

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТОМЧУК АНАСТАСІЯ ВІКТОРІВНА

УДК 535.21, 535.3, 535.37, 543.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**СПЕКТРАЛЬНІ ПРОЯВИ БЛИЗЬКОПОЛЬОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ
В ПЛАНАРНИХ ПЛАЗМОННИХ НАНОСТРУКТУРАХ**

104 «Фізика та астрономія»
10 «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ (Томчук А.В.)

Науковий керівник:

Єщенко Олег Анатолійович,
доктор фізико-математичних наук,
професор



Київ – 2022

АНОТАЦІЯ

Томчук А.В. Спектральні прояви близькопольової взаємодії в планарних плазмонних наноструктурах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» (10 – Природничі науки). – Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2022.

Дисертацію присвячено: встановленню фізичних механізмів гібридизації поверхневої плазмонної моди 2D-моношару металевих наночастинок та поверхневої плазмонної поляритонної моди поверхні металу, наслідком якої є утворення колективної плазмонної щілинної моди в планарних плазмонних наноструктурах резонаторного типу «моношар наночастинок (НЧ) металу / діелектрична плівка / поверхня металу»; дослідженню ефектів впливу характеристик зазначених наноструктур на ефективність збудження щілинної моди; дослідженню ефектів плазмонного підсилення оптичних процесів у молекулах, розташованих в плазмонних нанорезонаторах; аналізу можливості застосування зазначених плазмонних резонаторних наноструктур як бази для розробки плазмонних пристроїв, в яких є потреба в плавній контрольованій зміні оптичного відгуку, та високочутливих сенсорів для люмінесцентного детектування біомолекул.

Об'єктом досліджень є планарні шаруваті плазмонні наноструктури типу «2D-шар наночастинок металу / плівка діелектрика / поверхня металу». Предметом дослідження є вплив ефектів плазмонної близькопольової взаємодії на спектральні характеристики планарних плазмонних резонаторних наноструктур.

У дослідженнях використано наступні методи: спектроскопічні (поглинання, відбивання, фотолюмінесценція), мікроскопія (люмінесцентна, атомно-силова, просвічуюча та скануюча електронна), а також чисельні

розрахунки, зокрема методом FDTD. Комплексний характер проведення досліджень за допомогою добре розвинених і апробованих сучасних експериментальних методик та теоретичних розрахунків, відтворюваність експериментальних результатів та узгодження експериментальних даних з результатами теоретичних розрахунків дає підстави вважати проведені дослідження достовірними. Проведено детальну спектральну та структурну характеристикацію наносистем, виготовлених на основі металів Au, Ag, Al та Ni, при кімнатних температурах з використанням сучасних експериментальних методів.

Проаналізовано спектральні характеристики екстинкції світла в системі «моношар НЧ Au / прошарок шелаку / плівка Al». Показано, що при зменшенні товщини прошарку шелаку плазмонна взаємодія підсилюється, наслідком чого є сильний червоний зсув піку плазмонного резонансу та нелінійна зміна інтенсивності з максимумом при товщині плівки шелаку ~ 70 нм. Показано, що використання планарних наноструктур «моношар НЧ металу/ плівка діелектрика/ плівка металу» дає можливість контролювано змінювати спектральні характеристики піку екстинкції світла шляхом зміни розміру НЧ, міжчастинкової відстані та товщини діелектричного прошарку.

Методами оптичної спектроскопії встановлено умови збудження плазмонної щілинної моди в планарних плазмонних наноструктурах різних типів. Виявлено збудження колективної щілинної моди плазмонного нанорезонатора «моношар наночастинок Au / прошарок шелаку / плівка Al»: при товщині прошарку шелаку < 30 нм у спектрах екстинкції внаслідок гібридизації поверхневої плазмонної моди шару НЧ та делокалізованої плазмонної поляритонної моди плівки металу з'являється новий пік, що відповідає щілинній моді системи.

Експериментально і теоретично досліджено кутові та поляризаційні залежності спектрів екстинкції плазмонної наноструктури, утвореної моношаром НЧ Au розміром ~ 90 нм, плівкою шелаку товщиною 10 нм та плівкою Al товщиною 5 нм. Спостерігалися спектральні прояви збудження

трьох плазмонних мод: плазмонної моди шару НЧ та двох щілинних плазмонних мод G^+ і G^- . Показано, що розщеплення щілинної моди на дві компоненти зумовлене різною орієнтацією (перпендикулярною чи паралельною) плазмонного дипольного моменту відносно площини щілини.

Встановлено, що зміна ширини щілини плазмонного резонатора «моношар наночастинок Au / композитний прошарок “шелак-барвник” / плівка Au» істотно впливає на фотолюмінесценцію молекул барвника, розташованих між шаром НЧ та металевою плівкою. Показано, що зменшення товщини прошарку “шелак-барвник” між шаром НЧ Au та плівкою Au спричиняє зростання інтенсивності фотолюмінесценції барвника. Порівняння результатів розрахунків із експериментальними даними (11-кратне підвищення інтенсивності та червоний зсув смуги випромінювання барвника на 48 нм) демонструє їхню хорошу кількісну узгодженість. Отримане співпадіння експерименту і теорії підтверджує ключову роль щілинної плазмонної моди у підсиленні локального електромагнітного поля в планарних плазмонних нанорезонаторах, які є перспективними в якості основи для новітніх нанофотонних підсилювачів.

Показано, що варіювання ширини щілини у резонаторній наноструктурі «моношар наночастинок Au / композитний прошарок “шелак-барвник” / плівка Au» дає можливість керовано регулювати коефіцієнт підсилення та спектральний діапазон екстинкції та випромінювання світла молекулярними випромінювачами, розташованими в таких нанорезонаторах. Таким чином, планарні плазмонні резонаторні наноструктури є перспективними для використання в новітніх нанофотонних пристроях.

Отримано високу ефективність комбінації несферичних металевих НЧ з квазіперіодичними лазерно-структурованими металевими поверхнями для створення плазмонних метаповерхонь, що забезпечують гігантське підсилення фотолюмінесценції біомолекул, нанесених на такі метаповерхні. Обидва типи досліджених метаповерхонь з наноциліндрами Au та нанопризмами Ag продемонстрували високу ефективність підсилення фотолюмінесценції

біомолекул 5'-дезоксиаденозинмонофосфату (дАМФ) при кімнатній температурі – більш ніж на три порядки. Той факт, що найбільше підсилення досягається поєднанням несферичних НЧ та квазіперіодичної структурованої підкладки, підтверджує критично важливу роль щілинної моди та гарячих точок поблизу гострих країв нанопризм чи наноциліндрів та текстур лазерно-структурованого рельєфу в підсиленні фотолюмінесценції.

Експериментально зареєстровано фотолюмінесценцію біомолекул дАМФ достатньо високої інтенсивності при кімнатній температурі за рахунок плазмонного підсилення квантового виходу власної фотолюмінесценції нуклеотиду, що доводить перспективність використання плазмонних метаповерхонь для високочутливого детектування біомолекул за кімнатних температур без додавання барвників чи міток.

Ключові слова: *наночастинки, поверхневий плазмонний резонанс, лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури, гібридизація поверхневих плазмонних мод, щілинна мода, плазмонне підсилення фотолюмінесценції.*

SUMMARY

Tomchuk A.V. Spectral manifestations of near-field coupling in planar plasmonic nanostructures. - Qualifying scientific work with the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 "Physics and Astronomy" (10 – Nature sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2022.

The dissertation is devoted to: establishing the physical mechanisms of the hybridization of collective plasmon mode in metal nanoparticles 2D-monolayer and propagating surface plasmon polariton mode of metal surface with consequent formation of collective plasmon gap mode in planar plasmonic cavity-type structures of "monolayer of metal nanoparticles (NP) / dielectric film / metal surface"; study of the effects of the characteristics of such nanostructures impact on the excitation efficiency of these modes; study of the plasmonic enhancement of optical processes in molecules located inside the plasmonic cavity; analysis of the possibility of using these plasmon cavity nanostructures as a basis for the development of plasmonic devices, in which there is a need for a smoothly controlled variable optical response, and highly sensitive sensors for fluorescent detection of biomolecules.

The object of research is planar layered plasmonic nanostructures of the "2D layer of metal nanoparticles / dielectric film / metal surface" type. The subject of the study is the influence of the effects of plasmon near-field coupling on the spectral characteristics of planar plasmonic cavity nanostructures.

In this research the following methods were used: spectroscopic (absorption, reflection, photoluminescence), microscopy (luminescent, atomic force, transmission and scanning electron), as well as numerical calculations, in particular by the FDTD method. The complex nature of the research with the use of well-developed and tested modern experimental techniques and theoretical calculations, the reproducibility of experimental results and the agreement of experimental data with the results of theoretical calculations gives grounds to consider the conducted research reliable. A detailed spectral and structural characterization of nanosystems

made on the basis of Au, Ag, Al and Ni metals at room temperatures using modern experimental methods was carried out.

Spectral characteristics of extinction in the system of "monolayer of Au NPs / shellac interlayer / Al film" were analyzed. It is shown that when the thickness of the shellac layer decreases, the plasmon interaction increases, a strong red shift of the plasmon resonance peak and a nonlinear change in intensity with a maximum at a shellac film thickness of ~70 nm are observed. The considered planar nanostructure proves that the combination of "monolayer of metal NPs/ dielectric film/ metal film" allows to controllably change the spectral characteristics of the extinction peak by adjusting the size of the NPs, the interparticle distance, or the thickness of the dielectric layer.

Optical spectroscopy methods have been used to determine the excitation conditions of the plasmonic gap mode in planar plasmonic nanostructures of different types. The excitation of the collective gap mode of the plasmonic nanocavity structure of "monolayer of Au NP / shellac layer / Al film" was revealed: at the shellac layer thickness < 30 nm, a new peak corresponding to the gap mode of the whole system appears in the extinction spectra due to the hybridization of the surface plasmon mode of the NP layer and the delocalized plasmon polariton mode of the metal film.

The angular and polarization dependences of the extinction spectra of plasmonic nanostructures formed by a monolayer of Au NP with size ~ 90 nm, a shellac film with a thickness of 10 nm and an Al film with a thickness of 5 nm have been studied experimentally and theoretically. The spectral manifestations of excitation of three plasmonic modes were observed: the plasmonic mode of the NP layer and two gap plasmon G^+ and G^- modes. It is shown that the splitting of the gap mode into two components is caused by different orientation (perpendicular or parallel) of the plasmon dipole relative to the gap plane.

