,25$ и $0,65$ соответственно) в диапазоне 400 – 900 нм с помощью микроскопа-спектрофотометра, чтобы выявить их плазмонные резонансы. При этом источник белого света (галогенная лампа, на Рис. 4.1 не показана) был расположен под образцом.

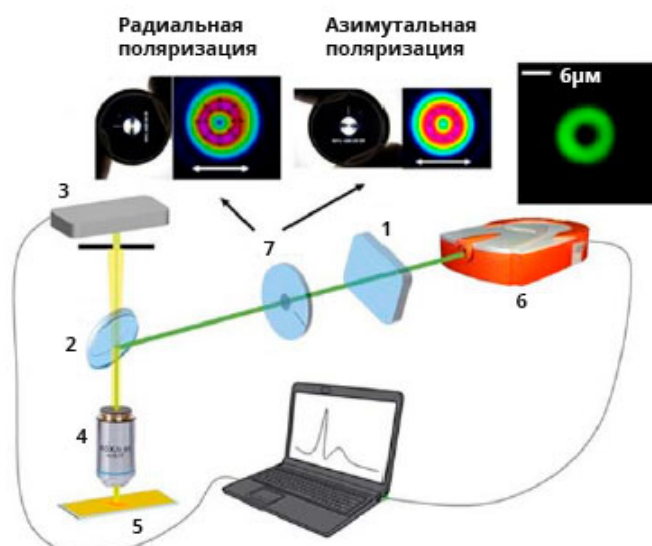


Рис. 4.1. Схема расположения оптических элементов для преобразования с помощью волновой S-пластинки профиля и поляризации пучка лазерного излучения, абляционного нанотекстурирования и возбуждения фотолюминесценции в микроскопе-спектрофотометре: 1 — отражающий аттенюатор; 2 — делитель пучка; 3 — спектрофотометр; 4 — объектив микроскопа; 5 — золотая пленка; 6 — лазер; 7 — S-пластинка; на вставках вверху приведены преобразования исходной линейной поляризации (обозначена белыми стрелками) излучения лазера для разных положений волновой S-пластинки, а также окончательный профиль пучка Лагерра-Гаусса в фокальной плоскости [97].

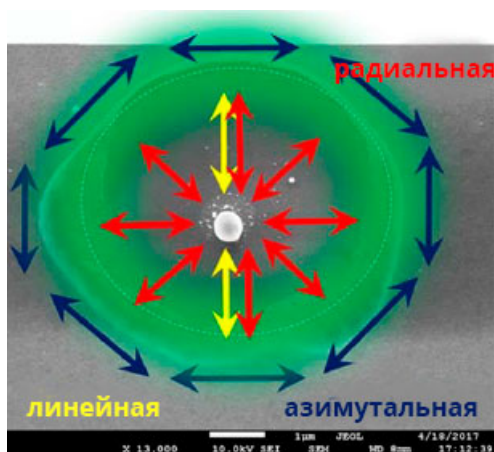


Рис. 4.2. Схема пространственного взаимодействия пучков Лагерра-Гаусса лазерного излучения с линейной (желтые стрелки), радиальной (красные стрелки) и азимутальной (синие стрелки) поляризациями с элементом структуры «частица в ямке» [97].

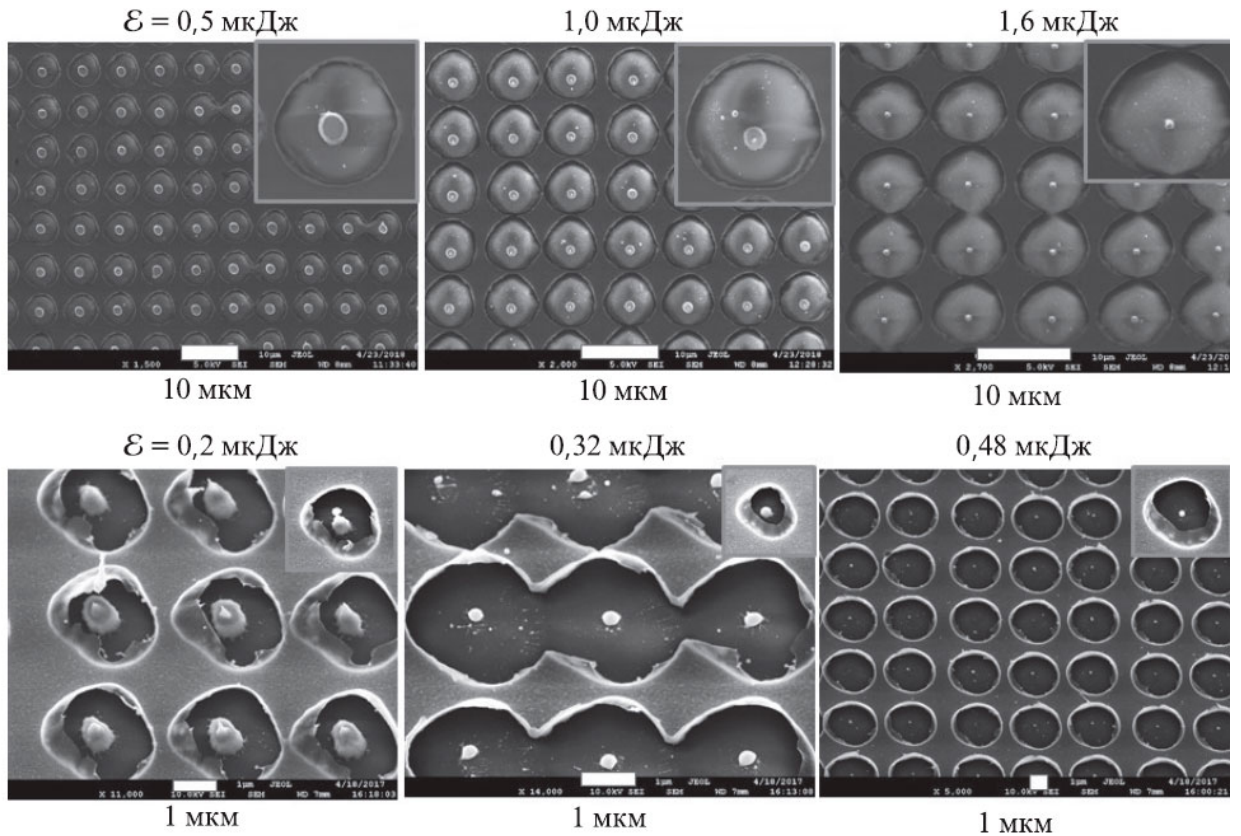


Рис. 4.3. СЭМ-изображения структур «частица в ямке» (на вставках – отдельные структуры), полученных при различных ε и $NA = 0,25$ (верхний ряд) и $0,65$ (нижний ряд) [97].

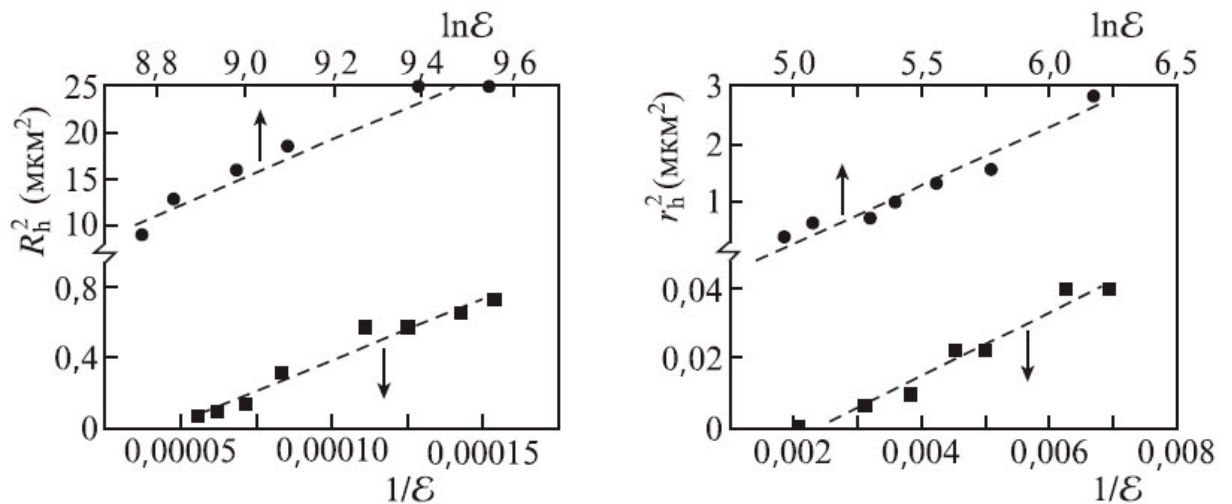


Рис. 4.4. Зависимости квадратов внешнего (R_h^2) и внутреннего (r_h^2) радиусов элементов структур от $\ln \varepsilon$ и $1/\varepsilon$ (ε в нДж), позволяющие получить параметры фокального пучка с помощью приведенных ниже уравнений (4.1-4.3) [97].

Дополнительно, было сделано численное моделирование с использованием программных пакетов Lumerical FDTD Solutions и CST Studio Suite для описания распределения электрического поля в структурах «частица в ямке» и обычных микроотверстиях. В модели в качестве источника излучения использовались либо плоская линейно поляризованная электромагнитная волна, распространяющаяся в элементарной ячейке с поперечными размерами $4 \times 4 \text{ мкм}^2$, либо лазерный пучок Лагерра-Гаусса с азимутальной или радиальной поляризациями. Данная плоская волна или пучок падали по нормали на элемент структуры «частица в ямке» (значения внешнего и внутреннего радиусов отверстий — $R_h = 1,5 \text{ мкм}$ и $r_h = 0,5 \text{ мкм}$) или обычное микроотверстие в тонкой пленке из золота толщиной 50 нм на полубесконечной подложке из стекла, при этом область над тонкой пленкой имела свойства воздуха. В направлении распространения излучения в качестве граничных условий использовался PML. Чтобы модель соответствовала структуре, в направлениях, перпендикулярных распространению излучения были применены периодические граничные условия. Вид трехмерной модели образца представлен на Рис. 4.5. Рассчитанное распределение амплитуды электрического поля $|E|$ в элементе структуры «частица в ямке» представлены на Рис. 4.6 для линейной поляризации при разных значениях длины волны (вверху) или для радиальной, азимутальной и линейной поляризаций при значении длины волны 515 нм (внизу). Из рисунка видно, что в случае линейной поляризации участки усиления электрического поля расположены в очень маленьком секторе элемента структуры (верхний ряд, 700 нм), в то время как при радиальной и азимутальной поляризациях усиление поля происходит по всей его границе. Также при длине волны 515 нм максимальное усиление поля достигается в случае радиальной поляризации.

На Рис. 4.3 представлены две серии отдельных структур «частица в ямке», которые были созданы одиночными импульсами лазерного излучения в виде пучков Лагерра-Гаусса при радиальной поляризации при $NA = 0,25$ и $0,65$ и различных значениях энергии импульса. Так же как и при воздействии гауссовых пучков, рост энергии лазерного импульса приводил к постепенному увеличению внешнего радиуса R_h элементов этих структур, в то время как их внутренний радиус (радиус диска) r_h ожидаемо уменьшался с увеличением ε . При этом значение w_0 (радиус окружности, на котором пиковая плотность энергии F падает в $1/e^2$ раз) может быть рассчитано из уравнения (4.1) [96]. Асимптотические значения w_0 , соответствующие приближению к значению w_0 со стороны внешнего (w_1) и внутреннего (w_2) радиусов, были выражены с учетом только экспоненциального члена для внешнего радиуса R_h (см. уравнение (4.2)) и предэкспоненциального члена для внутреннего радиуса r_h (см. уравнение (4.3)):

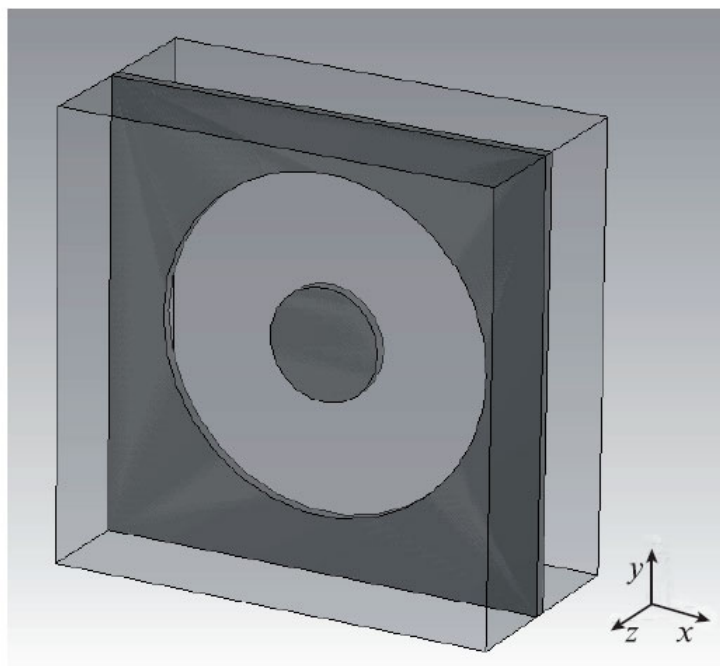


Рис. 4.5. Трехмерная модель образца. Электромагнитная волна распространяется в отрицательном направлении оси z .

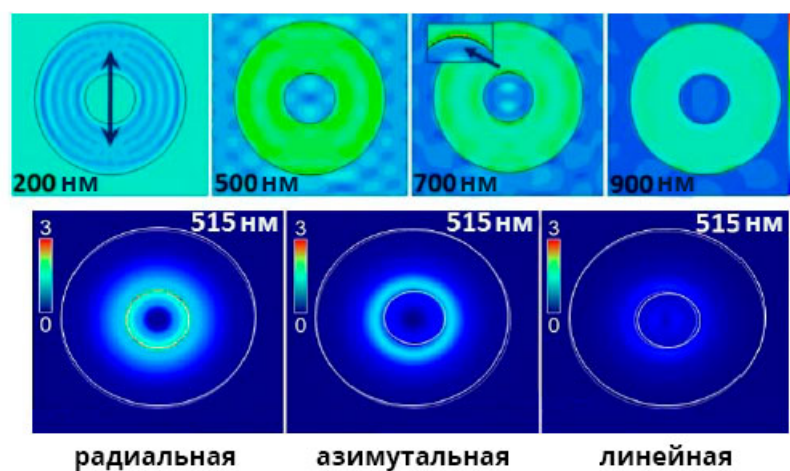


Рис. 4.6. Рассчитанное пространственное распределение амплитуды электрического поля $|E|$ для линейно поляризованной плоской волны (вверху, стрелка показывает направление поляризации) при различных значениях длины волны и для пучков Лагерра-Гаусса с разными поляризациями (внизу) при длине волны равной 515 нм в элементе структуры «частица в ямке» со значениями внешнего и внутреннего радиусов $R_h = 1,5$ мкм и $r_h = 0,5$ мкм [97].

$$F(r) = 4\varepsilon \frac{r^2}{\pi w_0^4} \exp\left[-\frac{2r^2}{w_0^2}\right], \quad (4.1)$$

$$F(R_h) \approx C_1 \exp\left[-\frac{2R_h^2}{w_1^2}\right], \quad (4.2)$$

$$F(r_h) \approx 4\varepsilon \frac{r_h^2}{\pi w_2^4}. \quad (4.3)$$

В наших экспериментах $w_1 = 6,3 \pm 0,4$ мкм ($w_2 = 5,9 \pm 0,6$ мкм) для порога микротекстурирования $F \approx 0,7$ Дж/см² при NA = 0,25 и $w_1 = 2,0 \pm 0,2$ мкм ($w_2 = 1,5 \pm 0,2$ мкм) для порога $F \approx 2$ Дж/см² при NA = 0,65. Известно, что при использовании разных числовых апертур пороги микротекстурирования различаются из-за различной динамики электронов в золоте на субпикосекундных временных масштабах [98], которая зависит от плотности лазерной энергии. Важно отметить, что в случае более слабой фокусировки (NA = 0,25) с $w_{1,2} \geq 6$ мкм в режиме хемо- и биосенсорики с использованием микроструктур отсутствует взаимодействие излучения с центральными дисками с диаметрами ~ 1 мкм, тогда как в случае более сильной фокусировки (NA = 0,65 с $w_{1,2} \geq 1,5$ мкм) обеспечивается довольно хорошее взаимодействие — перекрытие максимума кольцеобразного распределения плотности энергии с краями диска и отверстия.

Полученные зависимости размеров элементов структур от энергий лазерных импульсов были использованы для изготовления нескольких структур, внешние и внутренние диаметры которых варьировались (Рис. 4.3), для сравнительного спектрального анализа их плазмонных характеристик, зависящих от размера элемента структур, и характеристик обычных микроотверстий аналогичных размеров, создаваемых гауссовыми пучками.

Структура «частица в ямке» напоминают параболическую микроантенну со сквозным отверстием/кратером (плазмонным зеркалом, фокусирующим ближнее поле излучения [99]) и центральным диском (антенной). В результате для белого света ($\lambda = 400 - 900$ нм) коэффициенты пропускания (Рис. 4.7, 4.8) и отражения (Рис. 4.9, 4.10) для обычных микроотверстий и структур «частица в ямке» во всем спектральном диапазоне постепенно соответственно увеличиваются и уменьшаются при увеличении размера отверстия. Между тем, спектры пропускания как структур, так и микроотверстий, нормированные на спектр пропускания исходной пленки золота с ее широким плазмонным резонансом около 520 нм, демонстрирует дополнительный пик в диапазоне 750 – 850 нм (Рис. 4.11). Более того, по сравнению с микроотверстиями, коэффициенты пропускания для структур «частица в ямке» одинаковых размеров в 4 – 8 раз больше из-за плазмонного усиления рассеяния излучения центральной дисковой антенной в прямом и обратном направлениях в этом спектральном диапазоне.

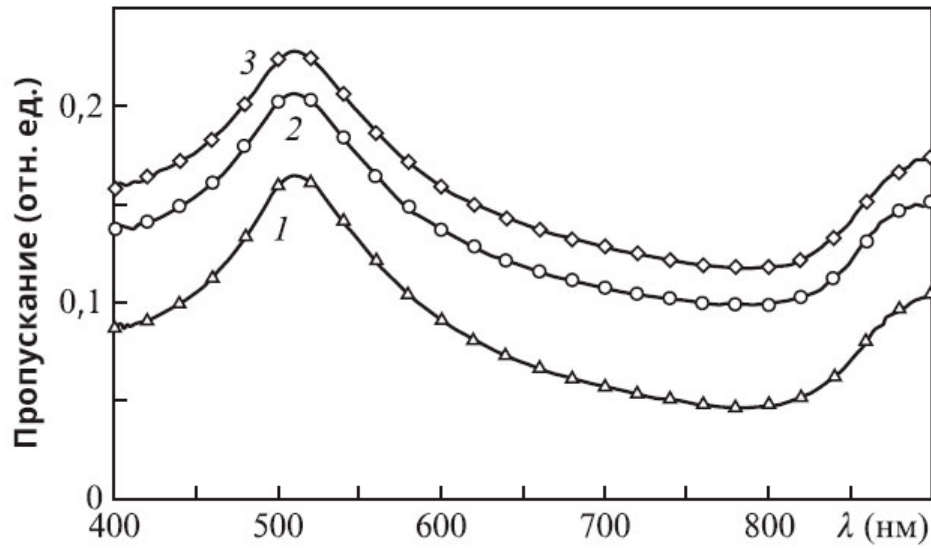


Рис. 4.7. Спектры пропускания обычных микроотверстий с $R_h = 2.5$ (1), 3.5 (2) и 4 мкм (3) [100].

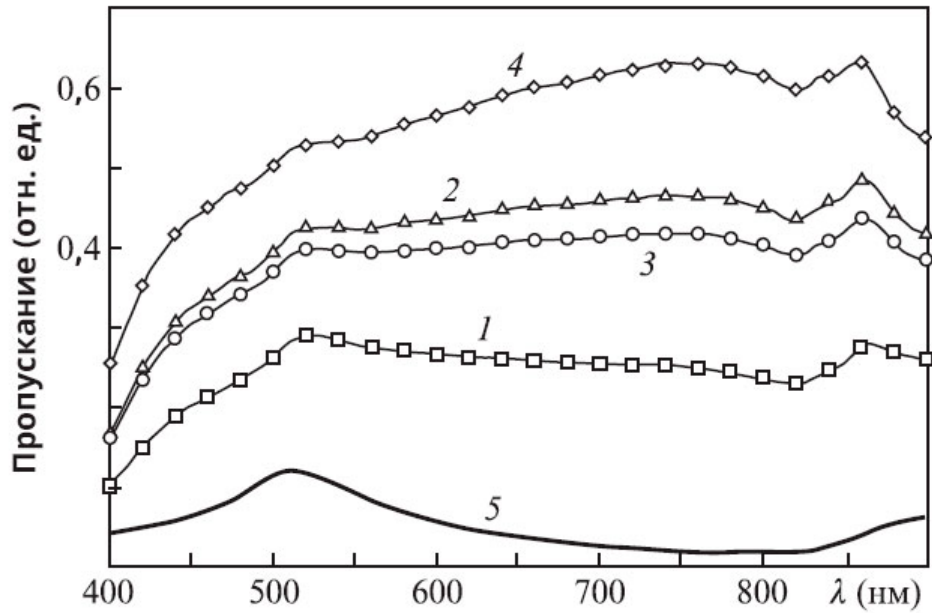


Рис. 4.8. Спектры пропускания структур «частица в ямке» с $R_h = 1.5$ (1), 2.5 (2), 3.5 (3), 4.5 мкм (4) и неструктурированной золотой пленки, в которой возможно возникновение плазмонного резонанса (5) [100].