It was found that the change in the gap thickness in the plasmonic cavity of "Au NP monolayer / shellac-dye composite layer / Au film" significantly affects the photoluminescence of the dye molecules located in the cavity between the NP layer

and the metal film. It is shown that the decrease in the thickness of the layer "shellac-dye" between the Au NP layer and the Au film causes an increase in the intensity of photoluminescence of the dye. Comparison of the calculated results with experimental data (11-fold increase in intensity and 48 nm red shift of the dye emission band) demonstrates their good quantitative agreement. The obtained agreement of experiment and theory confirms the key role of the plasmon gap mode in the enhancement of the local electromagnetic field in planar plasmonic nanocavities, which are promising as a basis for the novel nanophotonic amplifiers.

It is shown that the variation of the gap thickness in the cavity nanostructure of "monolayer of Au NP / composite layer "shellac-dye" / Au film" makes it possible to control the enhancement and spectral range of light extinction and emission by molecular emitters located in such nanocavity. Thus, planar plasmonic cavity nanostructures are promising for use in the novel nanophotonic devices.

The high efficiency of combination of nonspherical metallic NPs with quasi-periodic laser-structured metallic surfaces to develop the plasmonic metasurfaces that provide a giant enhancement of photoluminescence of biomolecules deposited on such metasurfaces was obtained. Both types of investigated metasurfaces with Au nanorods and Ag nanoprisms demonstrated high efficiency of photoluminescence enhancement of 5'-deoxyadenosine monophosphate (dAMP) biomolecules at room temperature – more than three orders of magnitude. The fact that the highest enhancement is achieved by the combination of non-spherical NPs and quasi-periodic structured substrate confirms the crucial role in photoluminescence enhancement of the gap mode and hot spots near the sharp edges of nanoprisms or nanorods and laser-structured textures.

The photoluminescence of dAMP biomolecules with sufficiently high intensity at room temperature due to the plasmonic enhancement of the quantum yield of the nucleotide's intrinsic photoluminescence has been experimentally observed, which proves the prospects of using plasmonic metasurfaces for highly sensitive detection of biomolecules at room temperatures without the use of dyes or labels.

Keywords: *nanoparticles, surface plasmon resonance, laser-induced periodic surface structures, hybridization of surface plasmon modes, gap mode, plasmon photoluminescence enhancement.*

Список опублікованих праць за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

- (1) Yeshchenko, O. A.; Kozachenko, V. V.; Liakhov, Y. F.; **Tomchuk, A. V.**; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Surface Plasmon Resonance in Electrostatically Coupled Au NPs Monolayer/Dielectric Spacer/Al Film Nanostructure: Tuning by Variation of Spacer Thickness. *Materials Research Express* 2017, 4 (10), 1–9. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8c3a>. (Scimago: Q1)
- (2) Yeshchenko, O. A.; Kozachenko, V. V.; **Tomchuk, A. V.** Surface Plasmon Resonance in “Monolayer of Ni Nanoparticles/Dielectric Spacer/Au (Ni) Film” Nanostructure: Tuning by Variation of Spacer Thickness. *Ukrainian Journal of Physics* 2018, 63 (5), 386–395. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.5.386>. (Scimago: Q3)
- (3) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Naumenko, A. P.; Slominskii, Y. L.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Planar Plasmonic Nanocavity for Efficient Enhancement of Photoluminescence of Molecular Emitters. *Optical Materials* 2019, 94 (May), 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.015>. (Scimago: Q2)
- (4) Yeshchenko, O. A.; Kozachenko, V. V.; **Tomchuk, A. V.**; Haftel, M.; Knize, R. J.; Pinchuk, A. O. Plasmonic Metasurfaces with Tunable Gap and Collective Surface Plasmon Resonance Modes. *Journal of Physical Chemistry C* 2019, 123 (20), 13057–13062. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02515>. (Scimago: Q1)
- (5) Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Y.; **Tomchuk, A. V.**; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Teselko, P. O.; Golovynskyi, S.; Xue, B.; Qu, J. Plasmonic Nanocavity Metasurface Based on Laser-Structured Silver Surface and Silver Nanoprisms for the Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence. *ACS Applied Nano Materials* 2019, 2 (11), 7152–7161. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01673>. (Scimago: Q1)

- (6) Yeshchenko, O. A.; Golovynskiy, S.; Kudrya, V. Y.; **Tomchuk, A. V.**; Dmitruk, I. M.; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Teselko, P. O.; Zhou, T.; Xue, B.; Golovynska, I.; Lin, D.; Qu, J. Laser-Induced Periodic Ag Surface Structure with Au Nanorods Plasmonic Nanocavity Metasurface for Strong Enhancement of Adenosine Nucleotide Label-Free Photoluminescence Imaging. *ACS Omega* 2020, 5 (23), 14030–14039. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01433>. (Scimago: Q1)
- (7) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Angle and Polarization Dependent Coupling of Surface Plasmon and Gap Modes in Plasmonic Gap Metasurfaces. *Optical Materials* 2022, 132 (August), 112884. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112884>. (Scimago: Q2)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

- (1) **Tomchuk, A.V.**; Yeshchenko, O.A. Influence of dielectric film thickness on the surface plasmon resonance in the system of Au NPs monolayer/ dielectric spacer/ Al film. Abstract book of the International Summer School "Nanotechnology: from fundamental research to innovations", August 19-26, 2017, Migove, Ukraine, p.57.
- (2) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.** Influence of dielectric film thickness on the surface plasmon resonance in the system Au NPs monolayer – dielectric spacer – Al film. Abstract book of the XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar, September 20-25, 2017, Kyiv, Ukraine, p.154.
- (3) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Naumenko, A. P.; Slominskii, Yu. L.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Enhancement of photoluminescence and extinction of light in gold nanoparticles/shellac-dye/gold film planar plasmonic cavity. Abstract book of the XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar, August 25-30, 2019, Odesa, Ukraine, p.167.
- (4) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Naumenko, A. P.; Slominskii, Yu. L.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Enhancement of photoluminescence and extinction of light in Au nanoparticles/shellac-dye/Au film

planar plasmonic cavity. Abstract book of the 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019, August 27 – 30, 2019, Lviv, Ukraine, p.531.

(5) **Tomchuk, A. V.**; Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Yu.; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Teselko, P. O.; Golovinskyi, S.; Xue, B.; Qu, J. Plasmonic nanocavity metasurface based on laser-structured silver surface and silver nanoprisms for the enhancement of adenosine nucleotide photoluminescence. Abstract book of the XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" ICEPOM-12. June 1–5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, p.157.

(6) Yeshchenko, O. A.; Golovinskyi S.L; Kudrya, V. Yu.; **Tomchuk, A. V.**; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Xue, B.; Golovinska Iu.; Lin, D. Laser-induced periodic Ag surface structure with Au nanorods plasmonic nanocavity metasurface for strong enhancement of adenosine nucleotide label-free photoluminescence imaging. Abstract book of the 9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2021, August 25 - 27, 2021, Lviv, Ukraine, p.406.

(7) Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Yu.; **Tomchuk, A. V.**; Berezovska, N. I.; Dmitruk, I. M.; Teselko, P. O.; Golovinskyi S.L. Plasmonic Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence by Laser Induced Periodic Silver Metasurface with Silver Nanoprisms. Abstract book of the XXVth Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". September 21-24, 2021, Kyiv, Ukraine, p.161.

(8) Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Yu.; **Tomchuk, A. V.**; Berezovska, N. I.; Dmitruk, I. M.; Teselko, P. O.; Golovinskyi S.L. Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence by Plasmonic Cavity Metasurface based on Laser-structured Silver Surface and Silver Nanoprisms. Abstract book of the 7th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects», October 4-8, 2021, Kharkiv, Ukraine, p.96.

(9) Berezovska, N.I.; Dmitruk, I.M.; Yeshchenko, O.A.; Kudrya, V. Yu.; Stanovyi, O.P.; **Tomchuk, A.V.**, Hrabovskyi, Yu. Ye.; Golovynskyi, S.L.; Xue, B.; Qu, J.; Dmytruk, A.M. Plasmonic nanocavity metasurfaces based on femtosecond laser-structured patterns perspective for the enhanced optical response of organic and biological molecules. Abstract book of the International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022). 25–27 August, 2022, Lviv, Ukraine, p.433.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 ПОВЕРХНЕВІ ПЛАЗМОНИ В НАНОЧАСТИНКАХ МЕТАЛІВ ТА НАНОСТРУКТУРАХ НА ЇХ ОСНОВІ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРИКЛАДНІ ЗАСТОСУВАННЯ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	24
1.1 Оптичні властивості металів. Теорія Друде-Зоммерфельда. Об’ємні плазмони.	24
1.2 Поверхневі плазмонні поляритони на макроскопічних границях розділу метал-діелектрик.	26
1.3 Локалізовані поверхневі плазмони в наночастинках металів та металевих наноструктурах.....	29
1.4 Близькопольова взаємодія в планарних плазмонних резонаторних структурах типу «моношар НЧ металу/діелектричний прошарок/плівка металу». Колективізована щілинна мода в таких наноструктурах	38
1.5 Плазмонне підсилення оптичних процесів в планарних плазмонних резонаторних структурах.....	45
1.6 Морфологія та оптичні властивості лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС)	51
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ	56
2.1. Резонаторні наноструктури типу «моношар НЧ металу/ діелектричний прошарок/ плівка металу», виготовлені на основі Au, Al, Ni.....	56
2.2. Резонаторна наноструктура «моношар НЧ Au/композитна плівка шелак-барвник/плівка Au»	58

2.3. Резонаторні наноструктури на основі лазерно-індукованих періодичних поверхневих Ag-структур та несферичних металевих НЧ	61
2.4. Використані спектроскопічні методики та обладнання	69
РОЗДІЛ 3 КОЛЕКТИВНА ПЛАЗМОННА ЩІЛИННА МОДА В РЕЗОНАТОРНИХ СТРУКТУРАХ ТИПУ «МОНОШАР НЧ МЕТАЛУ/ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРОШАРОК/ ПЛІВКА МЕТАЛУ», ВИГОТОВЛЕНИХ НА ОСНОВІ Au, Al, Ni: ВПЛИВ РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК, МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВІДСТАНІ ТА ТОВЩИНИ ДІЕЛЕКТРИЧНОГО ПРОШАРКУ	71
3.1. Колективна плазмонна щілинна мода в резонаторній структурі «моношар НЧ Au/ плівка шелаку/плівка Al»	71
3.2 Кутові та поляризаційні залежності спектральних характеристик щілинної моди в резонаторній структурі «моношар НЧ Au /плівка шелаку /плівка Al».....	82
3.3 Колективізована плазмонна щілинна мода в резонаторній структурі «моношар НЧ Ni/ плівка шелаку/ плівка Ni(Au)».....	94
Висновки до Розділу 3:	104
РОЗДІЛ 4 ПЛАЗМОННЕ ПІДСИЛЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ВИПРОМІНЮВАЧІВ, РОЗТАШОВАНИХ В ПЛАЗМОННОМУ РЕЗОНАТОРІ «МОНОШАР НЧ Au/ КОМПОЗИТНА ПЛІВКА ШЕЛАК-БАРВНИК/ ПЛІВКА Au»	105
4.1 Залежність спектрів екстинкції плазмонної резонаторної наноструктури «моношар НЧ Au / плівка шелаку-барвник / плівка Au» від товщини діелектричного прошарку	105
4.2 Плазмонне підсилення фотолюмінесценції молекул барвника, розташованих у плазмонному нанорезонаторі «моношар НЧ Au / плівка	