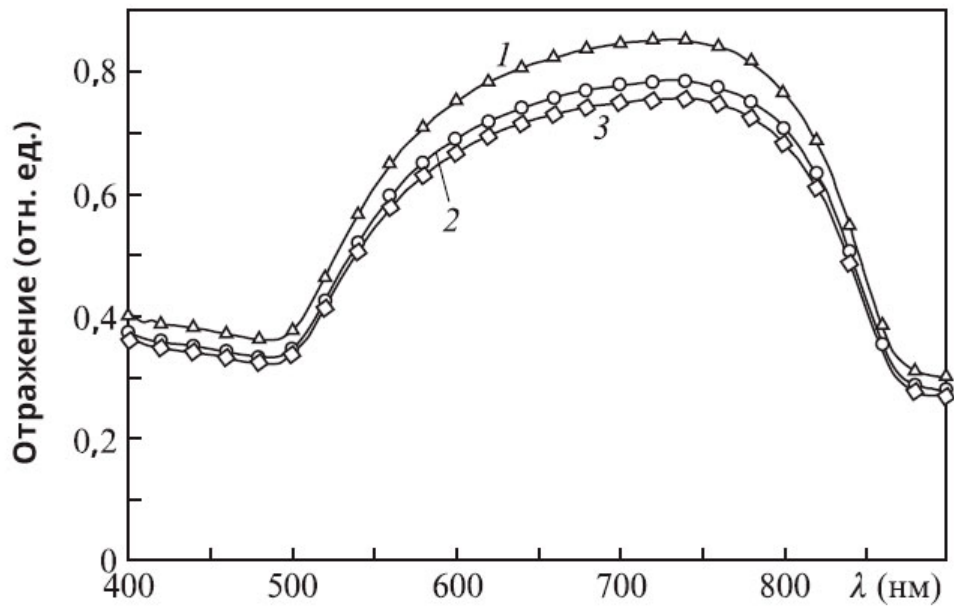


Рис. 4.9. Спектры отражения обычных микроотверстий с $R_h = 2.5$ (1), 3.5 (2) и 4.5 мкм (3) [100].

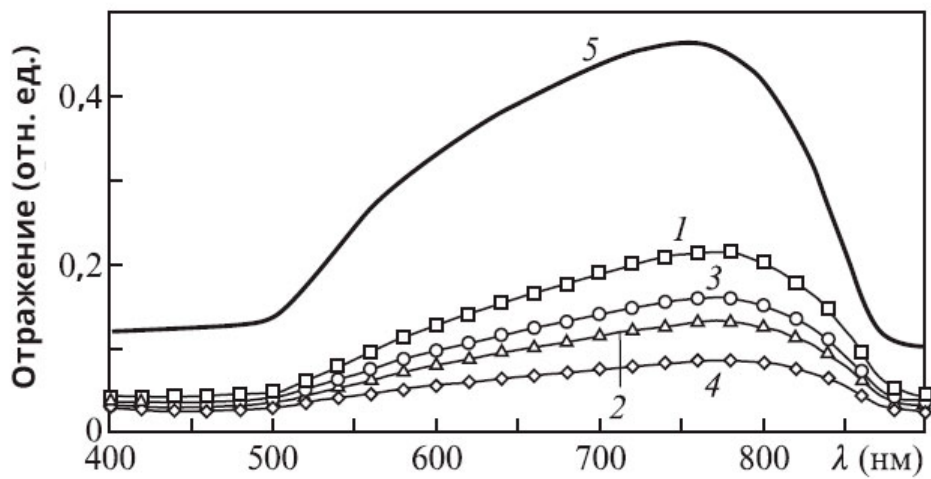


Рис. 4.10. Спектры отражения структур «частица в ямке» с $R_h = 1.5$ (1), 2.5 (2), 3.5 (3), 4.5 мкм (4) и неструктурированной золотой пленки (5) [100].

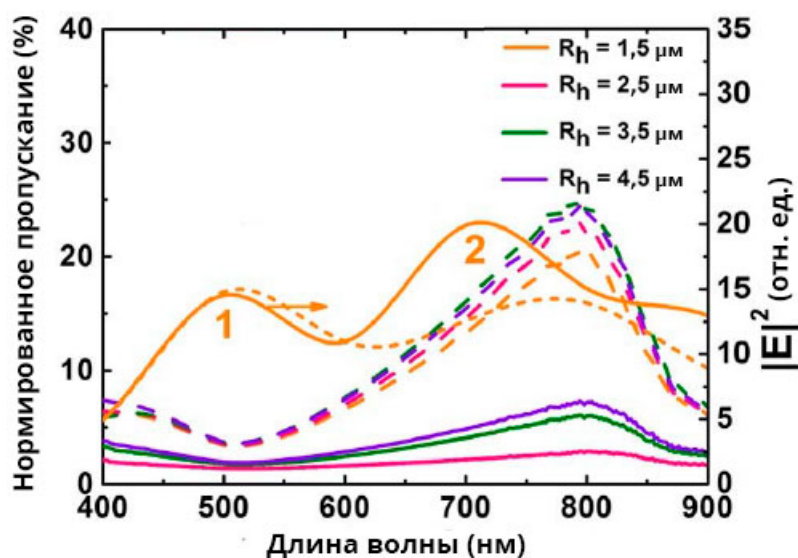


Рис. 4.11. Спектры пропускания массивов обычных микроотверстий с $R_h = 2.5, 3.5, 4.5$ мкм и $r_h = 0$ (сплошные кривые) и структур «частица в ямке» с $R_h = 1.5, 2.5, 3.5, 4.5$ мкм и $r_h = 0.9, 0.85, 0.8, 0.6$ мкм (штриховые кривые), нормированные на спектр пропускания золотой пленки толщиной 50 нм, а также рассчитанные квадраты максимальных амплитуд ближнего поля $|E|^2$ в зависимости от длины волны в структуре «частица в ямке» (1) и в обычном микроотверстии (2) [97].

При характерных размерах микроструктуры $R_h = 1.5$ мкм и $r_h = 0.5$ мкм численное моделирование показывает, что в случае $\lambda < 500$ нм (длина волны отсечки интенсивных межзонных переходов в золоте [76]) и при линейной поляризации света в слое воздуха между центральным диском и краем микроотверстия существуют только стоячие волны. Причина заключается в том, что поверхностные плазмоны сильно затухают в золоте из-за очень больших потерь в этом спектральном диапазоне. Однако в области длин волн свыше 500 нм золото становится почти недиссипативным, и поэтому поверхностные плазмоны могут распространяться по золотой пленке (см. пик 1 на Рис. 4.11). В результате дифракции они взаимодействуют с центральным диском через воздушную щель, обеспечивая значительное усиление электрического поля на краях вдоль диаметра отверстия, совпадающего с направлением поляризации лазерного излучения (Рис. 4.12). Эта коллективная мода (см. пик 2 на Рис. 4.11) пропадает в случае отсутствия центрального диска. При более высоком значении длины волны оптическое взаимодействие между краями структуры и центральным диском становится значительно менее эффективным. Если рассмотреть в подобных структурах распределение электрического поля в центральных сечениях плоскостями уз, то при определенных значениях длины волны видно, что структура обеспечивает фокусировку поля центральным диском и возникновение области с большой амплитудой электрического поля (Рис. 4.13). В случае

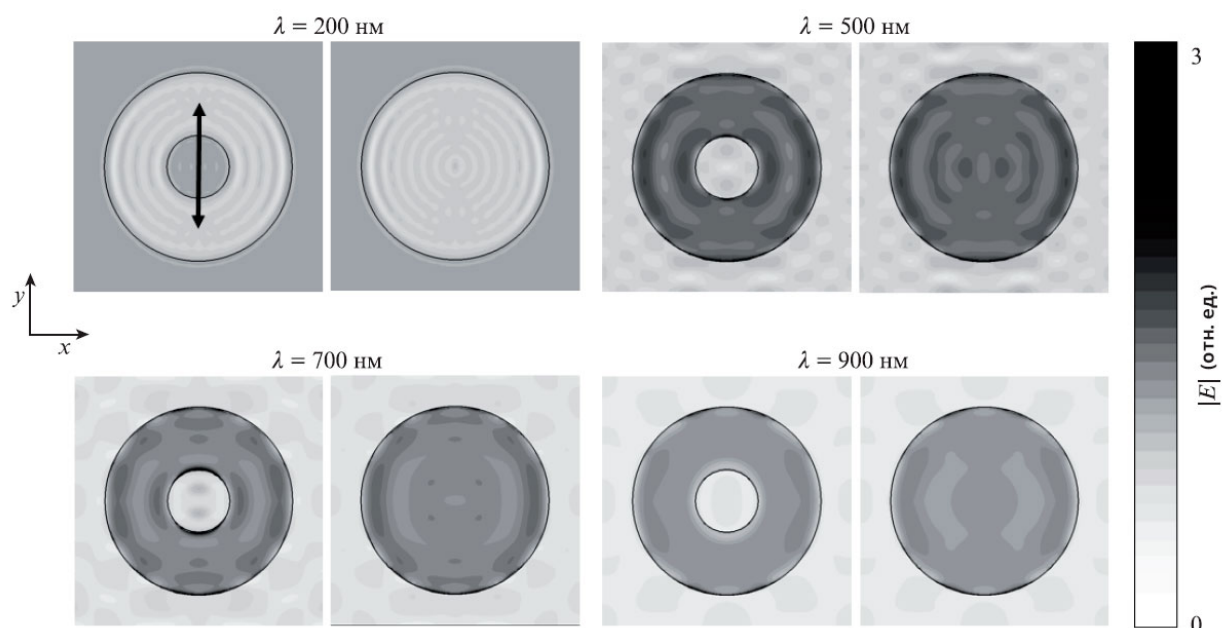


Рис. 4.12. Рассчитанные пространственные распределения амплитуды электрического поля $|E|$ линейно поляризованной плоской волны в структуре «частица в ямке» с $R_h = 1,5$ мкм и $r_h = 0,5$ мкм и в отверстии без центрального диска при разных значениях длины волны. Стрелка указывает направление поляризации. Видно, что при $\lambda = 700$ нм амплитуда поля увеличивается на краях диска, совпадающих с направлением поляризации [100].

аналогичного численного моделирования для элемента структуры «частица в ямке» и пучка Лагерра-Гаусса с соответствующим размером поперечного сечения и длиной волны 515 нм видно относительно высокое, среднее и низкое усиление амплитуды электрического поля вокруг диска для радиальной, азимутальной и линейной поляризаций (Рис. 4.6). Следует отметить, что продольная компонента электрического поля, возникающая при фокусировке пучка при радиальной поляризации при высоком значении числовой апертуры [101], не была учтена в данном моделировании.

Для структур «частица в ямке» с $R_h \approx 1,5$ мкм и $r_h \approx 0,5$ мкм была исследована фотолюминесценция осажденного монослоя родамина 6Ж для линейной, радиальной и азимутальной поляризаций падающего лазерного излучения в виде импульсов Лагерра-Гаусса с меньшей энергией. Во-первых, при фокусировке объективом с $NA = 0,65$ импульсы по-разному поляризованного излучения возбуждали отдельные полосы фотолюминесценции родамина 6Ж с максимумом на $\lambda = 567 - 570$ нм, значительно уширенные (на 20 – 30 нм) и смещенные на ~ 10 нм в красную область по сравнению с полосой ФЛ красителя в растворе этанола (Рис. 4.14). Этот эффект можно объяснить взаимодействием молекул родамина 6Ж с золотыми микроструктурами путем переноса заряда на металлическую поверхность.

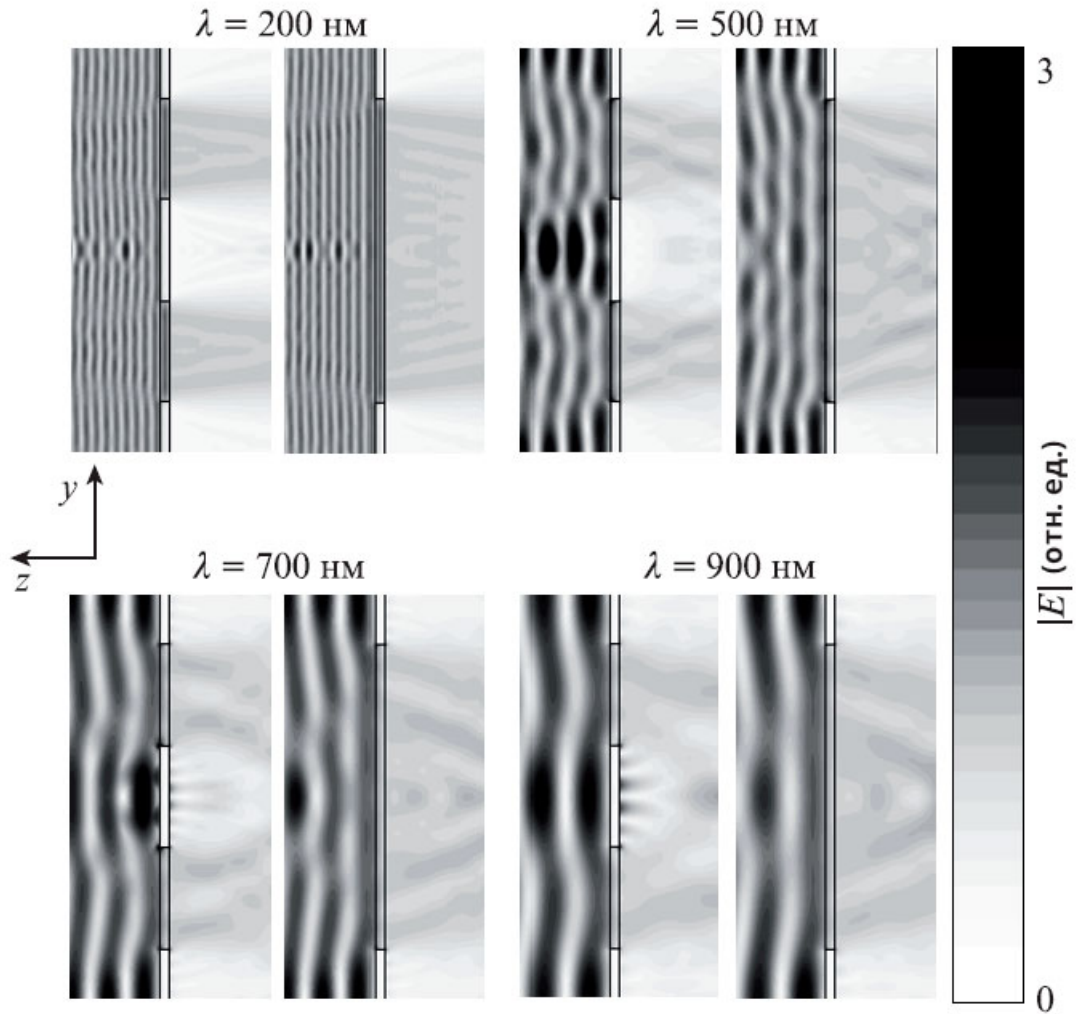


Рис. 4.13. Рассчитанные пространственные распределения амплитуды электрического поля $|E|$ линейно поляризованной плоской волны в структуре «частица в ямке» с $R_h = 1,5$ мкм и $r_h = 0,5$ мкм и в отверстии без центрального диска на разных длинах волн (в плоскости yz). При $\lambda = 500$ нм видно увеличение амплитуды поля в области над диском [100].

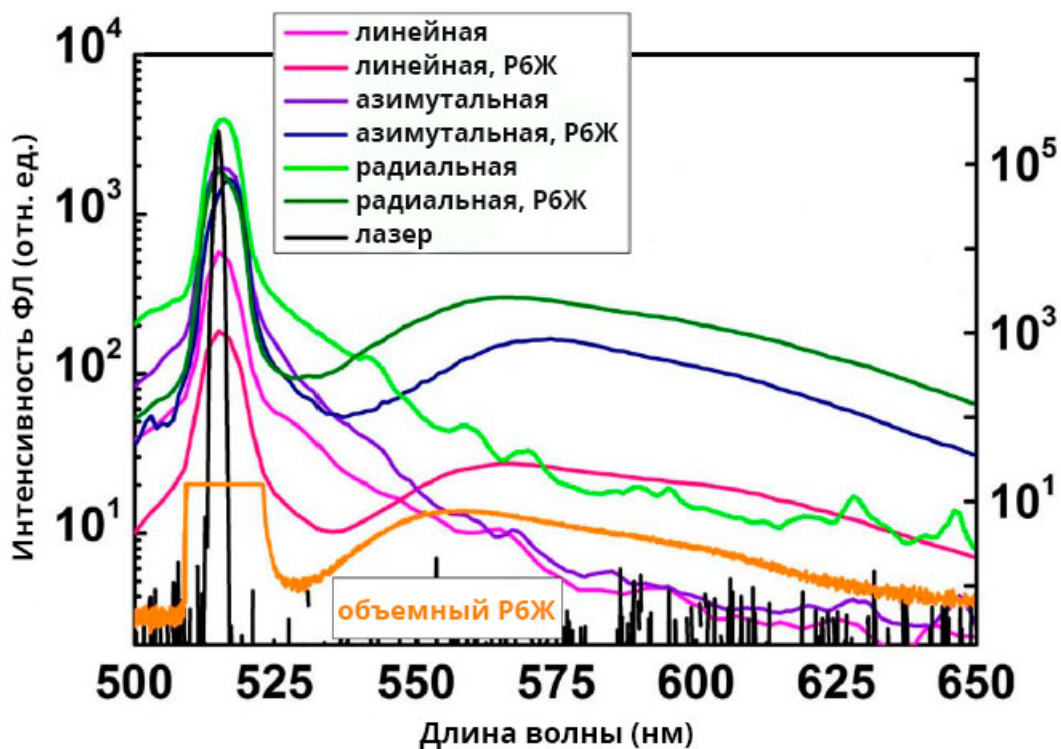


Рис. 4.14. Спектры ФЛ чистой золотой структуры «частица в ямке» и такой же структуры с монослоем красителя родамин 6Ж для линейной, азимутальной и радиальной поляризаций излучения лазера при использовании объектива с $NA = 0,65$ и спектр излучения лазера накачки (левая ось), а также эталонный спектр ФЛ объемного родамина 6Ж в растворе этанола (правая ось) [97].

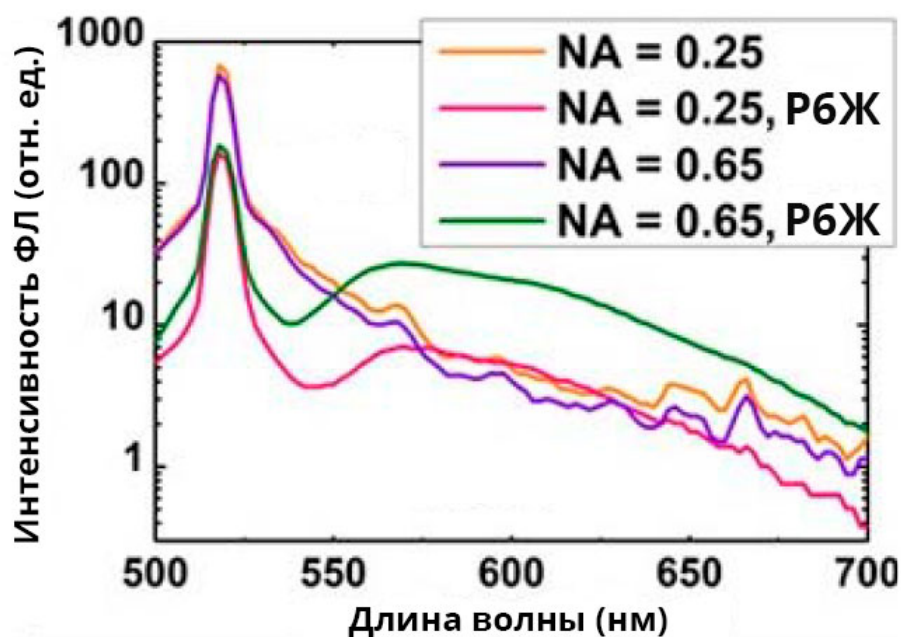


Рис. 4.15. Спектры ФЛ обычного микроотверстия со слоем родамина 6Ж и без него при использовании объективов с $NA = 0,25$ и $0,65$ для излучения с линейной поляризацией [97].

Во-вторых, по сравнению с объективом с $NA = 0,25$ объектив с $NA = 0,65$ обеспечивает большие угол и эффективность сбора, а также четырехкратный выход фотолюминесценции (Рис. 4.15) в разумном согласии с коэффициентом масштабирования для эффективности сбора, пропорциональным NA^2 . Это указывает на разумное соответствие размеров структуры и диаметра падающих структурированных возбуждающих лазерных пучков как при $NA = 0,25$, так и при $NA = 0,65$, а также на довольно однородное распределение родамина 6Ж по структуре.

В-третьих, было проведено сравнение интенсивностей в максимумах полос ФЛ на 570 нм при ее возбуждении излучением с разными поляризациями (радиальной, азимутальной и линейной), при одинаковых энергиях падающих импульсов и использовании для сбора излучения объектива с $NA = 0,65$ (Рис. 4.14). Возбуждение излучением при радиальной поляризации обеспечивает двукратное увеличение интенсивности ФЛ относительно интенсивности ФЛ при азимутальной поляризации и увеличение на порядок (~ 11) по сравнению со случаем возбуждения ФЛ линейно поляризованным излучением. Наблюдаемое значительное усиление ФЛ может быть вызвано несколькими физическими механизмами:

1. Частичным преобразованием поперечного электрического поля падающего излучения в продольную компоненту [101], что достаточно эффективно ($\approx 31\%$ [102]) происходит при фокусировке объективом с $NA = 0,65$ излучения при радиальной поляризации и незначительно для излучений с другими поляризациями (при таком преобразовании реализуется эффективное возбуждение локализованных плазмонов в нанозернах золота).