шелак-барвник / плівка Au»: залежність від товщини діелектричного прошарку	110
Висновки до Розділу 4:	121
РОЗДІЛ 5 ПЛАЗМОННЕ ПІДСИЛЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ БІОМОЛЕКУЛ МЕТАПОВЕРХНЯМИ НА ОСНОВІ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СРІБНИХ СТРУКТУР ТА НЕСФЕРИЧНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК.....	123
5.1. Підсилення фотолюмінесценції молекул аденозину (дАМФ) плазмонною метаповерхнею «лазерно-структурована поверхня Ag / наноциліндри Au»	123
5.2 Підсилення фотолюмінесценції молекул аденозину (дАМФ) плазмонною метаповерхнею «лазерно-структурована поверхня Ag / нанопризми Ag».....	134
Висновки до Розділу 5:	143
ВИСНОВКИ	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	148
ДОДАТОК 1.....	161

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія,

дАМФ – 5-дезоксиаденозину монофосфат,

ЕМХ – електромагнітна хвиля,

КРС – комбінаційне розсіяння світла,

ЛППС – лазерно-індукована періодична поверхнева структура,

НЧ – наночастинка,

ППП – поверхневий плазмонний поляритон,

ППР – поверхневий плазмонний резонанс,

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія,

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія,

ФЛ – фотолюмінесценція,

FDTD (Finite-difference time-domain) - методом комп'ютерних розрахунків скінченних різниць в часовій області,

HASP (High Accuracy and Propagation) – тип коду для FDTD-розрахунків,

NPOM – структура «наночастинки на дзеркалі»,

SERS – поверхнево-підсилене комбінаційне розсіяння світла,

SEF – поверхнево-підсилена флюоресценція.

ВСТУП

Обґрунтування актуальності дослідження

Металеві наночастинки (НЧ) мають унікальні фізичні (в першу чергу оптичні) властивості внаслідок збудження в них колективних когерентних коливань вільних електронів, що також відомі як поверхневий плазмонний резонанс (ППР). Останнім часом значна увага дослідників приділяється фундаментальним дослідженням наноструктур на основі благородних металів, зокрема в багатокомпонентних системах.

Для підвищення ефективності роботи плазмонних пристроїв в сенсориці та субнанометрових плазмонних хвилеводах, а також спектроскопії поверхневого підсилення, потрібні структури, оптичні властивості яких можна було б контролювати змінювати і отримувати бажані спектральні характеристики плазмонних смуг поглинання і розсіяння світла.

Суттєвою проблемою виготовлення багатокомпонентних плазмонних наноструктур з контрольованими оптичними властивостями є складність та дороговартісність поширених технологічних методів їхнього виготовлення, таких, наприклад, як нанолітографія. Крім того, такі методи дозволяють отримувати зразки структур з невеликими розмірами і площею.

Одним з типів перспективних в цьому напрямку наноструктур є шаруваті планарні плазмонні резонаторні наноструктури, що складаються з моношару металевих НЧ та металевої плівки, розділених діелектричним прошарком. У таких системах інтенсивна близькопольова взаємодія масиву металевих НЧ та плівки металу призводить до збудження колективних плазмонних мод нанорезонатора, наслідком чого є надзвичайно сильна просторова локалізація електромагнітного поля (ЕМП) в нанорозмірному об'ємі, формування гарячих точок і значне збільшення інтенсивності ближнього поля. Комбінування плівки металу з металевими НЧ дозволяє поєднувати збудження делокалізованих поверхневих плазмонних поляритонів та локалізованих поверхневих плазмонів, збільшуючи оптичний відгук

тонкоплівкових структур, які зазвичай мають низьку ефективність поглинання та взаємодії зі світлом. На поверхневий плазмонний резонанс у таких системах відчутно впливають їхні параметри, зокрема товщина діелектричного прошарку, розміри наночастинок, поверхнева концентрація НЧ та ін. Також, при достатньо малій ширині щілини відбувається гібридизація моди поверхневих плазмонів шару НЧ та делокалізованих поверхневих плазмонних поляритонів у плівці металу, яка призводить до формуванням щілинної плазмонної моди, яка є колективною модою всієї резонаторної наносистеми «2D-моношар наночастинок металу / плівка діелектрика / поверхня металу».

В ряді робіт описано взаємодію плазмонних резонаторних структур зі світлом та ефекти, що виникають внаслідок цієї взаємодії, проте залишається актуальним створення систем з широко контрольованими оптичними властивостями для ефективного використання в фотоніці і біомедичних застосуваннях. Результати таких досліджень можуть стати фізичною основою створення надчутливих біохімічних датчиків і плазмонних оптоелектронних схем.

Мета дослідження

Метою роботи є вивчення закономірностей збудження плазмонних мод в планарних плазмонних наноструктурах резонаторного типу «2D-шар металевих наночастинок / діелектричний прошарок / поверхня металу» для розробки плазмонних пристроїв, в яких є потреба в плавній контрольованій зміні оптичного відгуку.

Проблематика дослідження

Встановлення фізичних механізмів утворення колективних плазмонних мод, зокрема щілинної моди, в планарних плазмонних резонаторних структурах, а також вплив характеристик наноструктур на ефективність збудження, спектральні характеристики цих мод та підвищення інтенсивності оптичних процесів.

Об'єкт досліджень: планарні шаруваті плазмонні наноструктури типу «2D-шар наночастинок металу / плівка діелектрика / поверхня металу».

Предмет досліджень: вплив ефектів плазмонної близькопольової взаємодії на спектральні характеристики наноструктур типу «2D-шар наночастинок металу / діелектрична плівка / поверхня металу».

Методи та особливості досліджень

Методи дослідження, використані в роботі, поділяються на експериментальні та теоретичні. Експериментальними методами є переважно спектроскопічні методики: поглинання, відбивання, фотолюмінесценція. Для визначення особливостей структури досліджуваних наносистем використано просвічуючу (ПЕМ) та скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), атомно-силову мікроскопію (АСМ), люмінесцентну мікроскопію. Теоретичними методами є аналітичні і чисельні розрахунки характеристик досліджуваних наносистем, включно з існуючими спеціалізованими пакетами комп'ютерних програм, зокрема FDTD від Lumerical Solutions.

Комплексний характер проведення досліджень за допомогою добре розвинених і апробованих сучасних експериментальних методик та теоретичних розрахунків, відтворюваність експериментальних результатів та узгодження експериментальних даних з результатами теоретичних розрахунків дає підстави вважати проведені дослідження достовірними.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

- Встановлено, що контрольованою зміною товщини діелектричного прошарку можна регулювати спектральне положення та інтенсивність смуг екстинкції зразка. Визначено діапазон товщин, в якому зазначену контрольовану зміну можна здійснювати найбільш ефективно.

- Досліджено експериментально і теоретично кутові та поляризаційні властивості колективної плазмонної щілинної моди в планарній резонаторній наноструктурі, що являє собою моношар НЧ Au та плівку Al, розділені діелектричним прошарком.
- Визначено залежність інтенсивності локального електромагнітного поля щілинної моди від товщини прошарку діелектрика на основі спектрів фотолюмінесценції молекул барвника, інкорпорованих в діелектричну плівку системи «моношар НЧ металу / діелектрична плівка / плівка металу».
- Показано високу ефективність комбінації несферичних металевих НЧ з квазіперіодичними лазер-структурованими металевими поверхнями у плазмонних резонаторних наноструктурах для високочутливого люмінесцентного детектування біомолекул при кімнатних температурах без додавання люмінесцентних міток.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Робота авторки над даною дисертаційною роботою була складовою частиною виконання держбюджетних науково-дослідних проектів кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, фінансованих Міністерством освіти і науки України “Металеві наноструктури для фотовольтаїчних елементів і сенсорів” (2019-2021 рр., держ. реєстр. № 0119U100300) та “Наноструктуровані метаповерхні для сенсорики та фотовольтаїки” (2022-2024 рр., держ. реєстр. № 0122U001956); науково-дослідного проекту “Плазмонні гібридні наносистеми “метал-полімер-флюорофор” з підсиленням оптичним відгуком для фотоніки та біомедичних застосувань”, фінансованого Національним фондом досліджень України (2020-2022 рр, реєстр. № 2020.02/0022); науково-дослідного проекту "Наноструктуровані тонкі метал-напівпровідникові плівки для ефективного використання сонячної енергії",

фінансованого програмою НАТО “Наука заради миру” (2015-2018 рр, реєстр. № NUKR.SFPP 984617).

Особистий внесок здобувача. Автор брала участь у постановці мети досліджень, в більшій частині експериментальної роботи і у деяких етапах теоретичного моделювання. Автор виконувала математичну обробку, частковий аналіз та оформлення отриманих результатів, підготовку тез доповідей і матеріалів для статей.

Вибір теми, постановка завдань дослідження, обговорення результатів та їх узагальнення проведено спільно з науковим керівником О.А. Єщенком.

Виготовлення зразків «моношар НЧ металу / плівка шелаку / плівка металу» проведено В.В. Козаченком на кафедрі загальної фізики фізичного факультету КНУ імені Тараса Шевченка. Виготовлення лазерно-структурованих зразків Ag проведено І.М. Дмитруком та Н.І. Березовською на базі фемтосекундного комплексу Інституту фізики НАН України. Виготовлення колоїдних розчинів наноциліндрів Au та нанопризм Ag та їхню структурну характеристику методом ПЕМ було здійснено С. Головінським та Д. Чу на базі Центру біомедичної фотоніки Шенчженського університету (Китай). Характеризацію зразків методом АСМ було виконано В.В. Козаченком, а методом СЕМ – П.О. Тесельком на фізичному факультеті КНУ імені Тараса Шевченка. Теоретичні FDTD-розрахунки виконали М. Хафтел та А.О. Пінчук на фізичному факультеті Університету Колорадо в Колорадо Спрінгс (США).

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких міжнародних та вітчизняних конференціях: International Summer School "Nanotechnology: from fundamental reserarch to innovations" (2017, Migove, Ukraine), XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar (2017, Kyiv, Ukraine), XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar (2019,

Odessa, Ukraine), 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO (2019, Lviv, Ukraine), XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" ICEPOM-12 (2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine), 9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO (2021, Lviv, Ukraine), XXVth Galyna Puchkovska International School-Seminar (2021, Kyiv, Ukraine), 7th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (2021, Kharkiv, Ukraine), International research and practice conference "Nanotechnologies and nanomaterials" NANO (2022, Lviv, Ukraine).

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 7 наукових статей у міжнародних та вітчизняному виданнях. Усі 7 статей опубліковані в журналах, індексованих у наукометричній базі Scopus: із них 4 статті – у журналах квартилю Q1, 2 – Q2 та 1 – Q3. Також опубліковано 9 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота викладена на 164 сторінках друкованого тексту, складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 112 посилань. Обсяг основного тексту дисертації (вступ, розділи дисертації та висновки) складає 130 сторінок друкованого тексту. Робота містить 60 рисунків та 1 таблицю.

РОЗДІЛ 1
ПОВЕРХНЕВІ ПЛАЗМОНИ В НАНОЧАСТИНКАХ МЕТАЛІВ ТА
НАНОСТРУКТУРАХ НА ЇХ ОСНОВІ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРИКЛАДНІ ЗАСТОСУВАННЯ. ОГЛЯД
ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Оптичні властивості металів. Теорія Друде-Зоммерфельда.
Об'ємні плазмони.

При розгляді взаємодії металів з електромагнітним випромінюванням зручно розділити окремо внесок вільних та зв'язаних електронів, отже для діелектричної проникності металу маємо:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b(\omega) + \varepsilon_f(\omega), \quad (1.1)$$

де $\varepsilon_b(\omega)$ – внесок зв'язаних електронів, $\varepsilon_f(\omega)$ – внесок вільних електронів. Внесок зв'язаних електронів, що знаходяться в валентній зоні, в діелектричну проникність металу відсутній при частотах фотонів, при яких відсутні міжзонні переходи між станами валентної d-зони та станами sp-зони провідності. Сказане ілюструє Рис. 1.1, на якому схематично зображено зонну структуру благородних металів.

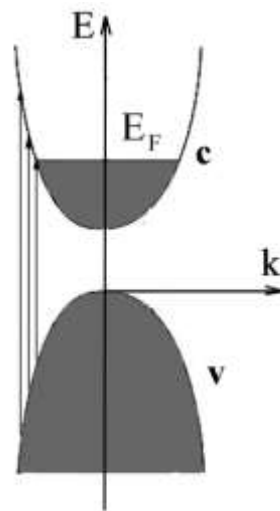


Рис. 1.1. Схема електронної зонної структури благородних металів. Вертикальними стрілками позначено міжзонні переходи [1].

Таким чином, внесок зв'язаних електронів в діелектричну проникність металу та внесок міжзонних переходів є тотожними. У свою чергу, в теорії Друде-Зоммерфельда [2]–[5] показано, що внесок плазми вільних електронів в діелектричну проникність металу визначається виразом

$$\varepsilon_f(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (1.2)$$

де $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}}$ - частота так званих плазмових коливань вільних електронів в об'ємі металу, γ – стала загасання плазмових коливань, n – концентрація вільних електронів, e – заряд, а m^* – ефективна маса електрона.

Плазмові коливання – власні колективні когерентні коливання ансамблю вільних електронів. Наявність плазмових коливань призводить до появи хвиль електронної густини, які, з точки зору квантової механіки, можна представити як газ електронних елементарних збуджень (плазмонів), що мають свою енергію та імпульс. Оскільки такі плазмові коливання – це коливання електронів в об'ємі кристалу, то їх ще називаються об'ємними плазмовими коливаннями з частотою ω_p .

Можна представити діелектричну проникність об'ємного металу як

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \left[\varepsilon_b(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right] + i \left[\frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \right] \quad (1.3)$$

У наближенні малого внеску зв'язаних електронів в діелектричну проникність ($\varepsilon_b \approx 0$) та слабого загасання плазмових коливань ($\gamma \ll \omega_p$), яке добре виконується для благородних металів (срібло, золото, мідь), які найчастіше використовуються в плазмоніці, вираз для діелектричної проникності металу можна записати у вигляді

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.4)$$

При частотах, менших ніж плазмова частота ($\omega < \omega_p$), дійсна частина діелектричної проникності є від'ємною. Це є результатом існування плазми вільних електронів, які екранують зовнішнє електромагнітне поле (зокрема поле зовнішньої ЕМХ, яка падає на поверхню металу). Наслідком цього є так званий скін-ефект, тобто ефект виштовхування зовнішнього електромагнітного поля з об'єму металу. Поле зовнішньої ЕМХ проникатиме тільки в тонкий приповерхневий шар товщиною $\sim \lambda$. Внаслідок цього метали практично повністю відбивають світло, що падає на поверхню металу. Отже, при $\omega < \omega_p$ в металах неможливе поширення об'ємних ЕМХ (об'ємних поляритонів).

У свою чергу, при $\omega > \omega_p$ дійсна частина діелектричної проникності металу стає додатною, тобто метали стають прозорими для ЕМХ. Необхідно зауважити, що об'ємні плазмони є поздовжніми хвилями, тобто плазмові коливання електронів, а отже і відповідний дипольний момент, направлені в напрямку поширення плазмонної хвилі ($\mathbf{d} \parallel \mathbf{k}$). У свою чергу зовнішня ЕМХ є поперечною ($\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$). Оскільки за законом збереження імпульсу при збудженні плазмона фотоном має виконуватись умова $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}$, то звідси отримуємо, що $\mathbf{E} \perp \mathbf{d}$. Як відомо, оператор взаємодії ЕМХ з речовиною $\hat{V} \sim \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$, а тому звідси видно, що оператор взаємодії $\hat{V} = 0$, тобто світлом об'ємні плазмони не збуджуються, вони є нерадіаційними модами.

1.2 Поверхневі плазмонні поляритони на макроскопічних границях розділу метал-діелектрик.

Термін поляритон використовується для позначення ЕМ-хвилі в кристалі, яка виникає за умови резонансу зовнішньої збуджуючої ЕМ-хвилі з власною частотою середовища (частота оптично активного кристалічного коливання, частота екситонного переходу і т.д.) – відповідно кажуть про фононні, екситонні поляритони і т.д.

Для збудження поверхневих поляритонів на границі розділу метал/діелектрик необхідно щоб дійсна частина діелектричної проникності I середовища (металу) була від'ємною, а також щоб вона була меншою, ніж взята з від'ємним знаком діелектрична проникність середовища II (діелектрика), яку ми вважаємо дійсною: $Re \varepsilon < -\varepsilon'$. Це виконується в металах та легованих напівпровідниках в досить широкому спектральному діапазоні: у металах в інфрачервоному, видимому та ультрафіолетовому діапазонах, у напівпровідниках діапазон існування поверхневих поляритонів звужується до інфрачервоного.

Від'ємність дійсної частини діелектричної проникності забезпечується існуванням в них газу вільних носіїв заряду високої концентрації.

В наближенні слабкого загасання ($\gamma \ll \omega_p$) та при відсутності міжзонних переходів частота ППП (ω_{sp}) визначається як:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon'}} \quad (1.5)$$

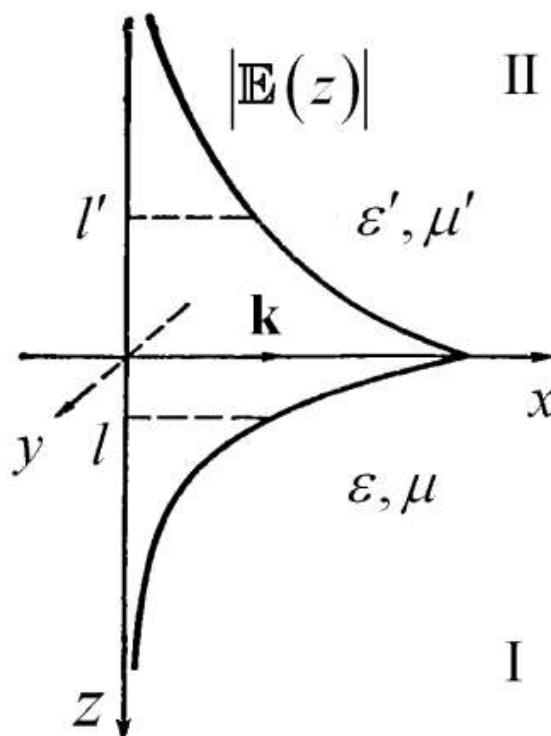


Рис. 1.2 Геометрія задачі про поверхневі поляритони на плоскій границі розділу двох напівнескінченних середовищ.[1]

Розглянемо закон дисперсії поверхневих плазмонних поляритонів, що поширюються вздовж границі розділу двох ізотропних середовищ, тобто діелектрична та магнітна проникності є скалярами $\varepsilon_{ij} = \varepsilon\delta_{ij}$, $\mu_{ij} = \mu\delta_{ij}$ (δ_{ij} – символ Кронекера). Нехай вісь z перпендикулярна до границі розділу середовищ, тоді при $z \geq 0$ маємо середовище I (ε, μ), та при $z \leq 0$ середовище II (ε', μ') відповідно, що і зображено на Рис.1.3. Нехай середовища оптично прозорі та непровідні (діелектричні та магнітні проникності середовищ I та II дійсні), а також $\mu > 0, \mu' > 0$, густина струму $\vec{j} = \vec{0}$ та густина вільних зарядів $\rho = 0$. Таким чином мають задовольнятися макроскопічні рівняння Максвелла:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}\vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \\ \operatorname{rot}\vec{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}; \\ \operatorname{div}\vec{D} &= 0; \\ \operatorname{div}\vec{B} &= 0; \\ \vec{D} &= \varepsilon\vec{E}; \\ \vec{B} &= \mu\vec{H}. \end{aligned} \tag{1.6}$$

Напруженості електричного та магнітного поля задовольняють хвильові рівняння:

$$\Delta\vec{E} = -\frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad \Delta\vec{H} = -\frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}. \tag{1.7}$$

Електричне поле поверхневого поляритона лежить в площині xz , що містить перпендикуляр до межі розділу середовищ та напрям поширення поверхневого поляритона. Ненульовою компонентою магнітного поля є H_y , тобто вектор \vec{H} є перпендикулярним до площини xz .