2. Взаимодействием радиально- и азимутально-поляризованного излучения видимого диапазона с элементом структуры «частица в ямке» по всей его границе по сравнению с очень маленьким сектором участков усиления электрического поля при линейной поляризации (Рис. 4.6, внизу).

Выводы. В экспериментах по лазерному микротекстурированию золотой пленки и возбуждению фотolumинесценции на плазмонных поверхностных структурах оптическими полями с различными поляризационными состояниями были показаны универсальные возможности создания с помощью лазерного излучения сложных микрооптических элементов, их эффективного спектрально-, симметрично- и размерно-согласованного плазмонного возбуждения, а также хемо- и биосенсорики с использованием микроструктур во всем оптическом диапазоне. Проанализированы особенности пропускания и отражения света подобными структурами (коэффициенты пропускания структур «частица в ямке» в 4 – 8 раз больше, чем у обычных микроотверстий), с помощью численного моделирования дана оценка усиления ближнего электрического поля (увеличение $|E|^2$ до 19 раз (Рис. 4.11)), проведено сравнение эффективности фотolumинесценции для разных поляризаций возбуждающего излучения (при использовании излучения радиальной поляризации интенсивность ФЛ в 2 и 11 раз больше, чем при использовании излучения соответственно с азимутальной и линейной поляризациями).

4.2 Микроструктура в виде разорванного кольца, изготовленная с помощью абляции тонких пленок золота

При взаимодействии излучения с плазмонными структурами нано- и микромасштаба, параметры отдельного элемента, такие как его размер, форма и материал, определяют параметры самой структуры. Поэтому представляет интерес определение различных особенностей взаимодействия излучения различной поляризации с различными видами элементов структур.

В данном разделе обсуждаются структуры в форме разорванного кольца (РК) (в зарубежной литературе используется термин «split-ring»), полученные в результате абляции тонкой пленки из золота толщиной 50 нм одиночными импульсами гауссовых пучков (Рис. 4.16). Сперва лазерные импульсы проходили через дифракционный оптический элемент (ДОЭ), благодаря которому пространственное распределение интенсивности приобретало форму квадрата с дефектом в виде разорванного кольца внутри (Рис. 4.16а вставка). Затем пучок фокусировался на золотую пленку с помощью оптического микроскопа, приводя к удалению материала из областей с высокой интенсивностью лазерного излучения. Экспериментальная установка была аналогична описанной в предыдущем разделе. Изображения структур были получены с помощью СЭМ, а спектры пропускания и отражения были получены с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К.

Для данных структур были измерены спектры пропускания и отражения белого света (длина волны 400-900 нм) (Рис. 4.17), при этом в качестве источника белого света использовалась галогенная лампа, находящаяся под образцом. Спектр пропускания золотой пленки обладает характерным пиком при длине волны около 500 нм, который соответствует возбуждению плазмонов нанозерен пленки, при этом данный пик выражен слабее в случае массивов РК (Рис. 4.17а). При повышении энергии лазерных импульсов пропускание через массив структур в виде РК увеличивается из-за увеличения области удаленной пленки. При нормировании спектра пропускания структуры РК на спектр пропускания золотой пленки, виден пик на длине волны около 800 нм (Рис. 4.17б). Отражение структуры РК значительно ниже, чем золотой пленки (Рис. 4.17в), из-за абляции материала. При нормировании спектра отражения структуры РК на спектр отражения золотой пленки, виден пик на длине волны около 500 нм (Рис. 4.17г), который так же связан с возбуждением плазмонов.

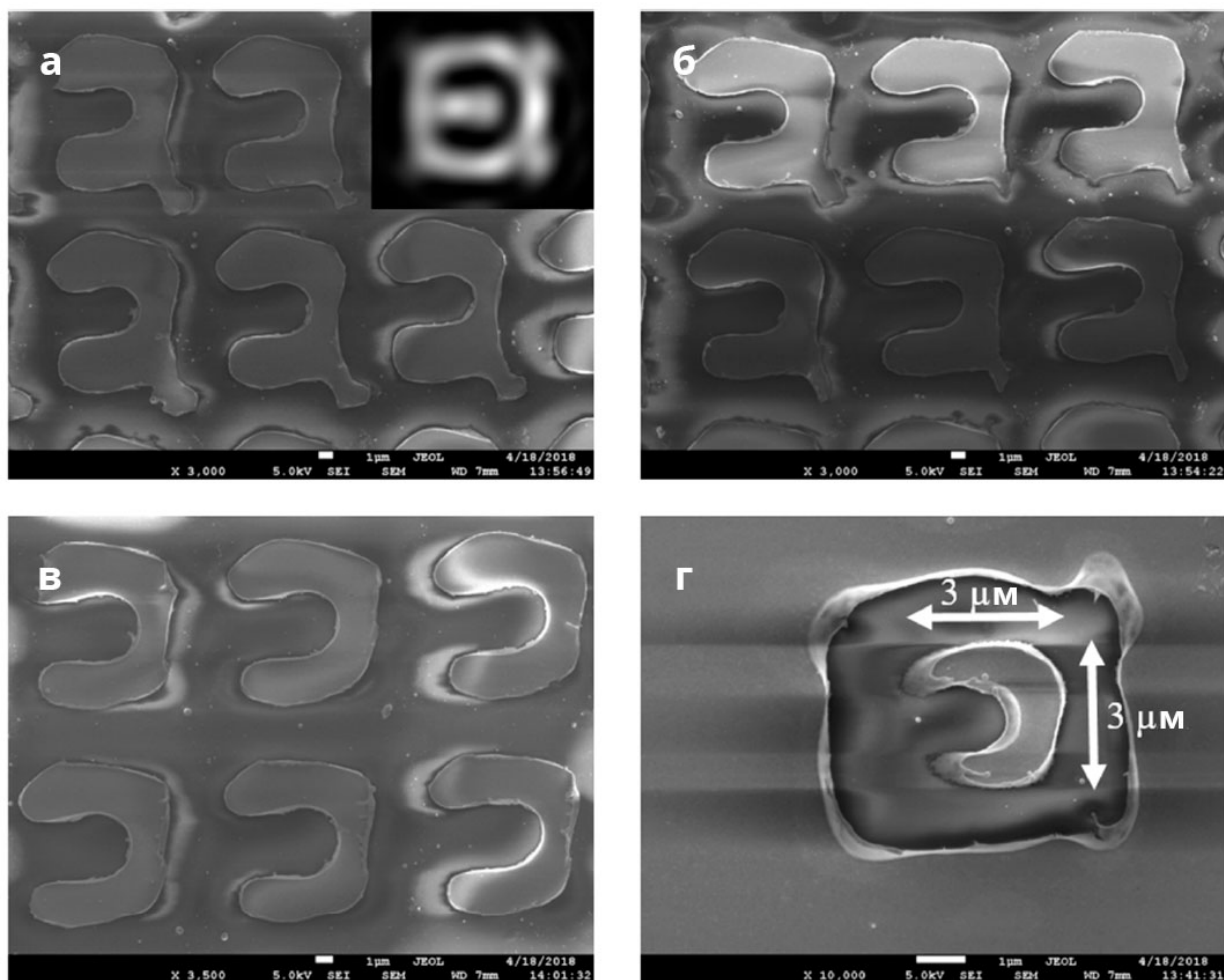


Рис. 4.16. Изображения структур в виде разорванных колец, полученных при $NA = 0,25$ и различных значениях энергии лазерного импульса: (а) 1,12 мкДж; вставка: распределение интенсивности в пучке; (б) 1,2 мкДж; (в) 1,32 мкДж. (г) Изображение элемента структуры в виде разорванного кольца, полученное при $NA = 0,65$ и энергии лазерного импульса 1,32 мкДж. Длина размерной шкалы — 1 мкм. Изображения получены с помощью СЭМ [103].

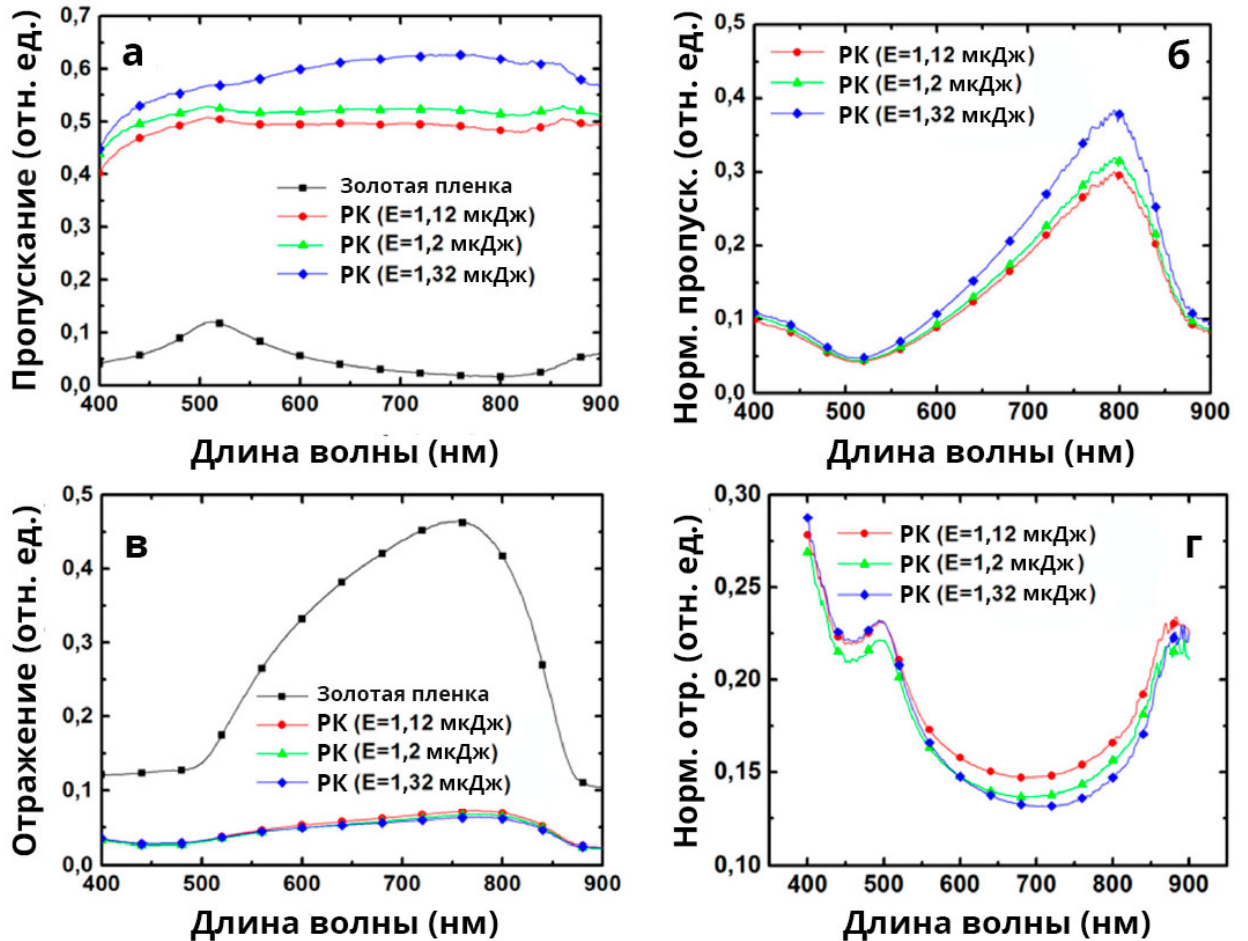


Рис. 4.17. (а) Спектры пропускания золотой пленки и структур в виде разорванных колец, созданных при разных значениях энергии лазерного импульса. (б) Спектры пропускания структур РК, нормированные на спектр пропускания золотой пленки. (в) Спектры отражения золотой пленки и структур РК, созданных при разных значениях энергии лазерного импульса. (г) Спектры отражения структур РК, нормированные на спектр отражения золотой пленки [103].

Для описания плазмонных особенностей рассматриваемых структур было выполнено численное моделирование в программном пакете CST Studio Suite (Рис. 4.18-4.20). В модели в качестве источника излучения использовалась плоская линейно поляризованная электромагнитная волна, распространяющаяся в элементарной ячейке с поперечными размерами 4×4 мкм². Данная плоская волна падала по нормали на элемент структуры в виде РК из золота толщиной 50 нм на полубесконечной подложке из стекла, при этом область над структурой имела свойства воздуха. Значения внешнего и внутреннего радиусов РК — $R_h = 1,5$ мкм и $r_h = 0,75$ мкм, общая протяженность в вертикальном направлении — $L = 3$ мкм. Данные параметры соответствуют РК, полученному при $NA = 0,65$ (Рис. 4.16г), меньшие размеры которого позволили понизить требуемую для расчетов вычислительную мощность. В направлении распространения излучения в качестве граничных условий использовался PML (Perfectly matched layer). Чтобы модель соответствовала структуре, в направлениях, перпендикулярных распространению излучения были применены периодические граничные условия. Вид трехмерной модели РК представлен на Рис. 4.18а. Рассчитанные спектры пропускания и отражения золотой пленки и структур РК с различными внешними и внутренними радиусами представлены на Рис. 4.21. Также для случая вертикальной поляризации был рассмотрен эффект полубесконечного золотого зеркала, расположенного под массивом РК с промежуточным слоем кварца толщиной 20 нм (Рис. 4.22).

Рассчитанное распределение амплитуды электрического поля при разных значениях длины волны представлены на Рис. 4.19, 4.20. Результаты численного моделирования показывают, что при длине волны меньше 500 нм (граница интенсивных межзонных переходов в золоте) для линейной поляризации в слое воздуха вокруг структуры наблюдаются только стоячие волны (Рис. 4.19, 4.20 длина волны 200 нм). Это происходит из-за того, что поверхностные плазмоны сильно затухают в золоте по причине больших потерь в данном спектральном диапазоне. Тем не менее, при более больших значениях длины волны — в диапазоне 550-650 нм — потери в золоте практически отсутствуют и происходит значительное усиление электрического поля. В случае вертикальной поляризации максимум усиления электрического поля достигается при длине волны 600 нм и расположен на верхних внешних и нижних внешних и внутренних краях РК (Рис. 4.19, длина волны 600 нм). В случае горизонтальной поляризации максимум усиления электрического поля расположен на боковых внешних и внутренних краях РК (Рис. 4.20, длина волны 600 нм). При дальнейшем увеличении длины волны излучения, усиление электрического поля постепенно спадает (Рис. 4.18б). В случае золотого зеркала с промежуточным слоем из кварца (Рис. 4.22) усиление ближнего электрического поля значительно сильнее на длинах волн выше 600 нм по сравнению со случаем стеклянной подложки (амплитуда электрического поля

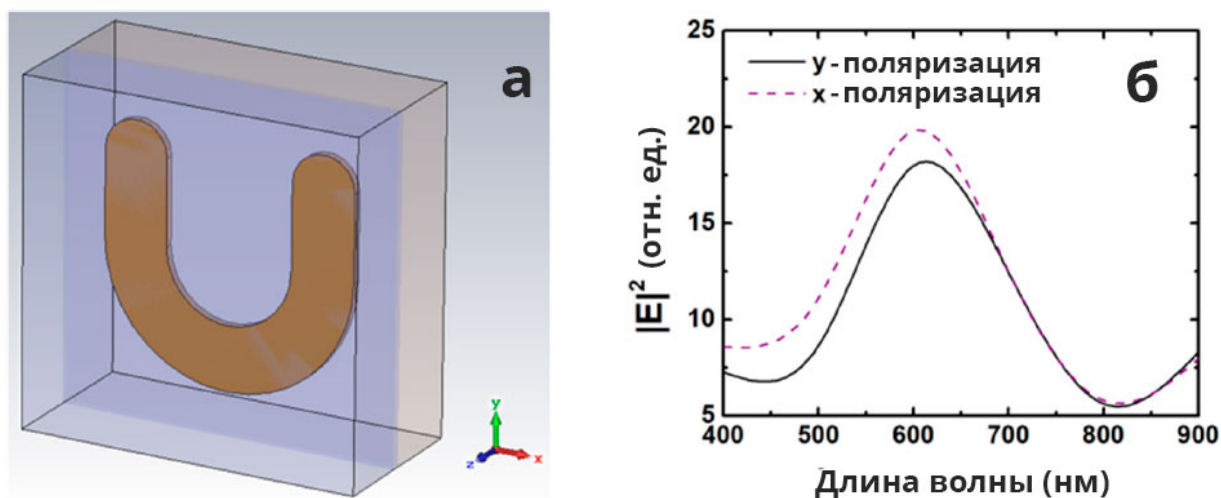


Рис. 4.18. (а) Трехмерная модель образца. Электромагнитная волна распространяется в отрицательном направлении оси z . (б) Рассчитанные значения квадрата максимальной амплитуды электрического поля $|E|^2$ для разных направлений поляризации [103].

выше более чем в 1,5 раза). Это происходит из-за оптического взаимодействия РК и золотого зеркала.

Сравнение спектров пропускания и отражения полученных экспериментально и рассчитанных численно показывает похожую зависимость между величиной пропускания и размерами РК (Рис. 4.17, 4.21). Пик в спектре пропускания, связанный с возбуждением плазмонов нанозерен пленки присутствует в обоих случаях. Сильный провал при длине волны более 800 нм в экспериментальном спектре отражения золотой пленки (Рис. 4.17г) отсутствует в соответствующем численно рассчитанном спектре. Одним из возможных объяснений этого провала является артефакт измерений спектрофотометра в данном диапазоне значений длины волны. Кроме того, подробная информация о внутренней структуре золотой пленки отсутствует.

Выводы. В экспериментах по одноимпульсному абляционному микротекстурированию золотой пленки толщиной 50 нм с помощью сильно сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм, проходящих через ДОЭ, были изготовлены структуры РК. Результаты оптической микроспектроскопии и численного моделирования описывают электромагнитный отклик РК, определяемый локализованным плазмонным резонансом на краях РК. Максимальное усиление ближнего электрического поля, которое также зависит от формы и размеров индивидуального элемента, происходит при длине волны падающего излучения 600 нм ($|E|^2$ возрастает до 19 раз).

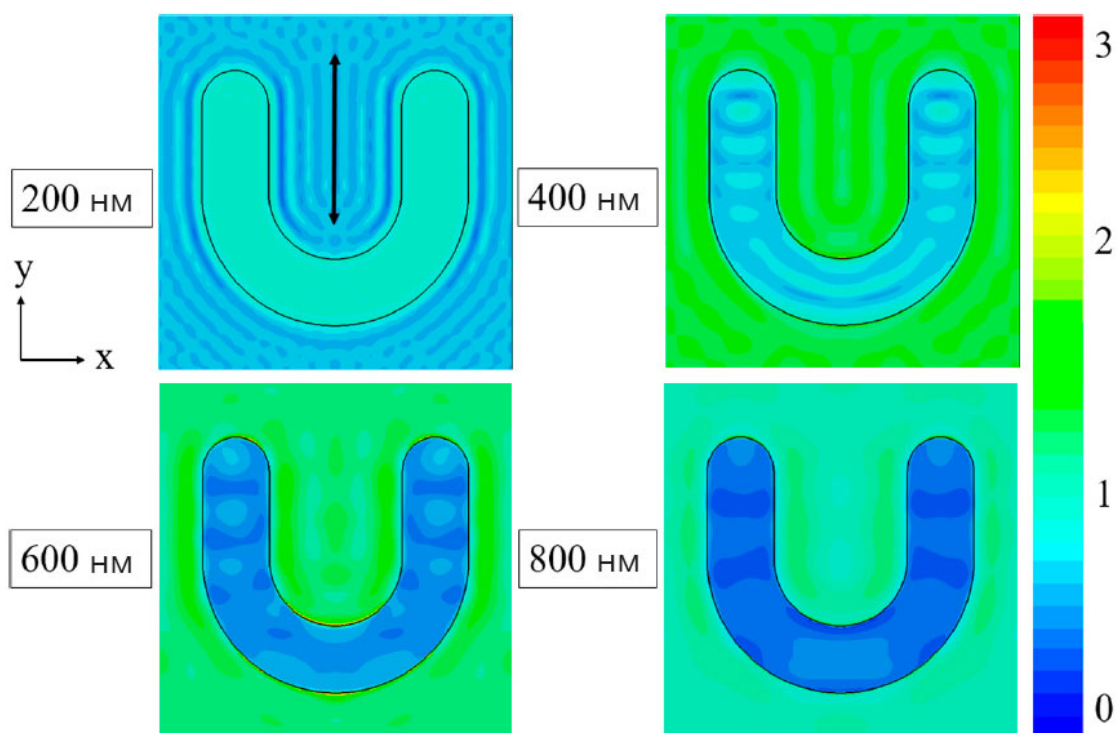


Рис. 4.19. Рассчитанное пространственное распределение амплитуды электрического поля $|E|$ для плоской волны с линейной поляризацией на границе раздела воздух-структура (параметры РК: внешний радиус — $R_h = 1,5$ мкм, внутренний радиус — $r_h = 0,75$ мкм, общая протяженность в вертикальном направлении — $L = 3$ мкм) при разных значениях длины волны. Стрелка указывает направление поляризации. Цветовая шкала выражена в относительных единицах амплитуды исходной падающей волны [103].

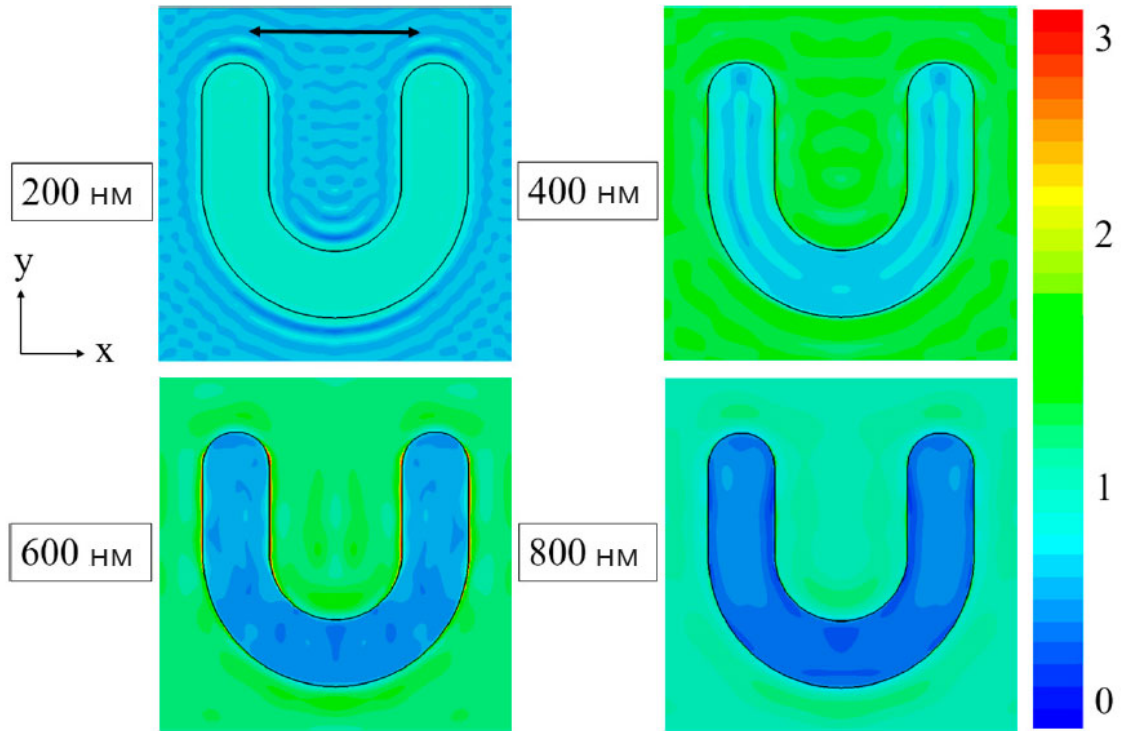


Рис. 4.20. Случай горизонтального направления поляризации [103].

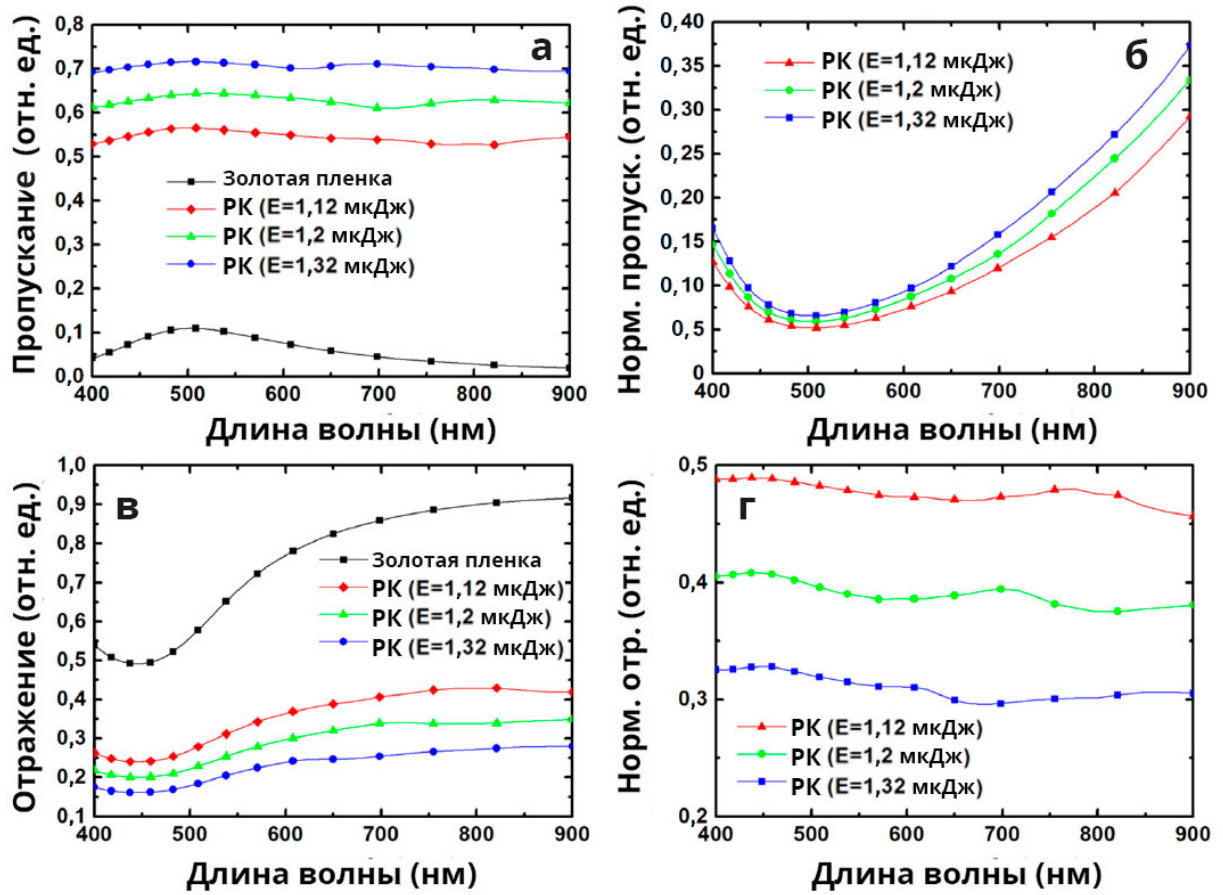


Рис. 4.21. (а) Рассчитанные спектры пропускания золотой пленки и структур РК. (б) Рассчитанные спектры пропускания структур РК, нормированные на спектр пропускания золотой пленки. (в) Рассчитанные спектры отражения золотой пленки и структур РК. (г) Рассчитанные спектры отражения структур РК, нормированные на спектр отражения золотой пленки. Геометрические параметры РК: 1 — $R_h = 1,7$ мкм, $r_h = 0,55$ мкм; 2 — $R_h = 1,6$ мкм, $r_h = 0,65$ мкм; 3 — $R_h = 1,5$ мкм, $r_h = 0,75$ мкм [103].

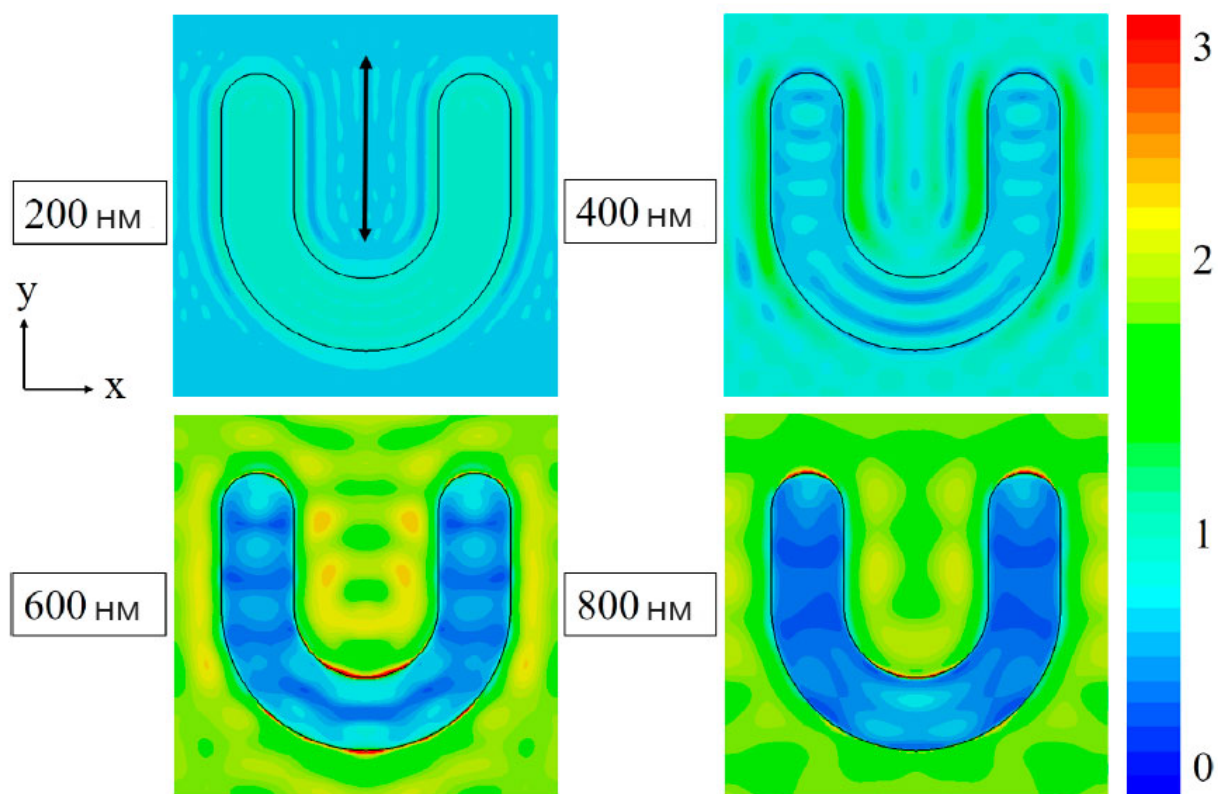


Рис. 4.22. Рассчитанное пространственное распределение амплитуды электрического поля $|E|$ для плоской волны с линейной поляризацией на границе раздела воздух-структура при разных значениях длины волны (для случая золотого зеркала с промежуточным слоем кварца толщиной 20 нм). Стрелка указывает направление поляризации. Цветовая шкала выражена в относительных единицах амплитуды исходной падающей волны [103].

4.3 Наношпы на поверхности тонких пленок золота, изготовленные с помощью откольной абляции

Одним из методов, широко используемых для детектирования различных аналитов является ПУФ спектроскопия, которая позволяет детектировать одиночные молекулы и биообъекты. Высокая эффективность ПУФ спектроскопии зависит от электромагнитного и химического вкладов в усиление фотолюминесценции. Усиление электромагнитного поля происходит благодаря ЛППР, в то время как химическое усиление возникает из-за переноса заряда между молекулой аналита и наноструктурой. Благодаря локальному усилению исходного электромагнитного поля, в качестве наноструктур в спектроскопии могут использоваться наношпы из плазмонных металлов. Высокоэффективные сенсоры требуются для детектирования следов вредных веществ и биообъектов, включая патогенные микроорганизмы, а также для фундаментальных исследований структуры клеток. Плазмонные структуры могут испускать сильную флуоресценцию благодаря двухфотонному поглощению [104].

Формирование наношпов на поверхности металла (как объемного, так и в виде напыленной пленки) было смоделировано в ряде работ [105–107]. Подобные наношпы возникают в результате обрушения нанопены во время откольной абляции под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Так как способ изготовления сенсоров должен быть высокоэффективным и обладать низкой стоимостью, лазерная абляция мишеней с использованием высокоскоростных гальванометрических сканаторов является одной из наиболее подходящих методик [108]. Тип поляризации лазерного излучения оказывает значительное влияние на формируемые нано- и микроструктуры, а также на эффективность их возбуждения во время ПУФ, как было показано в разделе 4.1.

Далее будут представлены результаты исследования влияния типа поляризации фемтосекундного лазерного излучения на интенсивность фотолюминесценции красного флуоресцентного красителя пропидий йодид, который позволяет обнаружить бактерии с поврежденной мембраной. В качестве анализируемых бактерий использовался штамм золотистого стафилококка (*S. aureus*). Обычно сенсоры используются для детектирования флуоресцентных красителей [109] и вредных химических соединений [110], в то время как детектирование бактерий ограничено использованием серебряных наночастиц [111], микрополостей в кремнии [112] или углеродных квантовых точек [113]. Поэтому представляет интерес использование золотых наношпов для сочетания бактерицидного эффекта с детектированием мертвых бактерий.

Золотые пленки толщиной ≈ 500 нм были изготовлены методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на стеклянные подложки. Наношипы на пленках золота были созданы с помощью волоконного лазера Satsuma. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность пленки с помощью F-theta объектива и используя гальванометрический сканатор были сделаны массивы микрократеров. При этом использовались следующие параметры: длина волны излучения 1030 нм, энергия лазерных импульсов 3 мкДж, длительность импульсов 300 фс, частота повторения импульсов 2 кГц, скорость позиционирования 30 мм/с и плотность заполнения 75 линий/мм. Данные параметры оптимальны для формирования равноудаленных кратеров, не перекрывающих друг друга (Рис. 4.23). Характеризация поверхности пленок была выполнена с помощью СЭМ. Для анализа биопленок, все образцы были покрыты пленкой золота толщиной 15 нм, чтобы избежать накопление заряда на образце.

Антибактериальные свойства золотых наношипов были испытаны на штамме золотистого стафилококка (*S. aureus*). Культура была выращена в питательной среде в течение 18 часов и затем разбавлена бульоном в соотношении 1:100. После этого все образцы были погружены в чашки Петри, заполнены 2 мл культуры и затем оставлены на 18 часов при температуре 37°C. Биопленки также были выращены на неструктурированных участках золотых пленок для сравнения. Для детектирования живых и мертвых бактерий был использован набор красителей. Флуоресцентные красители SYTO 9 (3 мкл) и пропидий йодид (3 мкл) были разбавлены в 1 мл дистиллированной воды и использованы для окрашивания живых и поврежденных бактерий, при этом пропидий йодид (красный флуоресцентный краситель) использовался для визуализации бактерий с поврежденной мембраной, а SYTO 9 (зеленый флуоресцентный краситель) — для визуализации живых бактерий. Золотая пленка с неструктурированными участками и наношипами окрашивалась флуоресцентными красителями в течение 30 мин в темноте и затем промывалась дистиллированной водой. Живые и мертвые бактерии наблюдались с помощью флуоресцентного микроскопа.

Фотолюминесценция пропидия йодида происходит на длине волны ≈ 620 нм, при этом возбуждение происходит на длине волны ≈ 500 нм, поэтому для тестирования золотых наношипов использовалось лазерное излучения на длине волны 515 нм. Лазерные импульсы с длительностью 300 фс, низкой энергией ≈ 10 нДж и частотой повторения импульсов 10 кГц проходили в верхний канал освещения микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К через 50%-ный делитель пучка и затем фокусировались на структурированную пленку в воздухе через объектив микроскопа с $NA = 0,65$ (Рис. 4.24) в пятна диаметром 25 мкм. Преобразование начального гауссова пучка излучения с линейной поляризацией в пучки Лагерра-Гаусса с азимутальной или радиальной поляризациями осуществлялось с помощью волновой S-пластинки. Круговая

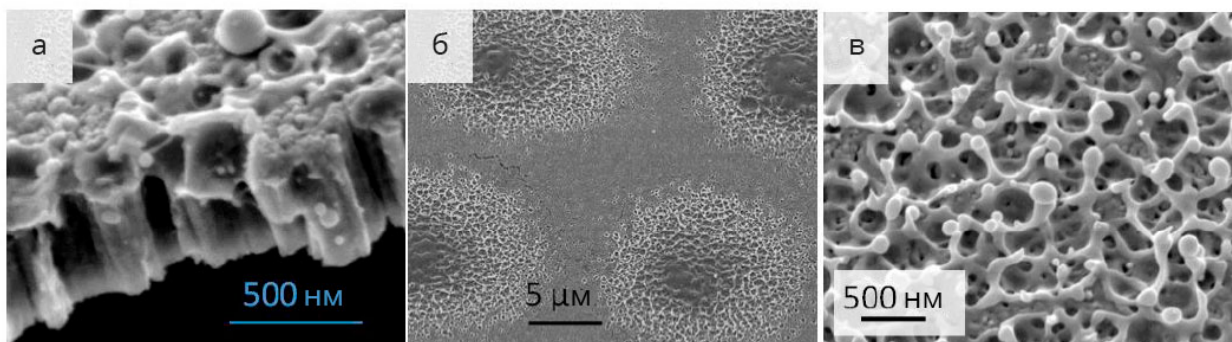


Рис. 4.23. Изображения структурированной пленки золота, полученные с помощью СЭМ: (а) вид сбоку, (б) и (в) вид сверху при различном увеличении [114].

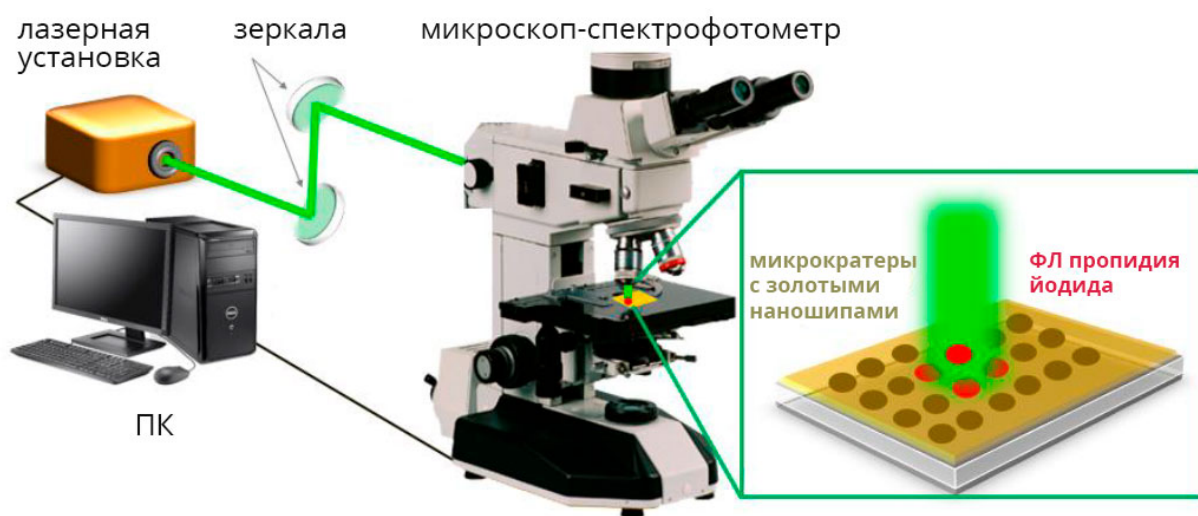


Рис. 4.24. Схема измерения фотолуминесценции пропидия йодида на золотых наносипах [114].

поляризация достигалась использованием пластинок $\lambda/4$. Спектры ФЛ пропидия йодида, показывающие мертвых бактерий, были получены для различных поляризаций лазерного излучения. Фотографии поверхности, на которую падал лазерный пучок с длиной волны 515 нм, были получены с помощью ПЗС (прибор с зарядовой связью) камеры для изображения флуоресценции пропидия йодида. Итоговый сигнал был получен с площади в один микрократер.

Для описания распределения электрического поля вокруг золотых наношипов было сделано численное моделирование с использованием программного пакета Lumerical FDTD Solutions. В модели в качестве источника излучения использовались либо гауссов пучок с линейной поляризацией, либо лазерный пучок Лагерра-Гаусса с азимутальной или радиальной поляризациями. Данные пучки падали по нормали на массив золотых наношипов расположенных на полубесконечной пленке из золота, при этом область над пленкой имела свойства воздуха. Высота наношипов — 250 нм, радиус основания — 35 нм, радиус замерзшей капли на вершине — 50 нм, период наношипов — 300 нм и длина стороны подложки — 900 нм. В качестве граничных условий использовался PML (Perfectly matched layer). Вид трехмерной модели образца представлен на Рис. 4.25.

Фотографии, полученные с флуоресцентного микроскопа, показаны на Рис. 4.26. Области, окрашенные красным, указывают на смерть бактерий золотистого стафилококка на структурированной пленке с наношипами. Снимки с СЭМ показывают меньшую популяцию бактерий на поверхности структурированной золотой пленки (Рис. 4.27), также видны мертвые бактерии с разорванной деформированной мембраной. Золотые наношипы состоят из основания высотой 200-300 нм с замерзшей каплей диаметром 100-200 нм на вершине (Рис. 4.23в). Подобный рельеф соответствует морфологии, наблюдаемой после откольной абляции [105].

Спектры ФЛ мертвых бактерий золотистого стафилококка с возбуждением золотых наношипов линейной, радиальной, азимутальной и круговой поляризациями показаны на Рис. 4.28. Водный раствор пропидия йодида обладает максимумом возбуждения при длине волны ≈ 490 нм, а максимум излучения расположен на 640 нм. Когда краситель связывается с ДНК, его максимум возбуждения смещается в красную область, а максимум излучения смещается в синюю область на ~ 15 нм, поэтому итоговые максимумы возбуждения и излучения располагаются на ≈ 535 нм и ≈ 620 нм соответственно [115]. Клеточная мембрана практически непроницаема для красителя, поэтому он чрезвычайно плохо окрашивает живые клетки. Если же мембрана повреждена, краситель проникает в клетку и связывается с ДНК.