З наведеного вище можна вивести закон дисперсії поверхневого поляритона:

$$\omega = kc \left(\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon'^2}{\varepsilon\varepsilon'(\varepsilon\mu' - \varepsilon'\mu)} \right)^{1/2}. \tag{1.8}$$

Який для немагнітних середовищ ($\mu = \mu' = 1$) набуває простішого вигляду:

$$\omega = kc \left(\frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon \varepsilon'} \right)^{1/2}. \quad (1.9)$$

Закон дисперсії плазмонних поверхневих поляритонів можна отримати підставивши в загальний вираз (1.9) дійсну частину діелектричної проникності

$$\text{металу} \quad \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_b(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.10)$$

Щоб проаналізувати його, побудуємо графік функції $k(\omega) = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \right)^{1/2}$:

$\varepsilon_1(\omega)$ є монотонною функцією ω , отже $\omega(k)$ також монотонно зростає від 0 при $k = 0$ до ω_{sp} при $k \rightarrow \infty$, що зображено Рис. 1.3.

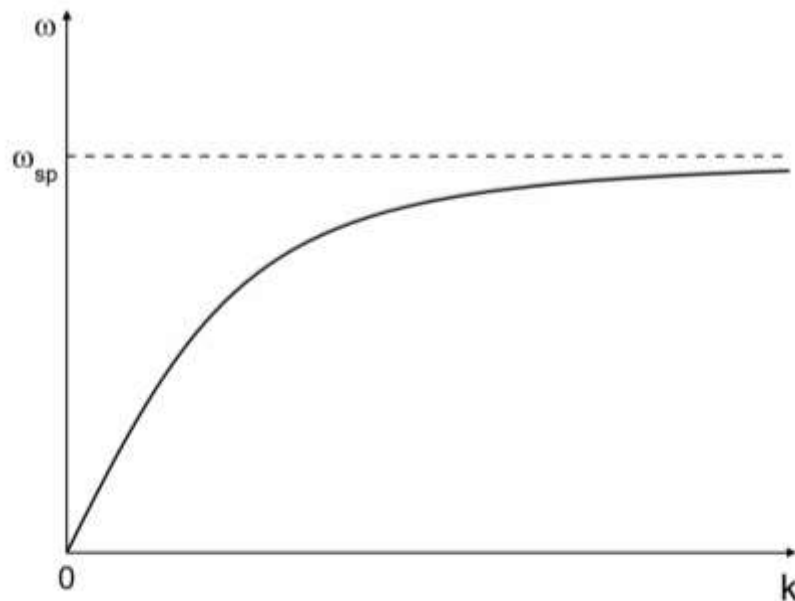


Рис. 1.3. Закон дисперсії ППП на плоскій границі розділу.

1.3 Локалізовані поверхневі плазмони в наночастинках металів та металевих наноструктурах

Поверхневі плазмонні збудження в наночастинках металів, або ж поверхневі плазмони, суттєво відрізняються від відповідних збуджень на поверхнях об'ємних металів. У випадку об'ємних металів ППП є

делокалізованими, а поверхневі плазмони в наночастинках металів – локалізованими модами. У наночастинках металів поверхневі плазмонні моди є радіаційними модами, на відміну від нерадіаційних ППП, тобто пряме перетворення фотона в поверхневий плазмон і навпаки є можливим [5]. Таким чином виникає можливість досліджувати електронні (поверхневі плазмонні збудження) в наночастинках металів традиційними методами оптичної спектроскопії (передусім поглинання та фотолюмінесценції) аналогічно до електронних (екситонних) збуджень в наночастинках та нанокластерах напівпровідників.

Розглянемо теорію Мі (1908) – теорію розсіяння (дифракції) плоскої електромагнітної хвилі на однорідній сфері довільного розміру.[6] Вважаємо середовище непоглинаючим, а середовище і частинку немагнітними ($\mu = 1$). Геометрію задачі зображено на Рис. 1.4. Вважатимемо, що падаюча хвиля поширюється у напрямку осі z , і поляризована вздовж осі x . Також додатково вводимо нижні індекси для позначення падаючого (i), внутрішнього (l) та розсіяного (s) поля. Система рівнянь Максвелла у такому випадку для напруженостей електричного \vec{E} та магнітного \vec{H} полів матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= -\frac{i\omega\varepsilon}{c} \vec{E}; \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= \frac{i\omega\mu}{c} \vec{H}; \\ \operatorname{div} \vec{E} &= 0; \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0, \end{aligned} \tag{1.11}$$

де $\vec{E}, \vec{H} \sim e^{-i\omega t}$.

К. Борен і Д. Хафмен [7], ймовірно, вперше отримали точні вирази для перерізів екстинкції та розсіяння сферичної частинки, які визначаються через θ і φ складові полів \vec{E} та \vec{H} поза частинкою:

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (E_{i\varphi} H_{s\theta}^* - E_{i\theta} H_{s\varphi}^* - E_{s\theta} H_{i\varphi}^* + E_{s\varphi} H_{i\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi ;$$

$$\sigma_{sca} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (E_{s\theta} H_{s\varphi}^* - E_{s\varphi} H_{s\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi .$$
(1.12)

При цьому перерізом процесу називається величина $\sigma = K/n$, де n – концентрація частинок, а K – коефіцієнт екстинкції (розсіяння, поглинання) в співвідношенні $I(x) = I_0 e^{-Kx}$.

Враховавши що поле падаючої та розсіяної хвиль являє собою лінійну суперпозицію базисних сферичних хвиль, можна отримати остаточні вирази для перерізів екстинкції та розсіяння:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) ;$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) .$$
(1.13)

Звідки переріз поглинання можна виразити як

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} .$$
(1.14)

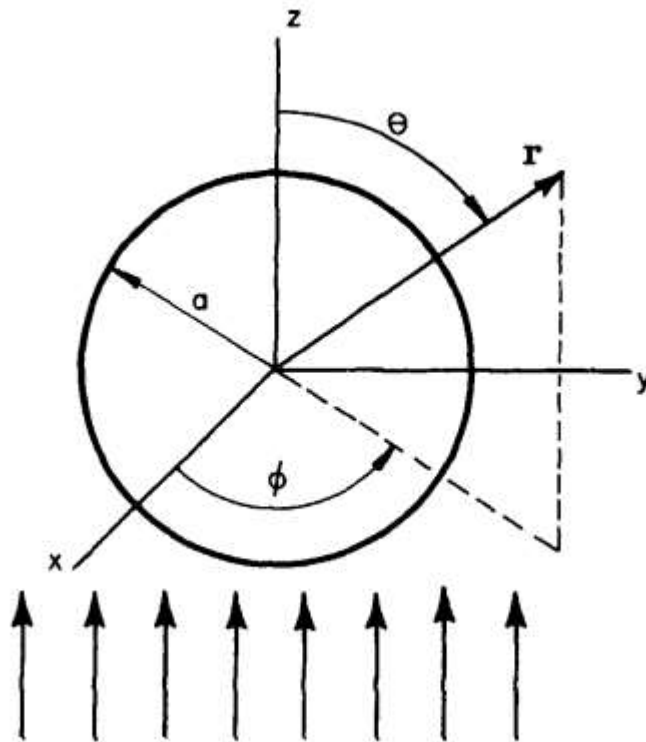


Рис. 1.4. Геометрія задачі розсіяння плоскої лінійно поляризованої електромагнітної хвилі ізольованою сферичною частинкою радіуса a [7].

Розсіяне частинкою поле можна розкласти як набір парціальних хвиль з номером n , електричною складовою $\sim a_n$ та магнітною складовою $\sim b_n$. Структура силових ліній розсіяного частинкою поля визначається порядком n . На Рис. 1.5 зображено проекції парціальних хвиль: (а) – магнітні силові лінії у площині yz ; (б) – електричні силові лінії у площині xz . При цьому $n=1$ відповідає дипольним хвилям, $n=2$ - квадрупольним, $n=3$ - октупольним і т.д.

Оптичні властивості малих частинок ($a \ll \lambda$) майже повністю визначаються дипольною модою, а при розмірах частинок $a \geq 75 - 100$ нм потрібно враховувати внесок парціальних хвиль з $n \geq 2$ - чим більший розмір частинки, тим більший внесок дають моди вищих порядків.

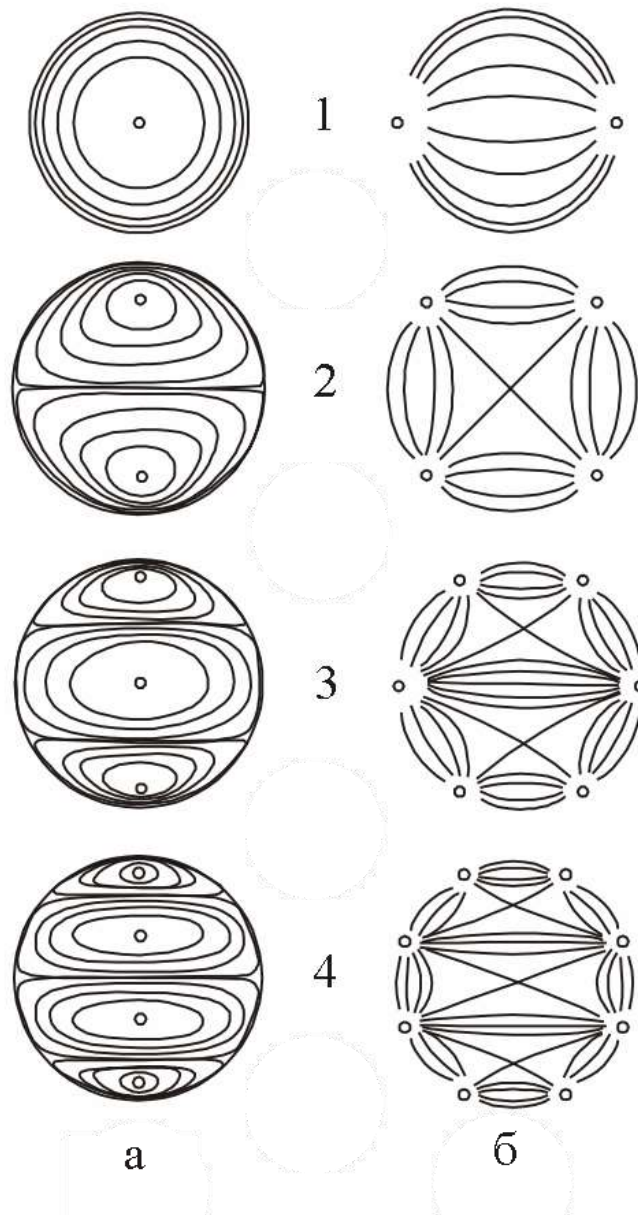


Рис.1.5. Просторовий розподіл магнітних (а) та електричних (б) силових ліній для перших чотирьох парціальних хвиль ($n = 1, 2, 3, 4$).[1]