Сигнал максимальной интенсивности был получен при использовании излучения радиальной поляризации. Красные участки на микрофотографиях (Рис. 4.29 верхний ряд)

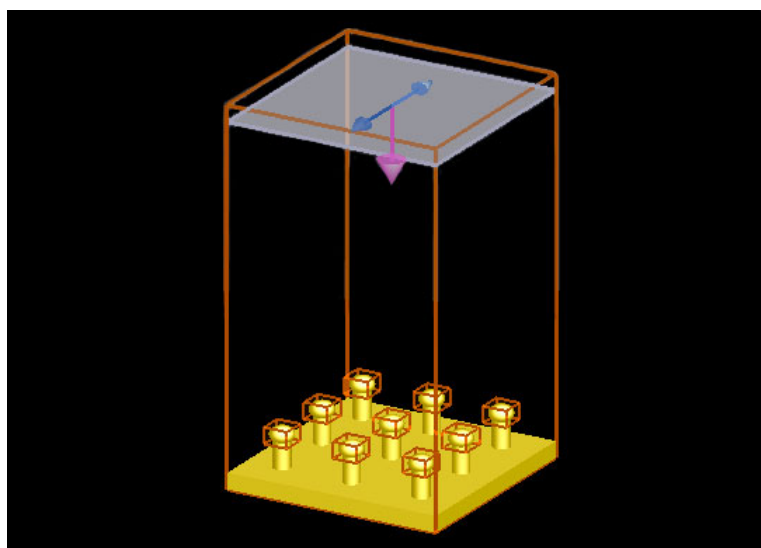


Рис. 4.25. Трехмерная модель образца. Фиолетовая стрелка указывает направление распространения лазерного пучка, синяя стрелка указывает направление поляризации (показан случай гауссова пучка).

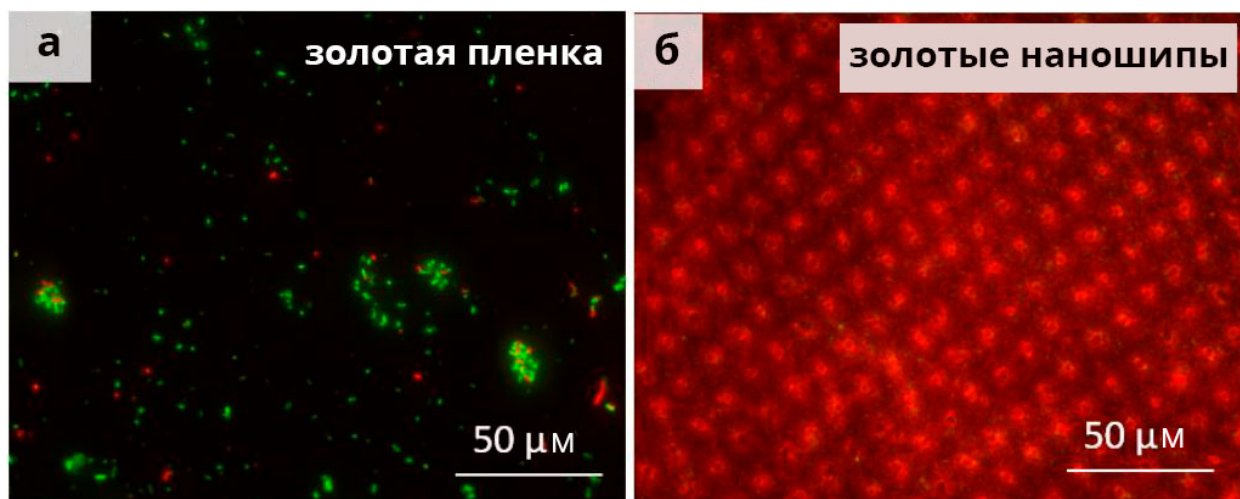


Рис. 4.26. Фотографии с флуоресцентного микроскопа на которых видны живые (зеленый цвет) и мертвые (красный цвет) бактерии золотистого стафилококка на (а) неструктурированной золотой пленке и (б) золотой пленке с наношипами [114].

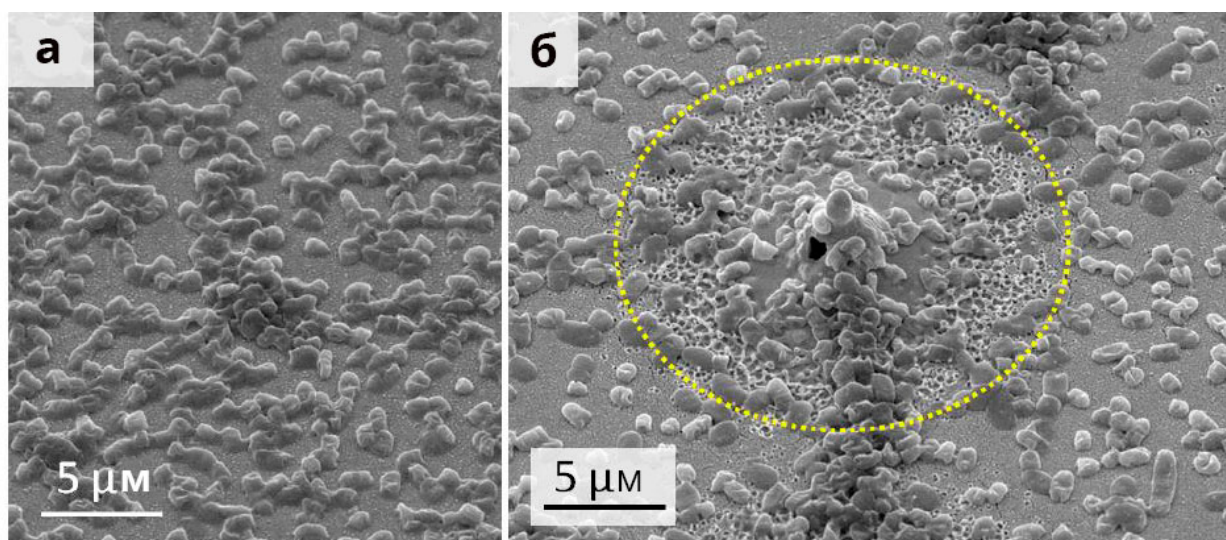


Рис. 4.27. Изображения бактерий золотистого стафилококка на (а) неструктурированной золотой пленке и (б) золотой пленке с наношипами, полученные с помощью СЭМ [114].

соответствуют микрократерам на поверхности золотой пленки, заполненным наношипами. Зеленые участки вокруг них соответствуют возбуждающему лазерному излучению. Численно рассчитанное распределение электрического поля вокруг наношипов показано на Рис. 4.29, нижний ряд. Наблюдаемая на снимках СЭМ морфология была аппроксимирована в виде комбинации наностержня и сферы на его вершине (Рис. 4.23в). Максимальное значение амплитуды электрического поля расположено вокруг вершины каждого наностержня для пучков с линейной и азимутальной поляризациями. Напротив, в случае радиальной поляризации только центральный наношип массива демонстрирует усиление ближнего электрического поля. Кроме того, в этом случае максимум амплитуды расположен ближе к основанию наностержня.

Расчет максимального значения $|E|^2$ при различных значениях длины волны лазерного излучения показал наибольшее усиление ближнего поля в случае радиальной поляризации при длине волны 625 нм (Рис. 4.30). Результаты численного моделирования качественно соответствуют результатам эксперимента (Рис. 4.31). Тем не менее, в реальном случае при фокусировке с высоким значением числовой апертуры радиально поляризованный световой пучок обладает довольно сильной продольной компонентой [101,116], приводя к увеличению конечного выхода ФЛ [102].

Формирование наношипов происходит из-за перераспределения материала во время откольной абляции. Энергия используемого лазерного пучка достигает значений ≈ 3 мкДж, с соответствующим значением плотности энергии $\approx 1,5$ Дж/см², что превосходит порог откольной абляции золота в воздухе [117]. Люминесцентный краситель пропидий йодид проникает в поврежденные мембраны клеток, таким образом выявляя мертвые бактерии, в то время как

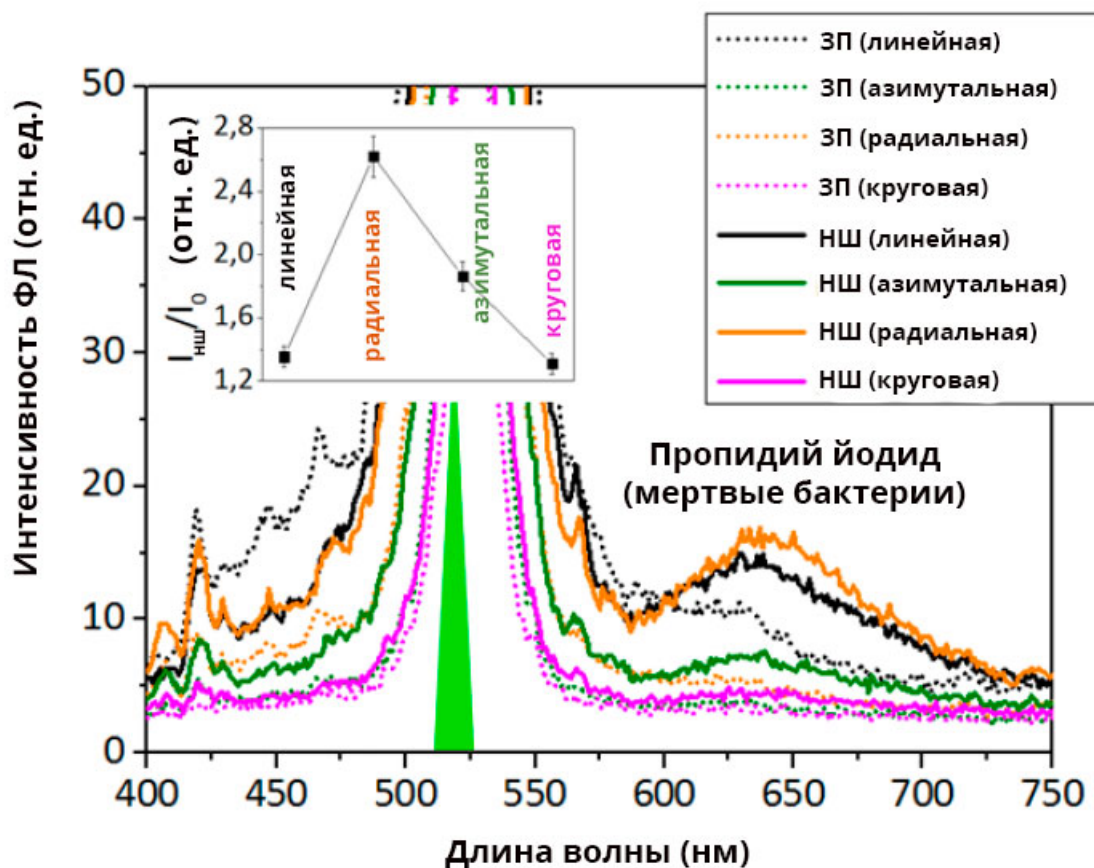


Рис. 4.28. Спектры фотолуминесценции флуоресцентного красителя пропидий йодид, показывающей мертвые бактерии (широкий пик на 620 нм) на поверхности неструктурированной золотой пленки (ЗП) и наношипов (НШ). Вставка: нормированная интенсивность пика пропидия йодида при линейной, радиальной, азимутальной и круговой поляризациях лазерного излучения [114].

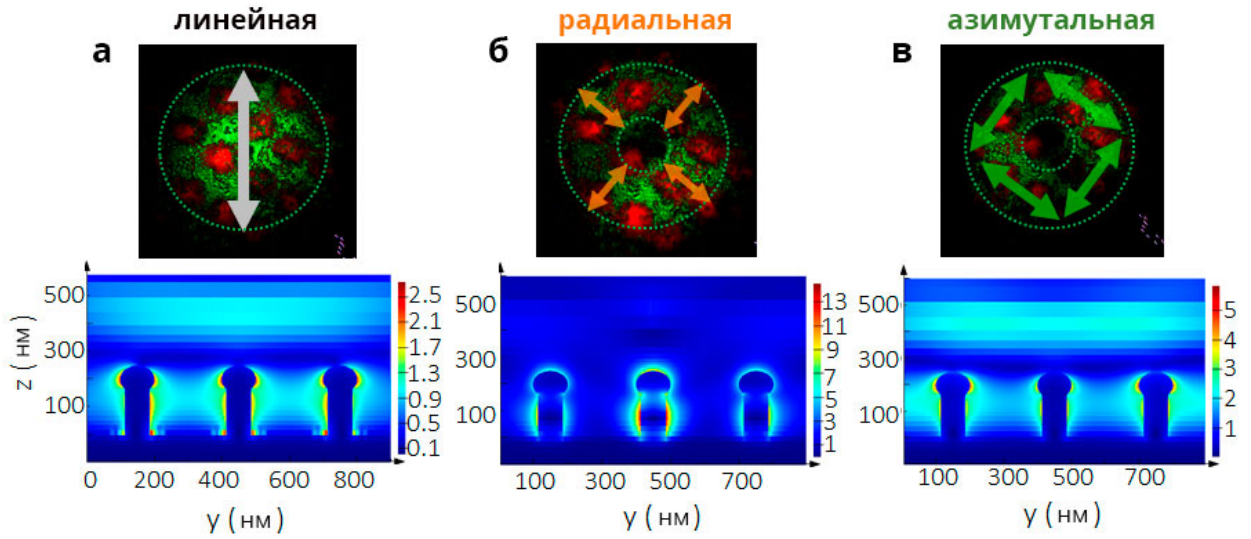


Рис. 4.29. Верхний ряд: микрофотографии структурированной золотой пленки. Нижний ряд: численное моделирование пространственного распределения амплитуды электрического поля для лазерного излучения с длиной волны 600 нм при линейной (а), радиальной (б) и азимутальной (в) поляризациях. Цветовая шкала в относительных единицах $|E|/|E_0|$ [114].

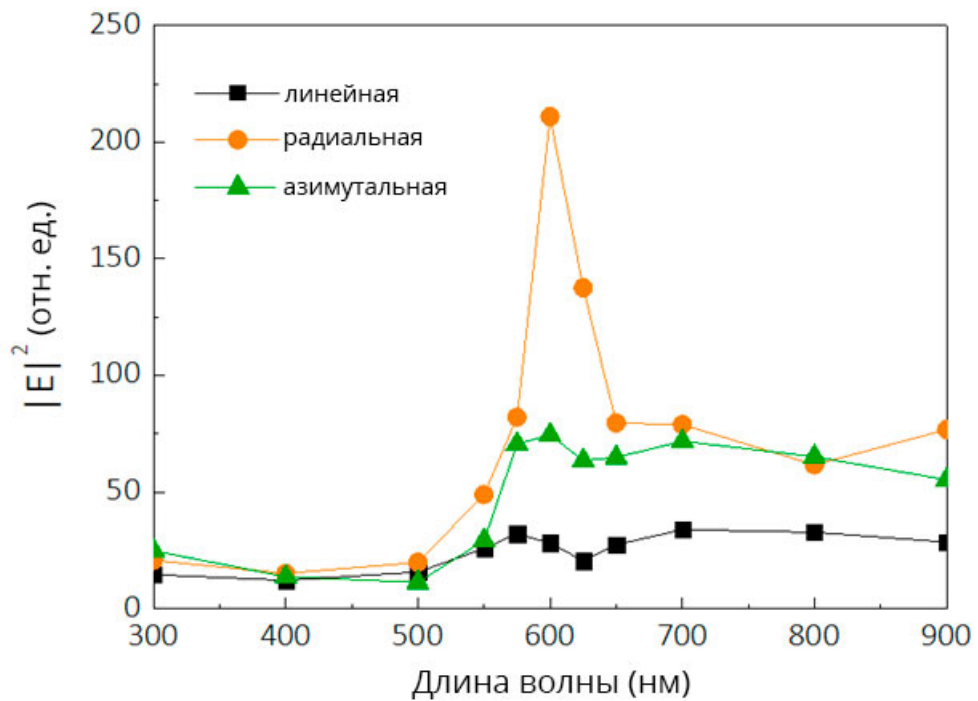


Рис. 4.30. Рассчитанные максимальные значения $|E|^2$ при различных поляризациях в зависимости от длины волны [114].

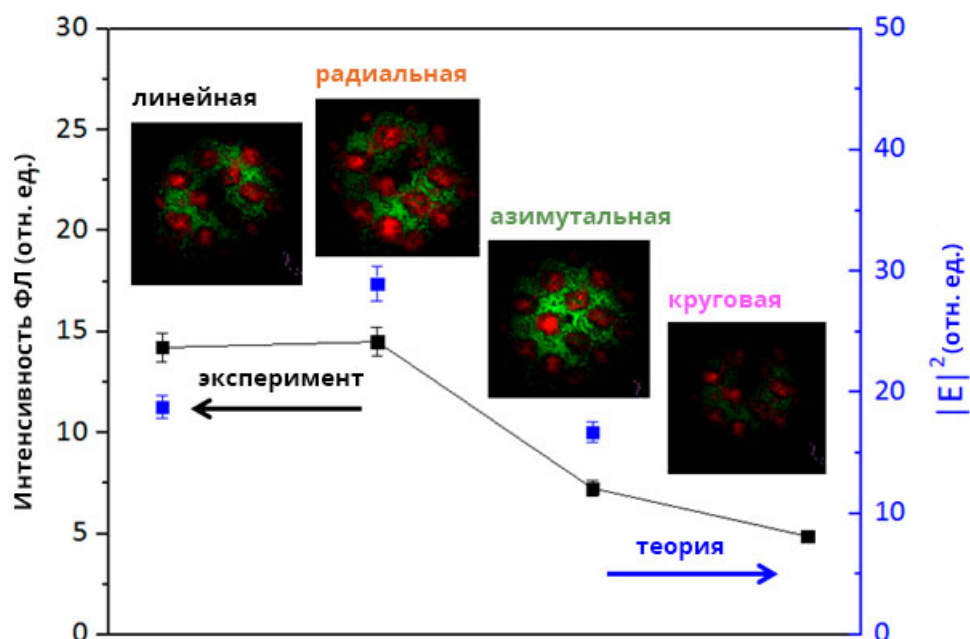


Рис. 4.31. Интенсивность флуоресценции на длине волны 625 нм при различных поляризациях лазерного излучения (левая ось) и соответствующие рассчитанные значения $|E|^2$ на длине волны 515 нм [114].

SYTO9 выявляет живые микроорганизмы (Рис. 4.26, 4.29). Поэтому с помощью анализа фотографий флуоресцентного микроскопа можно определить антибактериальную эффективность поверхности, измеряя величину красного и зеленого сигналов на полученных микрофотографиях. Данные, полученные с помощью программного пакета Fiji представлены на Рис. 4.32. Как видно из полученных гистограмм, золотые наношпильки демонстрируют высокую антибактериальную эффективность против золотистого стафилококка, вызванную механическим разрывом мембраны бактерий на острых наношпильках. Средний размер бактерии равен 1 мкм, что соответствует площади с приблизительно 7-10 наношпильками, которые обеспечивают смерть клетки (Рис. 4.33).

При измерении флуоресценции, образцы возбуждались лазерным излучением на длине волны 515 нм. Спектры ФЛ, полученные с неструктурированных золотых пленок, демонстрируют низкую интенсивность люминесценции пропидия йодида при радиальной, азимутальной и круговой поляризациях (Рис. 4.28, 4.34). Наношпильки увеличивают интенсивность ФЛ в 2 раза для данных поляризаций (в 3 раза для радиальной поляризации) (Рис. 4.34). Лазерный пучок был сфокусирован на один кратер, заполненный наношпильками, поэтому лазерное излучение взаимодействовало только со структурированной поверхностью. Ранее было показано, что даже на неструктурированной золотой пленке возбуждение аналита максимально при использовании

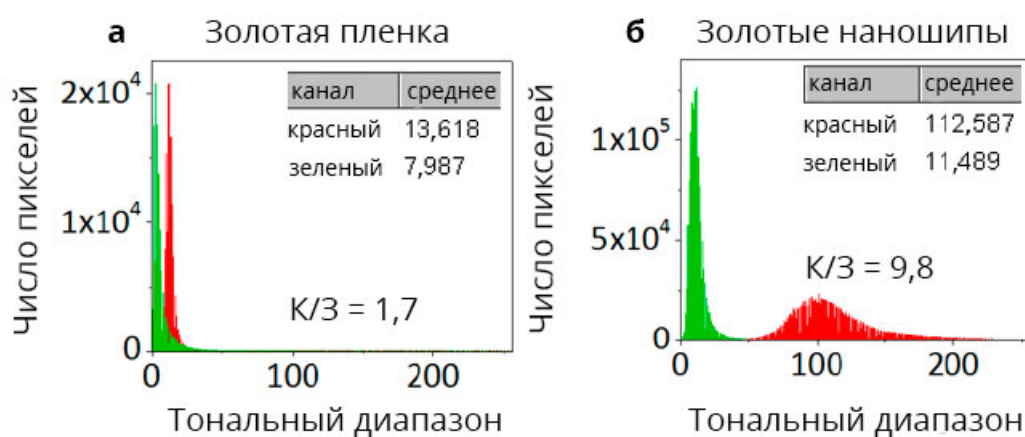


Рис. 4.32. (а), (б) — цветные гистограммы, полученные обработкой микрофотографий на Рис. 4.26; (в) — соотношение красного цвета к зеленому ($K/3$) на фотографиях с золотой пленкой и золотыми наношпипами [114].