Як приклад розрахунку реальних систем розглянемо зміну спектрів екстинкції наносфери Au у водному середовищі, комп'ютерно розрахованих за теорією Мі, при зміні її радіусу від 10 до 100 нм (Рис.1.6). При малих розмірах виникає лише один дипольний пік поблизу 520 нм, який зсувається в довгохвильовий бік з зростанням радіусу. Однак, для частинок більше 50 нм, на короткохвильовому плечі основного дипольного піку проявляється

додатковий квадрупольний пік. Аналогічні спектри отримуються і для срібної сферичної НЧ в повітрі. [8]

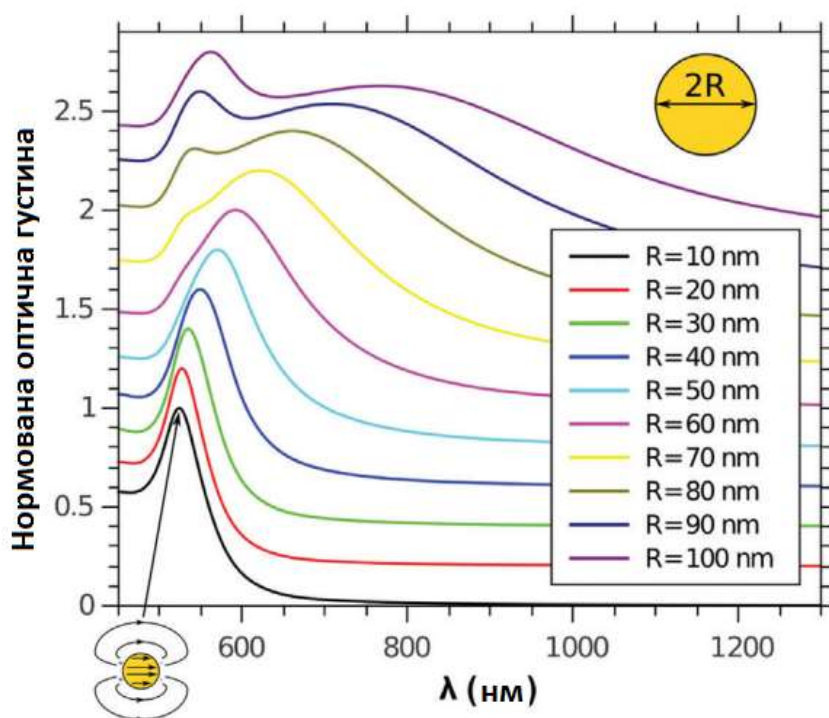


Рис. 1.6. Спектри екстинкції золоті сферичної НЧ у воді, розраховані на основі теорії Мі [8].

Важливо зазначити, що в спектрах розсіяння переважає дипольна мода, а в спектрах поглинання – квадрупольна. Різниця виникає через те, що квадрупольна мода має слабкий дипольний момент порівняно з дипольною, це добре видно з розподілу зарядів на поверхні НЧ на Рис.1.5. Ця ж характеристика визначає - чи може ця мода бути збуджена дальнім полем (і відповідно проявлена в спектрах розсіяння), і чи буде змінюватись ширина плазмонного резонансу. В загальному, плазмонні моди з ненульовим дипольним моментом будуть мати ширший пік (так звані яскраві моди, або ж *bright modes*) ніж плазмонні моди з слабким дипольним моментом (так звані темні моди, або ж *dark modes*). Останні втрачають енергію лише за рахунок внутрішньої дисипації, в той час як попередні мають втрати енергії і у внутрішню дисипацію і в розсіяння.

Як сказано вище, у випадку ізольованої сферичної частинки малої порівняно з довжиною хвилі $a \ll \lambda$, достатньо врахувати лише дипольні моди ($n=1$) і це значно спрощує вирази для перерізів розсіяння та поглинання світла:

$$\sigma_{abs} = 4\pi k_m a^3 \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right), \quad (1.15)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k_m^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (1.16)$$

де $k_m = 4\pi \sqrt{\varepsilon_m} / \lambda$.

Інтенсивність розсіяного світла буде визначатись поляризацією падаючого світла, при цьому для розсіяного світла $I_{sca} \sim \frac{1}{\lambda^4}$, тобто матиме місце чисто релєївське розсіяння світла.

Переріз поглинання пропорційний об'єму частинки ($\sim a^3$), а переріз розсіяння – квадрату об'єму ($\sim a^6$), тому для малих частинок в екстинкції переважатиме поглинання світла, у той час як для великих частинок послаблення світлового потоку відбуватиметься здебільшого за рахунок розсіяння. Знаючи переріз розсіяння частинок та фактор заповнення композиту

$$f = \frac{V_{нч} N}{V} \quad (1.17)$$

можна знайти коефіцієнт поглинання композиту:

$$K = 9f \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (1.18)$$

Звідки видно, що при наближенні знаменника до нуля повинне мати місце резонансне поглинання світла. Така ситуація добре виконується для металів з малим загасанням ($|\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m| \gg \varepsilon_2$), для яких можна знехтувати доданком ε_2^2 . Тоді умовою резонансу буде

$$\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 = -2\varepsilon_m. \quad (1.19)$$

Для ефективної діелектричної проникності отримаємо співвідношення

$$\text{Максвелла:} \quad \tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + 3f \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (1.20)$$

Межі застосування формули Максвелла - умова для значень фактора заповнення композиту наночастинками:

$$f \ll \left| \frac{\varepsilon + 2\varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m} \right| \quad (1.21)$$

Але в реальних середовищах з масивом сферичних частинок в матриці існує взаємна поляризація частинок, яку необхідно враховувати. У випадку малих частинок $a \ll \lambda$ і малого фактора заповнення $f \ll 1$ основний внесок у поляризацію буде давати диполь-дипольна взаємодія. У таких умовах для локального поля виконується відоме співвідношення Лоренца:

$$E_{\text{лок}} = \langle E \rangle + 4\pi A P, \quad (1.22)$$

де P – поляризація середовища, а параметр A визначається структурою (симетрією) системи, у випадку кубічної симетрії або хаотичного розподілу наночастинок в гетеросистемі - $A = 1/3$. Поляризація середовища у свою чергу буде визначатися як:

$$P = n\alpha E_{\text{лок}}, \quad (1.23)$$

де n – концентрація частинок, а α – їх дипольна поляризованість. Вираз для ефективної діелектричної проникності:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \left(1 + 3f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon(1-f) + \varepsilon_m(2+f)} \right) \quad (1.24)$$

Узагальнимо до D -розмірної гетеросистеми - ефективна діелектрична проникність буде визначатись як:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{Df\alpha^*}{1-f\alpha^*} \right), \quad (1.25)$$

де $\alpha^* = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + (D-1)\varepsilon_m}$. Це і є формула Максвелла-Гарнета, в якій враховано

диполь-дипольну міжчастинкову взаємодію при малих факторах заповнення.

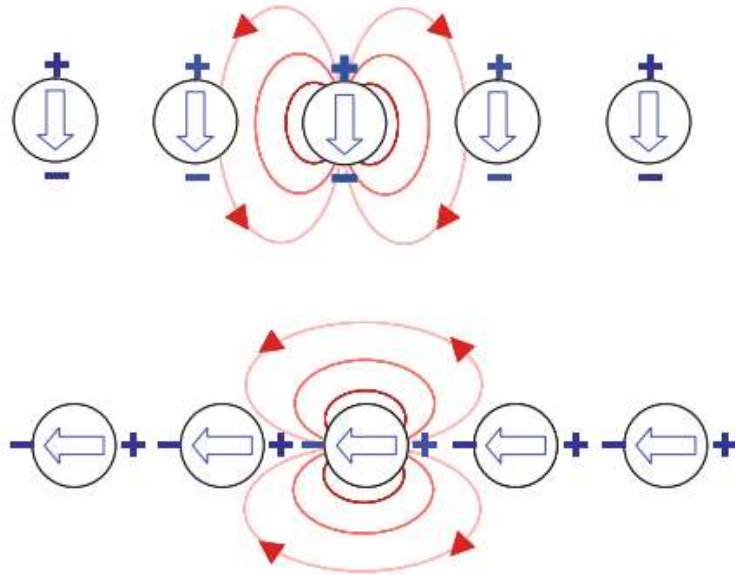


Рис.1.7. Схематичне зображення близькопольової взаємодії між металевими наночастинками для двох різних поляризацій [5].

Взаємодія між частинками призводить до спектрального зсуву піку плазмонного резонансу, порівняно з випадком окремих частинок. Як зображено на Рис.1.7, сила що діє на осцилюючі електрони в кожній частинці композиту може посилюватись або послаблюватись внаслідок розподілу зарядів в сусідніх частинках при взаємодії з ними. В залежності від напрямку поляризації збуджуючого випромінювання, це призводить до «блакитного» - для поперечних мод, чи «червоного» - для поздовжніх мод зсуву плазмонного резонансу [5].

Наприклад, зсув резонансної частоти для одновимірного масиву золотих наночастинок $D = 50$ нм при зміні відстані між частинками експериментально отримано методами спектроскопії дальнього поля [9] і наведено на Рис. 1.8. В залежності від поляризації падаючого світла змінюється і напрямок зсуву. Експериментальні точки досить добре накладаються на криві d^{-3} , як і передбачено теорією в наближенні наночастинок як точкових диполів. При збільшенні відстані до 150 нм ($3 \times D$) фактично можна вважати частинки ізольованими, зсуву від частоти окремої частинки ω_0 не спостерігається.