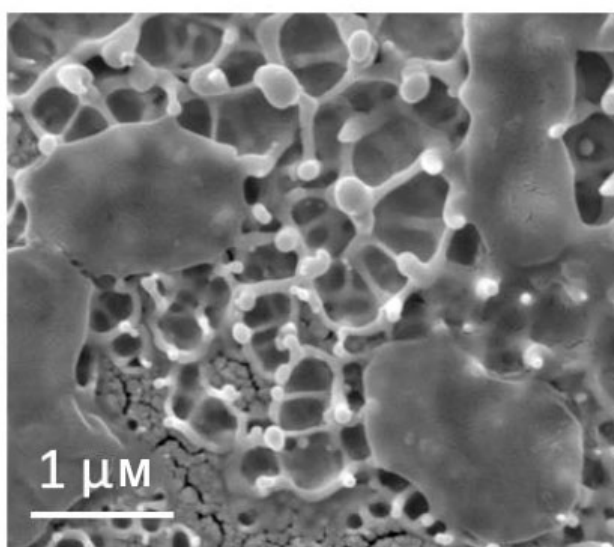


Рис. 4.33. Изображения поврежденных клеток *S. aureus* на поверхности из золотых наношпипов, полученные с помощью СЭМ [114].

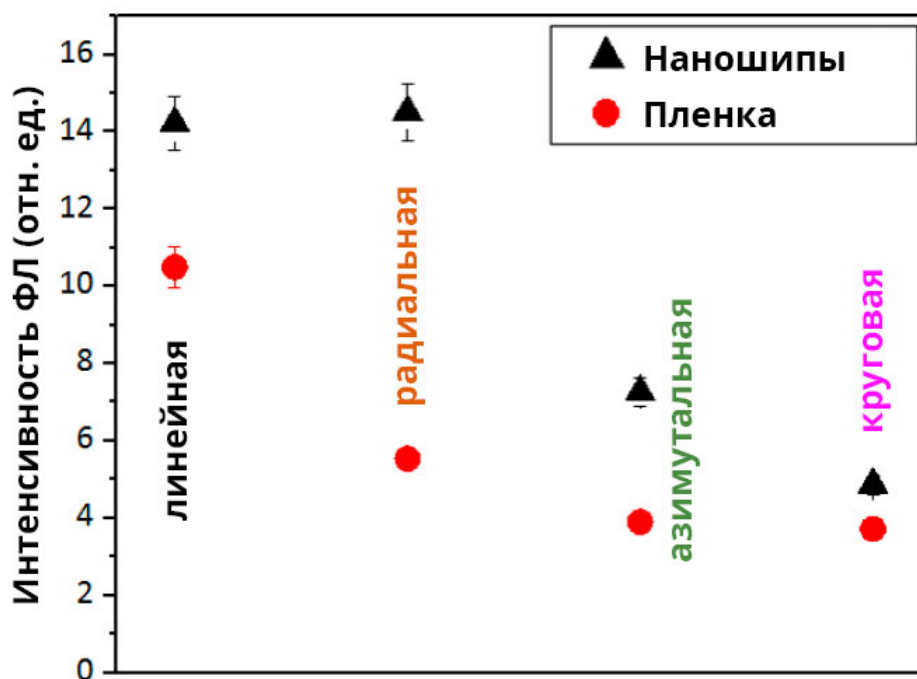


Рис. 4.34. Интенсивность ФЛ, измеренная на 625 нм в случае неструктурированной золотой пленки (красные круги) и в случае золотых наношпилей (черные треугольники) для линейной, радиальной, азимутальной и круговой поляризаций [114].

радиальной поляризации [102]. Это было объяснено возбуждением плазмонов в нанокристаллитах золота в плоскости пленки и в перпендикулярном направлении из-за возникновения продольной компоненты электрического поля при радиальной поляризации.

Выводы. В экспериментах с использованием лазерных импульсов на длине волны 1030 нм с длительностью 300 фс были изготовлены острые золотые наношпилы, которые затем применялись для детектирования живых и мертвых бактерий золотистого стафилококка. Золотые наношпилы испытывались в качестве возможного элемента антибактериальных поверхностей и плазмонных люминесцентных сенсоров. Фотолюминесцентный красный краситель, показывающий смерть клеток (пропидий йодид) возбуждался фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 515 нм с линейной (Гауссов пучок), радиальной, азимутальной и круговой (пучок Лагерра-Гаусса) поляризациями, которые возбуждали ЛППР наношпилей. Наибольшее увеличение сигнала (в 3 раза) было получено при радиальной поляризации и было объяснено возникновением продольной компоненты электрического поля во время взаимодействия лазерного излучения с наношпилем.

Глава 5. Нелинейные эффекты в плазмонных наноструктурах

5.1 Наностержни из золота, полученные методом магнетронного напыления

Ансамбли регулярно расположенных наноэлементов из благородных металлов, получивших название плазмонных олигомеров, представляют интерес для нелинейной плазмоники из-за наличия собственных частот, расположенных в оптическом диапазоне, и соответствующих плазмонных горячих точек с определенным пространственным расположением [41]. Подобные олигомеры с различной пространственной симметрией могут быть использованы для управления такими нелинейными эффектами как генерация второй гармоники [118,119], двух-фотонная люминесценция [120] и четырехволновое взаимодействие (ЧВВ) [121,122].

Одним из возможных методов характеристики внутренней структуры плазмонных пленок является макромасштабная оптическая спектроскопия. С ее помощью можно обнаружить особенности внутреннего строения подобных пленок в виде повторяющихся микро- и наноструктур, которые могут проявиться в спектрах в виде резонансов, похожих по своей форме на резонанс Фано. Преимуществом такого метода является большая площадь поверхности, которая подвергается анализу, по сравнению с другими методами как, например, сканирующая электронная микроскопия. В спектрах обратного рассеяния толстой золотой пленки были обнаружены пики, указывающие на проявление нелинейных эффектов. Одним из основных процессов нелинейной оптики является ЧВВ, которое было продемонстрировано в различных плазмонных наноструктурах таких как наноантенны [123], наноструктурированные поверхности [124] и наномасштабное острие [125]. ЧВВ применяется для возбуждения поверхностных плазмонов [126], отрицательного преломления [127], темнопольной микроскопии [128] и задач сверхвысокого разрешения [129]. Одним из вариантов ЧВВ является частично вырожденное четырехволновое взаимодействие (ЧВЧВВ) (Рис. 5.1). Так же, как и при вынужденном комбинационном рассеянии, низко- и высокочастотные полосы называются Стоксовой и анти-Стоксовой компонентами соответственно.

В плазмонных наноструктурах локальное усиление электромагнитного поля посредством поверхностных плазмон-поляритонов и локализованных поверхностных плазмонов повышает эффективность нелинейных взаимодействий [130–132]. Подобное усиление поля особенно велико в полостях между близко расположенными плазмонными наночастицами [133]. Другие параметры, такие как форма и взаимное расположение частиц, также оказывают влияние [134,135].

В биосенсорике ЛППР применяется для определения сдвигов резонансов в спектрах экстинкции, вызванных расположенными в непосредственной близости от сенсора молекулами

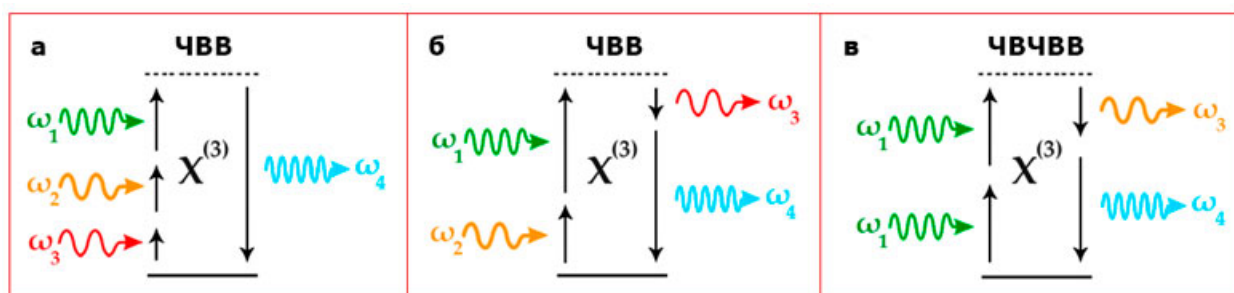


Рис. 5.1. Схемы нелинейных процессов: (а) и (б) четырехволновое взаимодействие (ЧВВ); (в) частично вырожденное четырехволновое взаимодействие (ЧВЧВВ) [139].

биоматериала [136–138]. Одним из перспективных типов сенсоров является сенсор на основе массива плазмонных элементов, который сочетает в себе высокую плотность горячих точек и высокий показатель воспроизводимости [140–142]. В хемосенсорике массивы плазмонных элементов также используются для сенсорики газов без использования меток [143–145]. В сенсорах, основанных на плазмонно-усиленной флуоресценции (ПУФ), красители ближнего ИК диапазона (700–900 нм) крайне важны для биосенсорики и биовизуализации, так как данный спектральный диапазон позволяет глубокое проникновение излучения в биологические жидкости и ткани. Эффективность ПУФ напрямую связана с увеличением величины электрического поля вблизи металлических структур. Поэтому необходима разработка оптимальных плазмонных наноструктур, позволяющих достичь максимальное увеличение интенсивности поля при возбуждении ЛППР.

В данном разделе обсуждаются самоорганизованные массивы наностержней в островковых золотых пленках, которые долгое время рассматривались как наиболее простой и широко доступный элемент хемо- и биосенсорики. Данные массивы наностержней проявляют нелинейные плазмонные взаимодействия. Внешне это выражается в спектрах обратного рассеяния в виде ярко выраженных дополнительных компонент, сильно зависящих от типа поляризации лазерного излучения накачки (линейной, радиальной, азимутальной или круговой). При этом внутри плазмонных структур могут присутствовать горячие точки, лежащие в ближнем ИК диапазоне, представляющие интерес в задачах биосенсорики.

Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 5.2. Использовался волоконный лазер Satsuma, генерирующий вторую гармонику на длине волны 515 нм, импульсы которого были направлены в верхний канал микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К и затем проходили через 50%-ный делитель пучка. После этого лазерный пучок фокусировался на поверхность золотой пленки в воздухе с помощью объектива микроскопа с числовой апертурой $NA=0,65$ (40×). Энергия импульсов была равна 10 нДж, длительность импульса — 300 фс, а частота

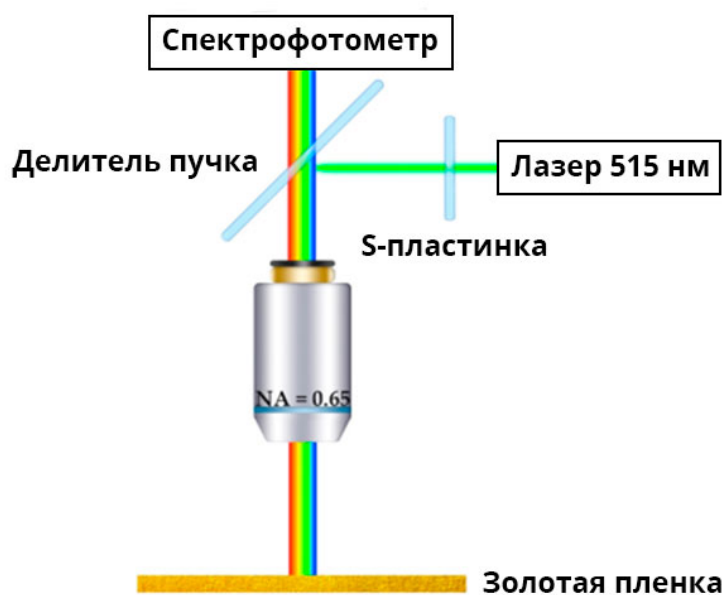


Рис. 5.2. Схема экспериментальной установки [139].

повторения импульсов — 10 кГц. Изначальный Гауссов пучок с линейной поляризацией преобразовывался в пучок Лагерра-Гаусса с азимутальной или радиальной поляризациями с помощью волновой S-пластинки. Круговая поляризация достигалась использованием пластинок $\lambda/4$.

Золотая пленка толщиной ≈ 500 нм была изготовлена на стеклянной подложке методом магнетронного напыления. Изображение золотой пленки (сбоку), полученное с помощью СЭМ, показано на Рис. 5.3. Внутренняя структура пленки может быть представлена в виде большого массива близко расположенных наностержней с высотой ≈ 450 нм и диаметром ≈ 75 нм. Изображение золотой пленки (сверху), полученное с помощью СЭМ, было обработано с помощью быстрого преобразования Фурье (Рис. 5.4). Амплитудная часть фурье-спектра показывает выраженное кольцо, что свидетельствует о наличии постоянного среднего расстояния между наностержнями, образующими пленку [70]. Радиус кольца связан со средним расстоянием между наностержнями, которое равно ≈ 100 нм.

Взаимодействие лазерного излучения с тримером наностержней было численно смоделировано используя программный пакет Lumerical FDTD Solutions. Пространственное распределение электрического поля внутри тримера золотых наностержней было рассчитано для различных значений длины волны. В качестве источника излучения использовалась плоская волна с линейной или круговой поляризациями и пучок Лагерра-Гаусса с азимутальной или радиальной поляризациями. Излучение распространялось вдоль наностержней, а поляризация была направлена поперек. В случае пучка Лагерра-Гаусса тример наностержней располагался в кольцеобразной области с максимальным значением амплитуды электрического поля, а не в

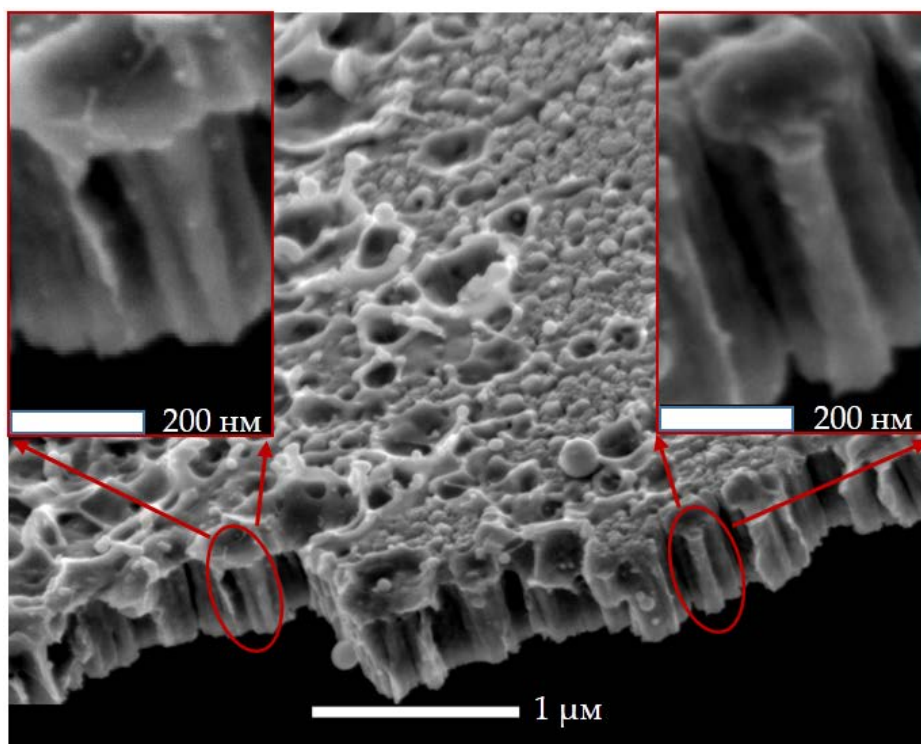


Рис. 5.3. Изображение золотой пленки (сбоку), полученное с помощью СЭМ. Элемент структуры, состоящий из наностержней, обведен красным [139].

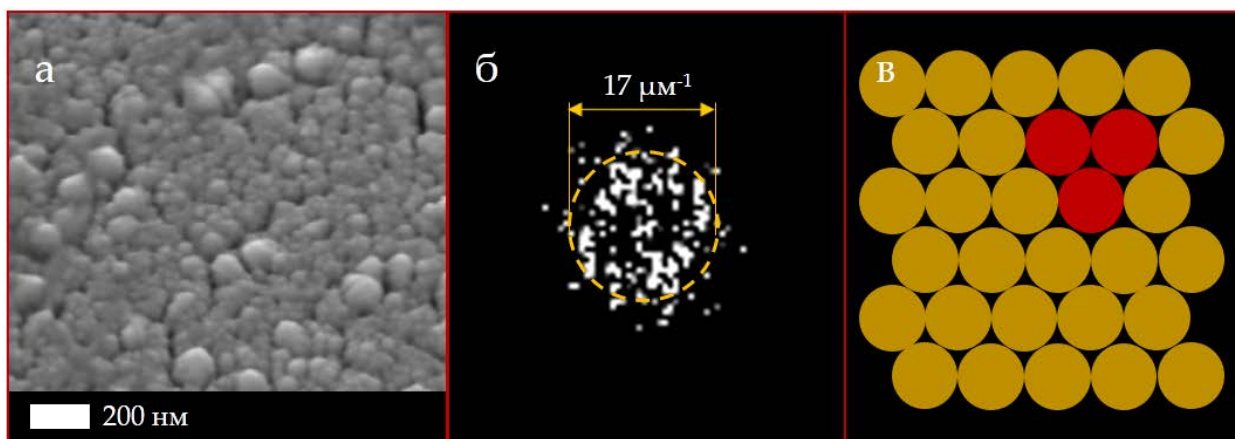


Рис. 5.4. (а) Изображение золотой пленки (сверху), полученное с помощью СЭМ. (б) Амплитудная часть фурье-спектра. Радиус кольца связан со средним расстоянием между элементами структуры. (в) Схематичная иллюстрация олигомерной структуры. Элементарный блок в виде тримера выделен красным [139].

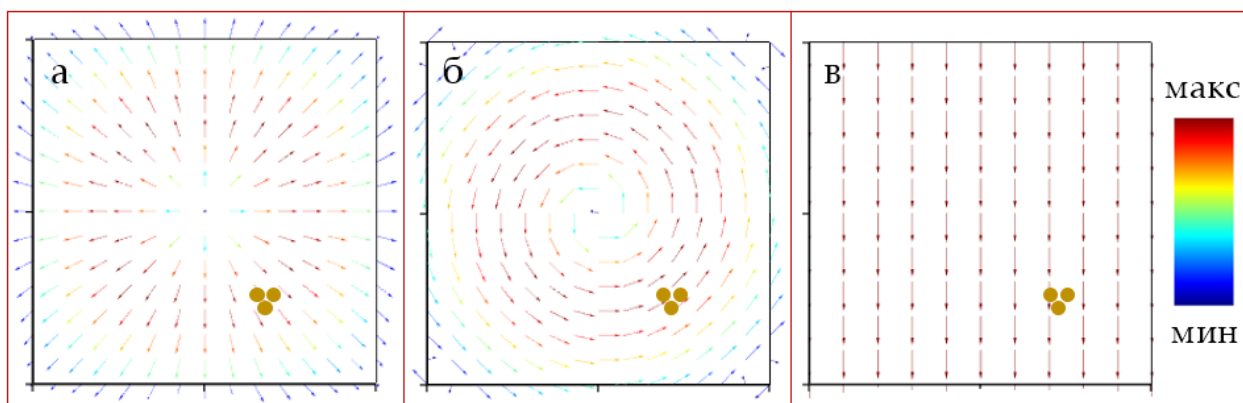


Рис. 5.5. Векторное представление электрического поля для случаев: (а) пучка Лагерра-Гаусса при радиальной поляризации, (б) пучка Лагерра-Гаусса при азимутальной поляризации и (в) плоской волны с линейной поляризацией. Расположение тримера наностержней показано тремя желтыми точками [139].

центре пучка (Рис. 5.5). Высота и диаметр наностержней были равны 450 и 75 нм. Расстояние между центрами наностержней равнялось 80 нм, а среда вокруг тримера обладала свойствами воздуха. Размеры моделируемой области равнялись $2 \times 2 \times 1,5$ $\mu\text{м}$, а в качестве граничных условий использовался PML (Perfectly matched layer).

Экспериментальные спектры обратного рассеяния золотой пленки показаны на Рис. 5.6. Кроме центрального пика, расположенного на длине волны 525 нм из-за сдвига от длины волны накачки 515 нм в красную область к поперечному ЛППР наностержней пленки, видны два маленьких боковых пика на длинах волн 420 и 660 нм. Эти пики соответствуют анти-Стоксовой и Стоксовой компонентам. Данные длины волн соответствуют энергиям фотонов равным 2,95 и 1,88 эВ, которые отличаются от энергии длины волны лазера накачки 515 нм (2,41 эВ) на одинаковую величину равную 0,53-0,54 эВ.