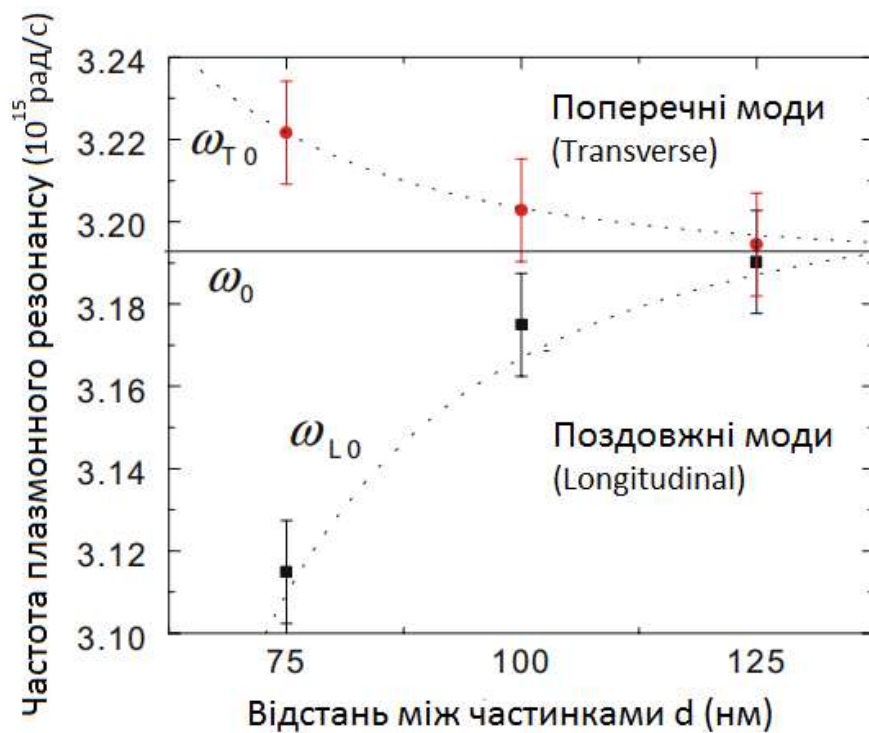


Рис.1.8. Залежність положення плазмонного піку від міжчастинкової відстані d , для поздовжнього L0 та поперечного T0 збудження колективної моди. Пунктирна лінія – теоретично розрахована крива d^{-3} згідно моделі взаємодії точкових диполів [9].

1.4 Близькопольова взаємодія в планарних плазмонних резонаторних структурах типу «моношар НЧ металу/діелектричний прошарок/плівка металу». Колективізована щілинна мода в таких наноструктурах

Важливою властивістю нанорозмірних частинок металів є підсилення електромагнітного поля в оптичному діапазоні. Локальне поле поблизу поверхні металевих наноструктур може на кілька порядків перевищувати поле падаючої світлової хвилі. Ця особливість нанорозмірних металів лежить в основі багатьох процесів взаємодії світла з речовиною у системах, зв'язаних з металевими наноструктурами. Найсуттєвіше підсилення поля у плазмонних

наносистемах відбувається поблизу шорстких поверхонь, наночастинок та у нанометрових проміжках (щілинах) між наночастинками [10]–[12]. На сьогоднішній день дослідження складних плазмонних систем, що складаються з багатьох металевих наночастинок, гальмується труднощами, пов'язаними з необхідністю забезпеченням високої точності при заданні відстані між наночастинками при виготовленні таких систем. Навіть створення такої відносно простої системи, як дві сферичні НЧ, розділені контрольованим нанометровим проміжком, є проблемою при колоїдному синтезі чи літографічному методі. Однак, існує інший варіант геометрії плазмонних наноструктур, у яких реалізована нанорозмірна щілина між окремими елементами системи – металеві НЧ, розміщені над металевою плівкою. У такій наносистемі відстань можна контролювати досить точно, змінюючи товщину діелектричного прошарку між наночастинками і металевою плівкою [13]. Добре відомо, що, загалом, взаємодія між наночастинками і підкладкою суттєво змінює оптичний відгук наночастинок.

Система, яка складається з металевих наночастинок, що взаємодіють з тонкою металевою плівкою, займає важливе місце в плазмоніці. Цікаві ефекти у такій системі виникають через взаємодію локалізованих поверхневих плазмонів в наночастинках та делокалізованих поверхневих плазмонних поляритонів в плівці, яка є особливо сильною при відстанях між наночастинками та плівкою, менших ніж ~ 50 нм. Якщо помістити НЧ металу поблизу металевої плівки, то може спостерігатися істотне зменшення ширини лінії дипольного плазмонного резонансу та підвищення ефективності розсіяння світла [14]. Експериментально встановлено, що для такої системи спостерігаються суттєві зсуви смуг поверхневих плазмонів, внаслідок чого така система може ефективно використовуватись в сенсориці [15].

Поверхневий плазмонний резонанс чутливий до форми та розміру наночастинок та товщини металевої плівки, а також до діелектричної проникності та товщини шару, що їх розділяє. З експериментів відомо, що спостерігається зсув піків у спектрах розсіяння при зміні товщини

діелектричного прошарку [16]. На Рис. 1.9 зображено отримані в роботі [15] спектри пропускання НЧ золота, що знаходяться на різних відстанях від золотої плівки. Спостерігається блакитний зсув піків при збільшенні товщини прошарку, тобто при збільшенні відстані між НЧ та плівкою, що узгоджується з передбаченими теоретично залежностями [13].

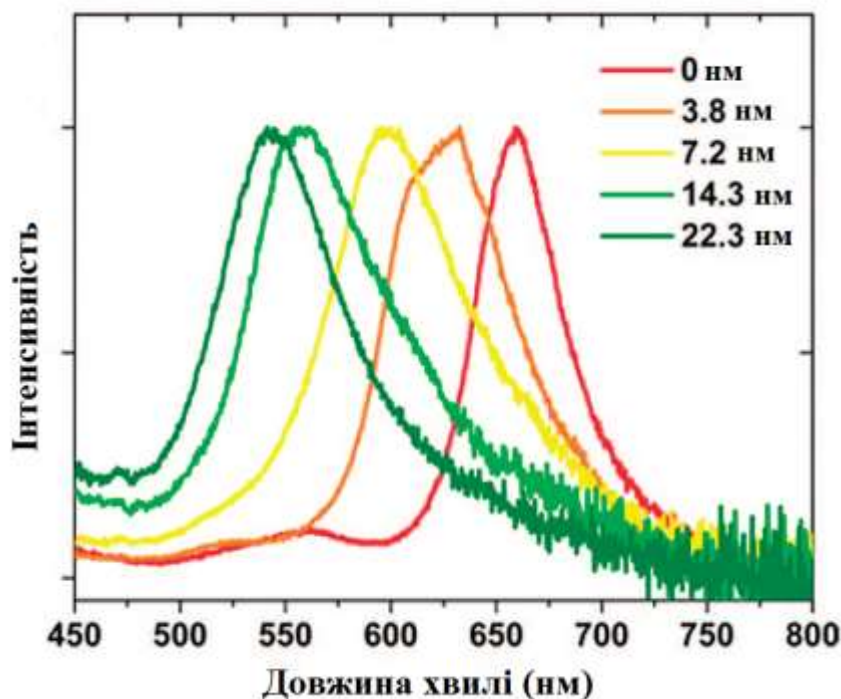


Рис. 1. 9. Спектри релєвського розсіяння системи «слабковзаємодіючі НЧ Au/ прошарок поліелектроліту / плівка Au». Товщина прошарку 0 – 22,3 нм [15].

Наявність металевої підкладки (плівки) порушує симетрію поля ізольованих наночастинок і зумовлює сильну взаємодію між плазмонними модами самої НЧ та її індукованого відображенні в плівці. У щілині між наночастинками та плівкою виникають так звані «гарячі точки» (hot spots) – просторові області з високою концентрацією (густиною енергії) поля, що є важливим для застосувань в сенсорах та підсилювачах. Також систему «НЧ-плівка» можна використовувати як універсальну основу для дослідження фундаментальних нанофотонних явищ, зокрема нелокальності ЕМ-поля та квантового тунелювання в щілинах з товщинами, меншими ніж 0,5 нм. Наприклад, для системи «наночастинка Au/ прошарок Si /плівка Ag»

найбільше підсилення поля досягається при нульовій товщині прошарку, тобто коли плівка Si відсутня. Змінюючи товщину прошарку можна контрольовано змінювати спектральне положення піку ППР, а також його спектральну півширину в спектрах відбивання [10]. Рис. 1.10 демонструє результати розрахунків просторового розподілу поля у щілині між металевими НЧ та металевою підкладкою. Видно, що найвища інтенсивність поля (гарячі точки) утворюється у щілині між частинкою та плівкою.

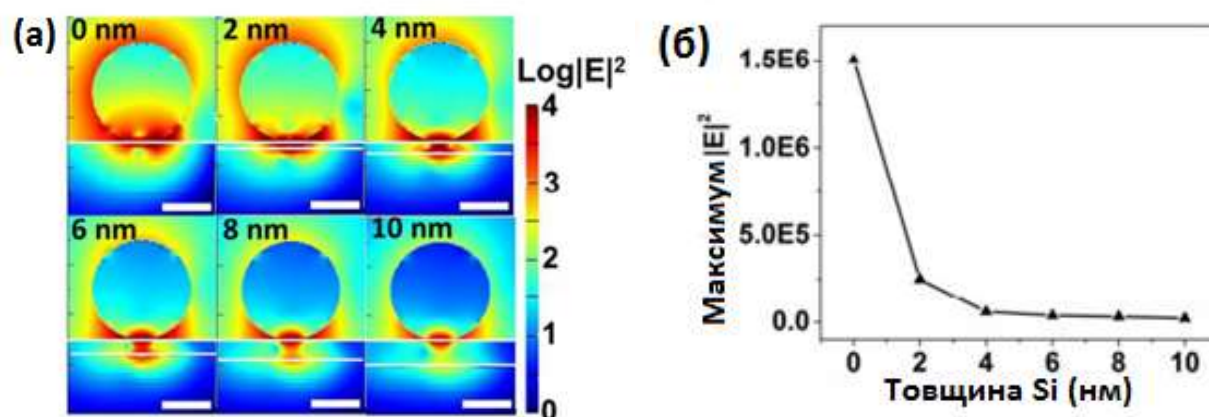


Рис. 1.10. Розподіл електромагнітного поля (а) і максимум підсилення (б) для сферичних наночастинок Au (діаметр $d = 40$ нм) на плівці Ag (товщина $h = 46$ нм), розділених плівкою Si змінної товщини при опроміненні такої системи світлом з довжиною хвилі $\lambda_{зб} = 655$ нм [10].

Такі ж залежності – зростання інтенсивності та “червоний” зсув при зменшенні товщини прошарку між наночастиною та плівкою- отримано розрахунками в роботі [13] з застосуванням гідродинамічних рівнянь для опису руху електронів в металі з урахуванням електрон-електронного відштовхування для системи «НЧ Au / плівка Au» і наведено на Рис.1.11. Щоб врахувати проникнення поля в приповерхневі шари металу, вводиться параметр нелокальності β ($\beta = 1,0 \times 10^6$ м/с – реалістичне значення). Врахування нелокальних ефектів накладає обмеження на підсилення, зменшуючи коефіцієнт підсилення.