Электрическое поле, взаимодействуя с индивидуальными наностержнями, может возбудить коллективные моды в олигомерах, обладающих симметрией, которые являются элементами внутренней структуры золотой пленки. Признаком подобной гибридизации плазмонов, наблюдаемым в эксперименте, является форма бокового пика, похожая на форму резонанса Фано, а именно провал на длине волны 650 нм. Подобный резонанс происходит в олигомерах в результате деструктивной интерференции локализованной неизлучающей моды и коллективной широкой излучающей моды [40]. Кроме того, при сравнении спектров обратного рассеяния для каждой поляризации, боковые пики более ярко выражены в случае радиальной и азимутальной поляризаций, которые более эффективно взаимодействуют с индивидуальными наностержнями (при радиальной поляризации и высоком значении числовой апертуры возникает

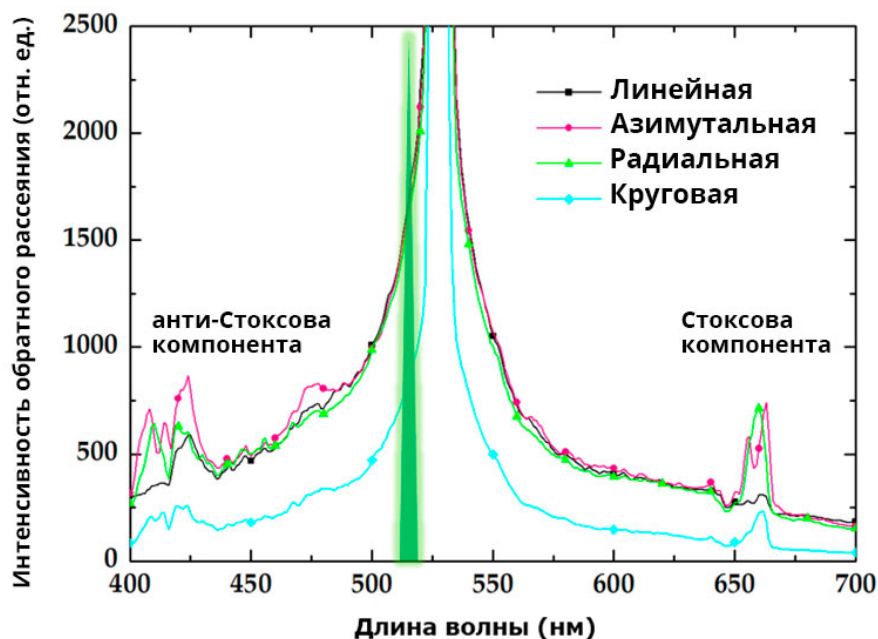


Рис. 5.6. Экспериментальные спектры обратного рассеяния золотой пленки при излучении лазера на длине волны 515 нм и длительности импульса 300 фс для различных типов поляризации [139]. продольная компонента электрического поля [101,102]) и с олигомерами наностержней (радиальная и азимутальная поляризации). Подобные различия в спектрах в зависимости от типа поляризации могут быть объяснены различными коллективными плазмонными модами, которые возникают во внутренней структуре золотой пленки (Рис. 5.7).

В количественном отношении, значение интенсивности обратного рассеяния в центральном пике близко к насыщению и равняется $I_{\text{возб}} = 20 \times 10^3$ отн. ед. (не показано на Рис. 5.6), а величина боковых пиков в случае радиальной и азимутальной поляризаций равна $I_{\text{компонент}} \approx 300 - 400$ отн. ед. Следовательно, эффективность конверсии может быть определена следующим образом:

$$\eta = I_{\text{компонент}} / I_{\text{возб}}. \quad (5.1)$$

В нашем случае она примерно равна 10^{-2} (~1%). Для сравнения, эффективность ЧВВ в других наномасштабных системах достигает $\sim 10^{-5}$ для золотого острия [125,146] или нанодиска из германия [147] и 10^{-4} для метаповерхности, состоящей из серебряных нанопластинок и наночастиц из алмаза [148].

Так как амплитудная часть фурье-спектра (Рис. 5.4б) демонстрирует изотропное расположение золотых наностержней с гексагональной симметрией (плотная упаковка), тример является элементарным блоком структуры. Максимальные значения квадрата амплитуды электрического поля $|E|^2$, рассчитанные внутри тримера наностержней и экспериментальные

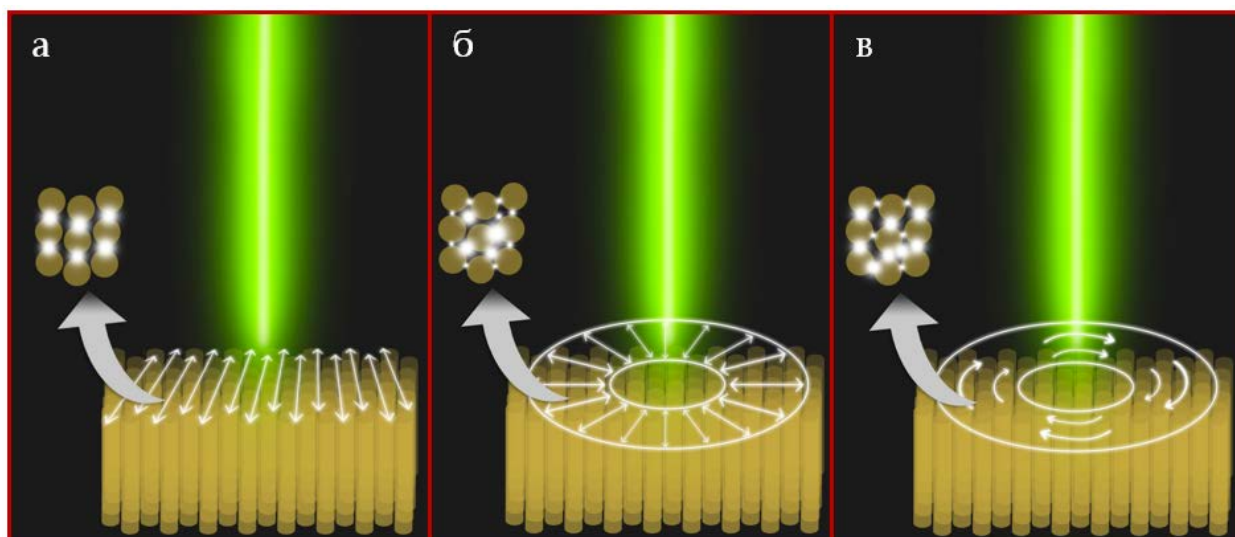


Рис. 5.7. Схематичная иллюстрация различных коллективных плазмонных мод, возбуждаемых в массиве золотых наностержней, в зависимости от типа поляризации: (а) линейная; (б) радиальная; (в) азимутальная. Электрическое поле локализовано в полостях между золотыми наностержнями. Расположение горячих точек зависит от пространственного расположения олигомера по отношению к центру лазерного пучка в случае радиальной или азимутальной поляризаций [139].

значения интенсивности обратного рассеяния Стоксовой компоненты в зависимости от значения длины волны показаны на Рис. 5.8. Рассчитанная величина $|E|^2$ демонстрирует максимум, расположенный между 2000 и 2200 нм (0,56-0,62 эВ), который соответствует коллективной плазмонной моде в тримере, ответственной за Стоксову и анти-Стоксову компоненты. Пространственное распределение нормированной амплитуды электрического поля показано на Рис. 5.9.

Интерпретация экспериментальных результатов основана на аналогии с широко известным процессом комбинационного рассеяния. В данном случае нормально падающее лазерное излучение эффективно преобразуется в поперечные локализованные плазмоны каждого золотого наностержня. Возникающее в результате локализованное сильное электрическое поле вызывает коллективные моды ансамбля наностержней. Плазмонная мода, расположенная в ближнем ИК диапазоне, которая была обнаружена с помощью численного моделирования, по всей видимости ответственна за наблюдаемые дополнительные Стоксову и анти-Стоксову компоненты. Данное взаимодействие фотонов падающего излучения с коллективной плазмонной модой может быть охарактеризовано как комбинационное рассеяние на плазмонной моде, расположенной в ближнем ИК диапазоне. Так как изображения с СЭМ являются единственным источником информации геометрических параметров наностержней, их размеры были оценены лишь

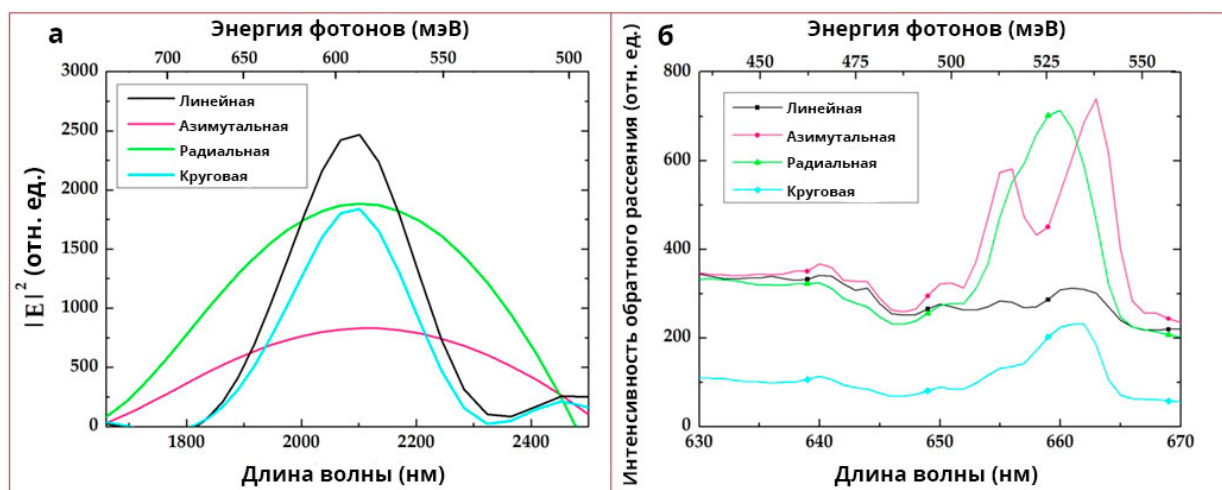


Рис. 5.8. (а) Максимальные значения квадрата амплитуды электрического поля $|E|^2$, рассчитанные внутри тримера наностержней, в зависимости от длины волны (нижняя ось x) и энергии фотонов (верхняя ось x). (б) Экспериментальные значения интенсивности обратного рассеяния Стоксовой компоненты. Верхняя ось x показывает разницу в энергии фотонов по сравнению с лазерным пучком (515 нм) [139].

приблизительно. Это приводит к неидеальному соответствию результатов эксперимента и численного моделирования.

Выводы. В экспериментальном спектре обратного рассеивания золотой пленки толщиной 500 нм, представляющей собой самоорганизованный массив наностержней, при использовании лазерного излучения на длине волны 515 нм с длительностью 300 фс различных типов поляризации (линейная, радиальная, азимутальная, круговая) были обнаружены интенсивные боковые пики в видимом диапазоне. Данные дополнительные компоненты были объяснены взаимодействием лазерного излучения с коллективной модой тримера наностержней, который принимался за элементарный блок структуры, расположенной в ближнем ИК диапазоне. Соответствующая эффективность конверсии была оценена как 10^{-2} . Несмотря на то, что данный эффект проявился в видимом диапазоне, внутри олигомера располагаются горячие точки коллективной моды, которые перспективны для сенсоров, работающих в ближнем ИК диапазоне. Кроме того, настройка электромагнитного отклика с помощью изменения масштабов наностержней и параметров их упаковки расширит возможности применения подобной структуры в задачах хемо- и биосенсорики.

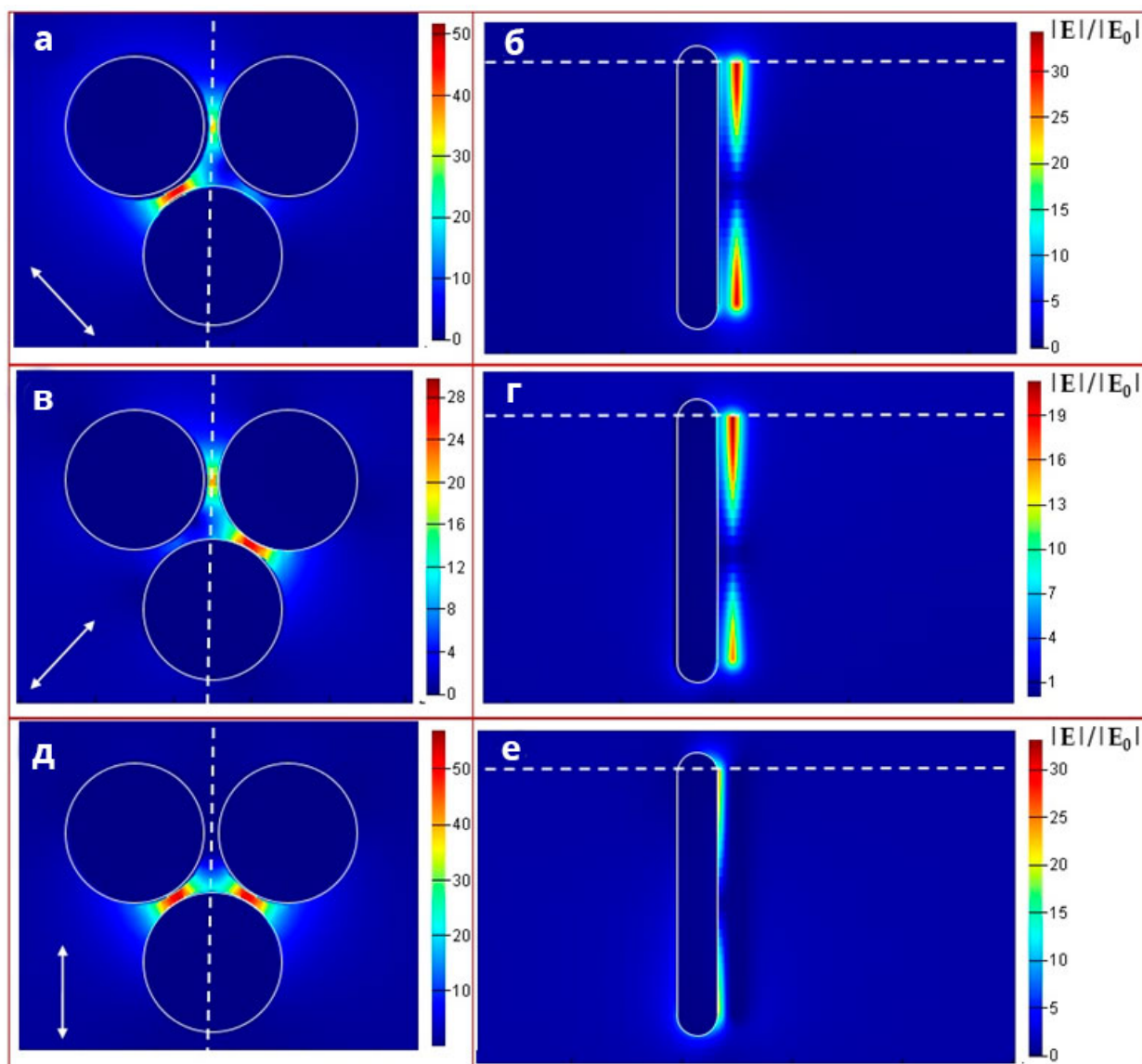


Рис. 5.9. Пространственное распределение амплитуды электрического поля для радиальной (а, б), азимутальной (в, г) и линейной (д, е) поляризации при $\lambda=2100$ нм внутри тримера наностержней. (а, в, д) Вид сверху. Показана плоскость сечения, соответствующая белой штриховой линии в (б, г, е). Белая стрелка указывает локальное направление поляризации пучка Лагерра-Гаусса. (б, г, е) Вид сбоку. Показана плоскость сечения, соответствующая белой штриховой линии в (а, в, д). В полости между двумя наностержнями видна локализация электрического поля. Цветовая шкала дана в относительных единицах как отношение нормированной амплитуды поля $|E|$ к нормированной амплитуде исходной падающей волны $|E_0|$ [139].

Заключение

Основные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1) Путем облучения тонкой (~50 нм) пленки сплава золота и палладия (атомное соотношение элементов — 2:1) на подложке силикатного стекла лазерным излучением с длиной волны 1064 нм и длительностью 120 нс, фокусируемым F-theta объективом с фокусным расстоянием 63 мм, для различных геометрий сканирования и интенсивностей лазерного излучения в режиме распада без смачивания на площади 10 мм² сформированы массивы сплавных плазмонных наночастиц размером до 400 нм. В спектре пропускания видимого диапазона макромасштабного участка получившихся массивов обнаружены спектральные особенности в виде резонансов Фано, которые предложены в качестве возможного способа описания макромасштабных массивов частиц.

2) Измерен выход фотолюминесценции красителя родамин 6Ж, нанесенного на золотую микроструктуру «частица в ямке» в тонкой (~50 нм) золотой пленке, в зависимости от типа поляризации пространственно- и спектрально-согласованного возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 515 нм, сфокусированного объективом с числовой апертурой NA=0,65. Показано, что при данной симметрии структуры использование радиальной поляризации повышает выход фотолюминесценции в 2 и 11 раз по сравнению соответственно с азимутальной и линейной поляризациями. Согласно данным литературы и результатам численного моделирования, это обусловлено частичным преобразованием поперечного электрического поля падающего излучения в продольную компоненту, эффективно возбуждающую локализованные плазмоны в нанозернах пленки золота, и взаимодействием света с более широким сектором границы элемента структуры по сравнению со случаем линейной поляризации за счет соответствия пространственной симметрии структуры и поля лазерного излучения.

3) В спектрах обратного рассеяния спектрально-согласованного излучения фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм, сфокусированных объективом с числовой апертурой NA=0,65 на золотую пленку толщиной ~500 нм с квазиупорядоченной структурой массива вертикальных наностержней, обнаружены полосы усиленного рассеяния на длине волны поперечного плазмонного резонанса наностержней (525 нм), а также Стоксова и анти-Стоксова компоненты соответственно на длинах волн 660 и 420 нм, интенсивность которых зависит от поляризации возбуждающего излучения. С помощью численного моделирования спектра плазмонных мод элемента массива наностержней в виде тримера установлена

коллективная мода, отвечающая за рассеивание падающего излучения в Стоксову и анти-Стоксову компоненты. При использовании радиальной или азимутальной поляризаций, за счет более эффективного согласования симметрии структуры массива и поля лазерного излучения, эффективность конверсии излучения оказывается на порядок выше, чем в случае линейной поляризации.

Благодарности

В заключение мне бы хотелось выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю Кудряшову Сергею Ивановичу за возможность заниматься современными исследованиями на международном уровне, интересные научные задачи, переданные знания, помощь при выполнении данной работы и поддержку в трудных жизненных ситуациях.

Хочу поблагодарить Ионина Андрея Алексеевича за ценные советы и рекомендации по улучшению работы. Отдельное спасибо сотрудникам и аспирантам лаборатории лазерной нанофизики и биомедицины за помощь в проведении экспериментов и дружелюбную рабочую атмосферу.

Я бы хотел выразить особую благодарность моей маме и сестре за постоянную поддержку во время работы над диссертацией.

Список сокращений и условных обозначений

ГК — гексагональное кольцо

ДОЭ — дифракционный оптический элемент

ЗП — золотая пленка

ИК — инфракрасный диапазон

ЛППР — локализованный поверхностный плазмонный резонанс

НШ — наношип

ПЗС — прибор с зарядовой связью

ПУФ — плазмонно-усиленная флуоресценция

РБС — распад без смачивания

РК — разорванное кольцо

СЭМ — сканирующий электронный микроскоп

ФИП — фокусированный ионный пучок

ФЛ — фотолюминесценция

ЦЧ — центральная частица

ЧВВ — четырехволновое взаимодействие

ЧВЧВВ — частично вырожденное четырехволновое взаимодействие

ЭДС — энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия

FDTD — finite-difference time-domain

FEM — finite element method

FFT — fast Fourier transform

FIT — finite integration technique

FWHM — full width at half maximum

NA — numerical aperture

PML — perfectly matched layer

Список литературы

1. Litchinitser N.M. Structured Light Meets Structured Matter // *Science*. 2012. Vol. 337, № 6098. P. 1054–1055.
2. Toyoda K. et al. Transfer of Light Helicity to Nanostructures // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110, № 14. P. 143603.
3. Rubinsztein-Dunlop H. et al. Roadmap on structured light // *J. Opt.* 2016. Vol. 19, № 1. P. 013001.
4. Zuev D.A. et al. Fabrication of Hybrid Nanostructures via Nanoscale Laser-Induced Reshaping for Advanced Light Manipulation // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 16. P. 3087–3093.
5. Ye J., Zuev D., Makarov S. Dewetting mechanisms and their exploitation for the large-scale fabrication of advanced nanophotonic systems // *Int. Mater. Rev.* 2019. Vol. 64, № 8. P. 439–477.
6. Huang J.-S. et al. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry // *Nat. Commun.* 2010. Vol. 1, № 1. P. 150.
7. Coenen T., van de Groep J., Polman A. Resonant Modes of Single Silicon Nanocavities Excited by Electron Irradiation // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, № 2. P. 1689–1698.
8. Smythe E.J., Cubukcu E., Capasso F. Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods // *Opt. Express*. 2007. Vol. 15, № 12. P. 7439–7447.
9. Higgins A.M., Jones R. A. L. Anisotropic spinodal dewetting as a route to self-assembly of patterned surfaces // *Nature*. 2000. Vol. 404, № 6777. P. 476–478.
10. Liao T.-Y. et al. Large-area Raman enhancement substrates using spontaneous dewetting of gold films and silver nanoparticles deposition // *Sens. Actuators, B*. 2011. Vol. 156, № 1. P. 245–250.
11. Chang T.-W. et al. A wafer-scale backplane-assisted resonating nanoantenna array SERS device created by tunable thermal dewetting nanofabrication // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25, № 14. P. 145304.
12. Yu R. et al. Structural Coloring of Glass Using Dewetted Nanoparticles and Ultrathin Films of Metals // *ACS Photonics*. 2016. Vol. 3, № 7. P. 1194–1201.
13. Wood T. et al. All-Dielectric Color Filters Using SiGe-Based Mie Resonator Arrays // *ACS Photonics*. 2017. Vol. 4, № 4. P. 873–883.
14. Yeo C.I. et al. Spin-coated Ag nanoparticles for enhancing light absorption of thin film a-Si:H solar cells // *Opt. Mater. Express*. 2014. Vol. 4, № 2. P. 346–351.
15. Eperon G.E. et al. Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, № 1. P. 591–598.
16. Vidal C. et al. Plasmonic Horizon in Gold Nanosponges // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, № 2. P. 1269–1273.

17. Giermann A.L., Thompson C.V. Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, № 12. P. 121903.
18. Kim D., Giermann A.L., Thompson C.V. Solid-state dewetting of patterned thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 25. P. 251903.
19. Fowlkes J.D. et al. Self-Assembly versus Directed Assembly of Nanoparticles via Pulsed Laser Induced Dewetting of Patterned Metal Films // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 6. P. 2478–2485.
20. Yang S. et al. Template-Confined Dewetting Process to Surface Nanopatterns: Fabrication, Structural Tunability, and Structure-Related Properties // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, № 13. P. 2446–2455.
21. Makarov S.V. et al. Controllable femtosecond laser-induced dewetting for plasmonic applications // *Laser Photonics Rev.* 2016. Vol. 10, № 1. P. 91–99.
22. Wyart F.B., Daillant J. Drying of solids wetted by thin liquid films // *Can. J. Phys.* 1990. Vol. 68, № 9. P. 1084–1088.
23. Reiter G. Dewetting of thin polymer films // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68, № 1. P. 75–78.
24. Winterbottom W.L. Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate // *Acta Metall.* 1967. Vol. 15, № 2. P. 303–310.
25. Gentili D. et al. Applications of dewetting in micro and nanotechnology // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 12. P. 4430–4443.
26. Bischof J. et al. Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation of Holes and Spinodal Dewetting // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 8. P. 1536–1539.
27. Seemann R., Herminghaus S., Jacobs K. Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 13, № 21. P. 4925.
28. Herminghaus S. et al. Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films // *Science.* 1998. Vol. 282, № 5390. P. 916–919.
29. Jacobs K., Herminghaus S., Mecke K.R. Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects // *Langmuir.* 1998. Vol. 14, № 4. P. 965–969.
30. Repetto L. et al. Ion induced spinodal dewetting of thin solid films // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100, № 22. P. 223113.
31. Thompson C.V. Solid-State Dewetting of Thin Films // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. Vol. 42, № 1. P. 399–434.
32. Kan W., Wong H. Fingering instability of a retracting solid film edge // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, № 4. P. 043515.
33. Wong H. et al. Periodic mass shedding of a retracting solid film step // *Acta Mater.* 2000. Vol. 48, № 8. P. 1719–1728.

34. Ye J., Thompson C.V. Mechanisms of complex morphological evolution during solid-state dewetting of single-crystal nickel thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97, № 7. P. 071904.
35. Carey J.D., Ong L.L., Silva S.R.P. Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands // *Nanotechnology.* 2003. Vol. 14, № 11. P. 1223–1227.
36. McLean M., Mykura H. The temperature dependence of the surface energy anisotropy of platinum // *Surf. Sci.* 1966. Vol. 5, № 4. P. 466–481.
37. Heyraud J.C., Métois J.J. Equilibrium shape and temperature; Lead on graphite // *Surf. Sci.* 1983. Vol. 128, № 2. P. 334–342.
38. Bäuerle D. Thermal, Photophysical, and Photochemical Processes // *Laser Processing and Chemistry.* 2011. P. 13–38.
39. Berean K.J. et al. Laser-Induced Dewetting for Precise Local Generation of Au Nanostructures for Tunable Solar Absorption // *Adv. Opt. Mater.* 2016. Vol. 4, № 8. P. 1247–1254.
40. Fan J.A. et al. Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters // *Science.* 2010. Vol. 328, № 5982. P. 1135–1138.
41. Hentschel M. et al. Transition from Isolated to Collective Modes in Plasmonic Oligomers // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 7. P. 2721–2726.
42. Bao K., Mirin N.A., Nordlander P. Fano resonances in planar silver nanosphere clusters // *Appl. Phys. A.* 2010. Vol. 100, № 2. P. 333–339.
43. Fano U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts // *Phys. Rev.* 1961. Vol. 124, № 6. P. 1866–1878.
44. Luk'yanchuk B. et al. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials: 9 // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9, № 9. P. 707–715.
45. Hessel A., Oliner A.A. A New Theory of Wood's Anomalies on Optical Gratings // *Appl. Opt.* 1965. Vol. 4, № 10. P. 1275–1297.
46. Hao F. et al. Symmetry Breaking in Plasmonic Nanocavities: Subradiant LSPR Sensing and a Tunable Fano Resonance // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, № 11. P. 3983–3988.
47. Fedotov V.A. et al. Sharp Trapped-Mode Resonances in Planar Metamaterials with a Broken Structural Symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99, № 14. P. 147401.
48. Yang Y. et al. Nonlinear Fano-Resonant Dielectric Metasurfaces // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 11. P. 7388–7393.
49. Markoš P. Fano resonances and band structure of two-dimensional photonic structures // *Phys. Rev. A.* 2015. Vol. 92, № 4. P. 043814.
50. Bauer C., Giessen H. Tailoring the plasmonic Fano resonance in metallic photonic crystals // *Nanophotonics.* 2020. Vol. 9, № 2. P. 523–531.

51. Shorokhov A.S. et al. Multifold Enhancement of Third-Harmonic Generation in Dielectric Nanoparticles Driven by Magnetic Fano Resonances // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 8. P. 4857–4861.
52. Miroshnichenko A.E., Flach S., Kivshar Y.S. Fano resonances in nanoscale structures // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82, № 3. P. 2257–2298.
53. Joe Y.S., Satanin A.M., Kim C.S. Classical analogy of Fano resonances // *Phys. Scr.* 2006. Vol. 74, № 2. P. 259.
54. Maier S.A. Localized Surface Plasmons // *Plasmonics: Fundamentals and Applications.* 2007. P. 65–88.
55. Nordlander P. et al. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 5. P. 899–903.
56. Grigorchuk N.I. Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2012. Vol. 29, № 12. P. 3404–3411.
57. Stockman M.I. Nanoplasmonics: From Present into Future // *Plasmonics: Theory and Applications.* 2013. P. 1–101.
58. Wokaun A., Gordon J.P., Liao P.F. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering // *Phys. Rev. Lett.* 1982. Vol. 48, № 14. P. 957–960.
59. Mirin N.A., Bao K., Nordlander P. Fano Resonances in Plasmonic Nanoparticle Aggregates // *J. Phys. Chem. A.* 2009. Vol. 113, № 16. P. 4028–4034.
60. Chong K.E. et al. Observation of Fano Resonances in All-Dielectric Nanoparticle Oligomers // *Small.* 2014. Vol. 10, № 10. P. 1985–1990.
61. Introduction to Fluorescence // *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* 2006. P. 1–26.
62. Ford G.W., Weber W.H. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces // *Phys. Rep.* 1984. Vol. 113, № 4. P. 195–287.
63. Bharadwaj P., Novotny L. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement // *Opt. Express.* 2007. Vol. 15, № 21. P. 14266–14274.
64. Bauch M. et al. Plasmon-Enhanced Fluorescence Biosensors: a Review // *Plasmonics.* 2014. Vol. 9, № 4. P. 781–799.
65. Dong J. et al. Recent Progress on Plasmon-Enhanced Fluorescence // *Nanophotonics.* 2015. Vol. 4, № 4. P. 472–490.
66. Mishra H., Zhang Y., Geddes C.D. Metal enhanced fluorescence of the fluorescent brightening agent Tinopal-CBX near silver island film // *Dyes Pigm.* 2011. Vol. 91, № 2. P. 225–230.
67. Dong J. et al. Surface-enhanced fluorescence from silver fractallike nanostructures decorated with silver nanoparticles // *Appl. Opt.* 2011. Vol. 50, № 31. P. G123–G126.

68. Zhang Z. et al. Surface enhanced fluorescence and Raman scattering by gold nanoparticle dimers and trimers // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113, № 3. P. 033102.
69. Aouani H. et al. Plasmonic Antennas for Directional Sorting of Fluorescence Emission // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 6. P. 2400–2406.
70. Emel'yanov V.I. Self-organisation of ordered ensembles of nanoparticles upon laser-controlled deposition of atoms // *Quantum Electron.* 2006. Vol. 36, № 6. P. 489.
71. Kane Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media // *IEEE Trans. Antennas. Propag.* 1966. Vol. 14, № 3. P. 302–307.
72. Taflove A., Hagness S.C., Picket-May M. 9 - Computational Electromagnetics: The Finite-Difference Time-Domain Method // *The Electrical Engineering Handbook.* 2005. P. 629–670.
73. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L., Zhu J.Z. Chapter 1 - The Standard Discrete System and Origins of the Finite Element Method // *The Finite Element Method: its Basis and Fundamentals (Seventh Edition).* 2013. P. 1–20.
74. Weiland T. Finite Integration Method and Discrete Electromagnetism // *Computational Electromagnetics.* 2003. P. 183–198.
75. Johnson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 6, № 12. P. 4370–4379.
76. Palik E.D. Chapter 1 - Introductory Remarks // *Handbook of Optical Constants of Solids.* 1997. P. 3–9.
77. Hahn A. Influences on Nanoparticle Production during Pulsed Laser Ablation // *JLMN.* 2008. Vol. 3, № 2. P. 73–77.
78. Vinod M., Gopchandran K.G. Au, Ag and Au:Ag colloidal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation as SERS substrates // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2014. Vol. 24, № 6. P. 569–578.
79. Nastulyavichus A.A. et al. Formation of nanoparticles from thin silver films irradiated by laser pulses in air // *Quantum Electron.* 2018. Vol. 48, № 3. P. 251.
80. McMahan M.D. et al. Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air // *Appl. Phys. B.* 2005. Vol. 80, № 7. P. 915–921.
81. Rahmani M., Luk'yanchuk B., Hong M. Fano resonance in novel plasmonic nanostructures // *Laser Photonics Rev.* 2013. Vol. 7, № 3. P. 329–349.
82. Oh Y., Lee M. Single-pulse transformation of Ag thin film into nanoparticles via laser-induced dewetting // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 399. P. 555–564.
83. Oh Y., Lee J., Lee M. Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 434. P. 1293–1299.

84. Busleev N.I. et al. Fano Resonances as Optical Markers of Sub-Wavelength Nanoparticle Packaging and Elemental Segregation in Laser-Dewetted Au-Pd Film // *Plasmonics*. 2019. Vol. 14, № 6. P. 2013–2019.
85. Yushanov S., Crompton J.S., Koppenhoefer K.C. Mie Scattering of Electromagnetic Waves // *Proceedings of the COMSOL Conference*. 2013.
86. Kadkhodazadeh S. et al. Optical Property–Composition Correlation in Noble Metal Alloy Nanoparticles Studied with EELS // *ACS Photonics*. 2019. Vol. 6, № 3. P. 779–786.
87. Ferrer D. et al. Three-Layer Core/Shell Structure in Au–Pd Bimetallic Nanoparticles // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, № 6. P. 1701–1705.
88. Wang D. et al. Bimetallic Gold/Palladium Catalysts: Correlation between Nanostructure and Synergistic Effects // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 23. P. 8617–8622.
89. Pittaway F. et al. Theoretical Studies of Palladium–Gold Nanoclusters: Pd–Au Clusters with up to 50 Atoms // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113, № 21. P. 9141–9152.
90. Busleev N.I., Kudryashov S.I., Ionin A.A. Numerical Simulation of Plasmon Excitation in Au–Pd Heptamer // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2021. Vol. 48, № 3. P. 72–75.
91. Syubaev S. et al. Zero-orbital-angular-momentum laser printing of chiral nanoneedles // *Opt. Lett.* 2017. Vol. 42, № 23. P. 5022–5025.
92. Kuchmizhak A.A. et al. Multi-beam pulsed-laser patterning of plasmonic films using broadband diffractive optical elements // *Opt. Lett.* 2017. Vol. 42, № 14. P. 2838–2841.
93. Melik-Gaykazyan E.V. et al. Selective Third-Harmonic Generation by Structured Light in Mie-Resonant Nanoparticles // *ACS Photonics*. 2018. Vol. 5, № 3. P. 728–733.
94. Hasegawa S. et al. Massively parallel femtosecond laser processing // *Opt. Express*. 2016. Vol. 24, № 16. P. 18513–18524.
95. Skoulas E. et al. Biomimetic surface structuring using cylindrical vector femtosecond laser beams // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 45114.
96. JJ Nivas J. et al. Direct Femtosecond Laser Surface Structuring with Optical Vortex Beams Generated by a q-plate // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 17929.
97. Kudryashov S.I. et al. Symmetry-wise nanopatterning and plasmonic excitation of ring-like gold nanoholes by structured femtosecond laser pulses with different polarizations // *Opt. Lett.* 2019. Vol. 44, № 5. P. 1129–1132.
98. Danilov P.A. et al. Single-shot front-side nanoscale femtosecond laser ablation of a thin silver film // *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 117, № 3. P. 981–985.
99. Gubko M.A. et al. Enhancement of ultrafast electron photoemission from metallic nanoantennas excited by a femtosecond laser pulse // *Laser Phys. Lett.* 2014. Vol. 11, № 6. P. 065301.

100. Busleev N.I. et al. Symmetric nanostructuring and plasmonic excitation of gold nanostructures by femtosecond Laguerre – Gaussian laser beams // *Quantum Electron.* 2019. Vol. 49, № 7. P. 666.
101. Hnatovsky C. et al. Revealing Local Field Structure of Focused Ultrashort Pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 106, № 12. P. 123901.
102. Danilov P.A. et al. Polarization-selective Excitation of Dye Luminescence on a Gold Film by Structured Ultrashort Laser Pulses // *JETP Lett.* 2018. Vol. 107, № 1. P. 15–18.
103. Busleev N.I. et al. Plasmon excitation of gold split-ring array: spectral studies and numerical simulation // *Laser Phys. Lett.* 2019. Vol. 16, № 6. P. 066007.
104. Ueno K. et al. Clusters of Closely Spaced Gold Nanoparticles as a Source of Two-Photon Photoluminescence at Visible Wavelengths // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20, № 1. P. 26–30.
105. Wu C., Zhigilei L.V. Nanocrystalline and Polyicosahedral Structure of a Nanospikes Generated on Metal Surface Irradiated by a Single Femtosecond Laser Pulse // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 8. P. 4438–4447.
106. Inogamov N.A. et al. Solitary Nanostructures Produced by Ultrashort Laser Pulse // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11, № 1. P. 177.
107. Abou-Saleh A. et al. Spallation-induced roughness promoting high spatial frequency nanostructure formation on Cr // *Appl. Phys. A.* 2018. Vol. 124, № 4. P. 308.
108. Pavlov D. et al. Ultrafast laser printing of self-organized bimetallic nanotextures for multi-wavelength biosensing // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 16489.
109. Rahman D.S., Chatterjee H., Ghosh S.K. Excess Surface Energy at the Tips of Gold Nanospikes: From Experiment to Modeling // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, № 25. P. 14326–14337.
110. Sabri Y.M. et al. Gold nanospikes based microsensor as a highly accurate mercury emission monitoring system // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4, № 1. P. 6741.
111. Cowcher D.P., Xu Y., Goodacre R. Portable, Quantitative Detection of Bacillus Bacterial Spores Using Surface-Enhanced Raman Scattering // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85, № 6. P. 3297–3302.
112. Chan S. et al. Identification of Gram Negative Bacteria Using Nanoscale Silicon Microcavities // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 47. P. 11797–11798.
113. Das P. et al. Green approach to photoluminescent carbon dots for imaging of gram-negative bacteria *Escherichia coli* // *Nanotechnology.* 2017. Vol. 28, № 19. P. 195501.
114. Saraeva I. et al. Polarization-Sensitive Surface-Enhanced In Situ Photoluminescence Spectroscopy of *S. aureus* Bacteria on Gold Nanospikes // *Sensors.* 2020. Vol. 20, № 9. P. 2466.
115. Propidium Iodide - RU [Electronic resource]. URL: [//www.thermofisher.com/ru/ru/home/life-science/cell-analysis/fluorophores/propidium-iodide.html](http://www.thermofisher.com/ru/ru/home/life-science/cell-analysis/fluorophores/propidium-iodide.html) (accessed: 04.02.2021).
116. Khonina S.N. Simple phase optical elements for narrowing of a focal spot in high-numerical-aperture conditions // *Opt. Eng.* 2013. Vol. 52, № 9. P. 091711.

117. Saraeva I.N. et al. Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 470. P. 1018–1034.
118. Rahmani M. et al. Nonlinear Symmetry Breaking in Symmetric Oligomers // *ACS Photonics*. 2017. Vol. 4, № 3. P. 454–461.
119. Bautista G. et al. Collective Effects in Second-Harmonic Generation from Plasmonic Oligomers // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, № 4. P. 2571–2580.
120. Deng H.-D. et al. Single protein sensing with asymmetric plasmonic hexamer via Fano resonance enhanced two-photon luminescence // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 48. P. 20405–20413.
121. Danckwerts M., Novotny L. Optical Frequency Mixing at Coupled Gold Nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, № 2. P. 026104.
122. Zhang Y. et al. Coherent Fano resonances in a plasmonic nanocluster enhance optical four-wave mixing // *PNAS*. 2013. Vol. 110, № 23. P. 9215–9219.
123. Harutyunyan H. et al. Enhancing the Nonlinear Optical Response Using Multifrequency Gold-Nanowire Antennas // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 21. P. 217403.
124. Renger J. et al. Surface-Enhanced Nonlinear Four-Wave Mixing // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104, № 4. P. 046803.
125. Kravtsov V. et al. Plasmonic nanofocused four-wave mixing for femtosecond near-field imaging // *Nat. Nanotechnol.* 2016. Vol. 11, № 5. P. 459–464.
126. Renger J. et al. Free-Space Excitation of Propagating Surface Plasmon Polaritons by Nonlinear Four-Wave Mixing // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103, № 26. P. 266802.
127. Palomba S. et al. Optical negative refraction by four-wave mixing in thin metallic nanostructures // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11, № 1. P. 34–38.
128. Harutyunyan H. et al. Nonlinear Dark-Field Microscopy // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 12. P. 5076–5079.
129. Simkhovich B., Bartal G. Plasmon-Enhanced Four-Wave Mixing for Superresolution Applications // *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 112, № 5. P. 056802.
130. Baida H. et al. Ultrafast Nonlinear Optical Response of a Single Gold Nanorod near Its Surface Plasmon Resonance // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107, № 5. P. 057402.
131. Kauranen M., Zayats A.V. Nonlinear plasmonics // *Nat. Photonics*. 2012. Vol. 6, № 11. P. 737–748.
132. Kharintsev S.S. et al. Nonlinear Raman Effects Enhanced by Surface Plasmon Excitation in Planar Refractory Nanoantennas // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 9. P. 5533–5539.
133. Wang X. et al. Gap-Induced Giant Third-Order Optical Nonlinearity and Long Electron Relaxation Time in Random-Distributed Gold Nanorod Arrays // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 35. P. 32469–32474.

134. Hua Y. et al. Shape-Dependent Nonlinear Optical Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 24. P. 4904–4908.
135. Dai H.-W. et al. Study of Surface Plasmon Induced Hot Electron Relaxation Process and Third-Order Optical Nonlinearity in Gold Nanostructures // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, № 48. P. 27156–27161.
136. Taylor A.B., Zijlstra P. Single-Molecule Plasmon Sensing: Current Status and Future Prospects // *ACS Sens.* 2017. Vol. 2, № 8. P. 1103–1122.
137. Mejía-Salazar J.R., Oliveira O.N. Plasmonic Biosensing // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 20. P. 10617–10625.
138. Peltomaa R. et al. Optical Biosensors for Label-Free Detection of Small Molecules // *Sensors.* 2018. Vol. 18, № 12. P. 4126.
139. Busleev N. et al. Few Percent Efficient Polarization-Sensitive Conversion in Nonlinear Plasmonic Interactions Inside Oligomeric Gold Structures // *Sensors.* 2021. Vol. 21, № 1. P. 59.
140. Shen Y. et al. Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4, № 1. P. 2381.
141. Li M., Cushing S.K., Wu N. Plasmon-enhanced optical sensors: a review // *Analyst.* 2014. Vol. 140, № 2. P. 386–406.
142. Cen C. et al. A Tunable Plasmonic Refractive Index Sensor with Nanoring-Strip Graphene Arrays // *Sensors.* 2018. Vol. 18, № 12. P. 4489.
143. Valsecchi C., Brolo A.G. Periodic Metallic Nanostructures as Plasmonic Chemical Sensors // *Langmuir.* 2013. Vol. 29, № 19. P. 5638–5649.
144. Tittl A., Giessen H., Liu N. Plasmonic gas and chemical sensing // *Nanophotonics.* 2014. Vol. 3, № 3. P. 157–180.
145. Xu Y. et al. Optical Refractive Index Sensors with Plasmonic and Photonic Structures: Promising and Inconvenient Truth // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7, № 9. P. 1801433.
146. Kravtsov V. et al. Enhanced Third-Order Optical Nonlinearity Driven by Surface-Plasmon Field Gradients // *Phys. Rev. Lett.* 2018. Vol. 120, № 20. P. 203903.
147. Grinblat G. et al. Degenerate Four-Wave Mixing in a Multiresonant Germanium Nanodisk // *ACS Photonics.* 2017. Vol. 4, № 9. P. 2144–2149.
148. Rim W.-S., Kim K.-H. Broadband visible-near infrared and deep ultraviolet generation by four-wave mixing and high-order stimulated Raman scattering from the hybrid metasurfaces of plasmonic nanoantennae and Raman-active nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21, № 48. P. 26615–26620.