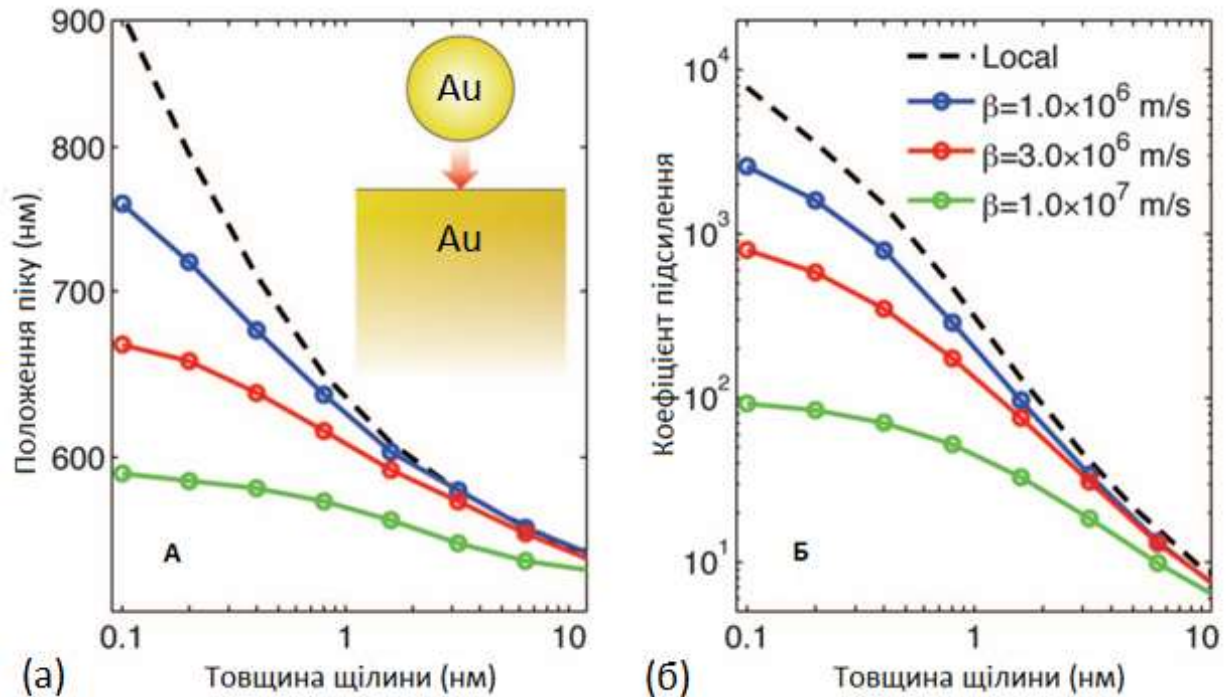


Рис. 1.11. Розрахована залежність положення піку ППР (а) та коефіцієнта підсилення електромагнітного поля (б) в залежності від товщини щілини між золотою наночастинкою та золотою плівкою ($r_{\text{нч}} = 30 \text{ нм}$, $h_{\text{пл}} = 300 \text{ нм}$) [13].

У випадку окремих наночастинок поблизу плівки, що відповідає системам, що містять слабо взаємодіючі НЧ, досліджують вплив зміни товщини щілини на параметри плазмонних мод окремих наночастинок. Проте, окремою задачею є дослідження ефектів впливу металевої підкладки на плазмонні моди в масивах сильно взаємодіючих наночастинок. Навіть неупорядковані масиви наночастинок, створені методами осадження, дають можливість отримати достатньо великі за площею резонаторні структури сантиметрових розмірів. Оптимізуючи середню відстань між частинками та ширину проміжку можна отримати майже абсолютне поглинання на деяких частотах [17], [18]. Значно підсилене поглинання світла певної частоти дозволяє використовувати такі системи у фотоприймачах з гарячими електронами (hot-electron photodetectors)[19], сонячних елементах для

збирання сонячного випромінювання [20], підсилення нелінійних оптичних процесів, тощо [21].

У наносистемах з масивом металевих наночастинок поблизу металевого дзеркала у щілині між частинками та плівкою виникає сильна взаємодія, що призводить до гібридизації (змішування) поверхневих плазмонів в масиві наночастинок та делокалізованих поверхневих плазмонних поляритонів у металевій плівці [14], [21], [22]. Як наслідок – формування у щілині нової колективізованої плазмонної моди системи «шар НЧ металу/тонкий діелектричний прошарок/ плівка металу» як цілого, так званої щілинної моди [8], [23], [24]. Таким чином, структура такого типу діє як планарний плазмонний нанорезонатор, власною модою якого є щілинна мода. У такому випадку електромагнітне поле зосереджується у малому об'ємі між наночастинками та плівкою, що призводить до значного підсилення поля, тобто генерації просторово розподілених у щілині «гарячих точок» (extended hot spots). Важливо, що такі плазмонні резонаторні структури з щілинами можна виготовляти на великих площах, використовуючи добре розроблені методики термічного вакуумного напилення з відпалом замість дороговартісного та тривалого методу електронно-променевої епітаксії.

Для досліджень щілинної моди використовують різноманітні види плазмонних резонаторів. Наночастинки можуть бути інкорпоровані в SiO_2 -матрицю або осаджені поверх діелектричного шару, можуть бути виготовленими з різних металів, варіюватись за формою та розмірами. При цьому, резонаторні структури, що містять несферичні НЧ з гострими кутами, забезпечують більше підсилення електромагнітного поля, ніж структури, що містять сферичні НЧ.

Використовуючи темнопольову спектроскопію, у роботі [25] було досліджено спектральні властивості плазмонної щілинної моди в системах нанорозмірних сферичних мономерів та димерів, розташованих поблизу плівки металу.

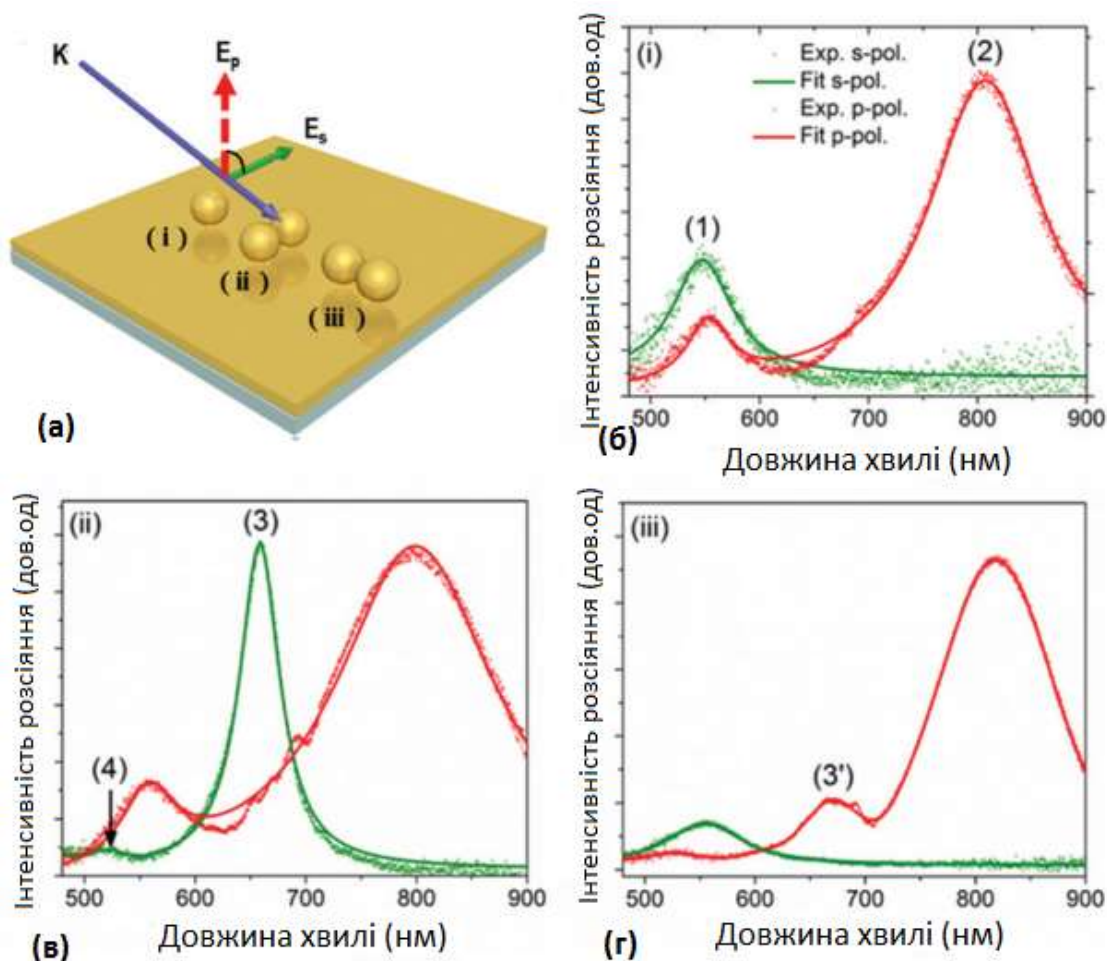


Рис. 1.12. Схематичне зображення конфігурації освітлення s- та р-поляризованим світлом мономеру та ортогональних димерів наночастинок Au на золотій плівці (а), спектри розсіяння для трьох конфігурацій і-iii (б-г) [25].

Поєднуючи експериментальні дані з результатами чисельного моделювання, було виявлено, що система «мономер(наночастинка)-плівка» має дві гібридизовані дипольні плазмонні моди, які характеризуються різними напрямками коливань вільних електронів та силою осцилятора. При цьому в системі димер-плівка в спектрі розсіяння проявляється два додаткових піки – один інтенсивний і вузький, що відповідає дипольній моді, другий відповідає гібридизованій резонансній моді вищого порядку. Обидва піки поляризовані вздовж осі димеру, що зображено на Рис. 1.12. Поляризаційну залежність випромінювання, розсіяного димером зі сферичних наночастинок, розташованого поблизу плівки, можна використати для оптичного розрізнення

від мономерів, та одночасного визначення просторової орієнтації димеру зі значною точністю. Отже, високочутливий плазмонний резонанс можна використовувати для нанометрології [13].

Отже, для нанорезонаторів типу «шар НЧ металу/діелектричний прошарок/ плівка металу» можна контролювано змінювати спектри поглинання та розсіювання, а відстанню між частинками та металевою плівкою регулювати характеристики щілинної моди [26], [27], змінюючи товщину шару діелектрика, в нанометровому і навіть субнанометровому діапазоні. Крім товщини діелектричного шару спектральні властивості щілинної моди чутливі і до інших чинників, включно з матеріалом самих наночастинок, їх розміром, формою та відстанню між частинками, товщини металевої плівки, кута падіння електромагнітного випромінювання та його поляризації. Ці властивості роблять систему з масиву наночастинок і металевої плівки, розділених діелектричним прошарком, багатообіцяючою основою для поверхнево-підсиленої спектроскопії КРС (SERS) [26], [28], [29], плазмон-підсиленої фотолюмінесценції (SEPL, SEF) [10], [30] та інших.

1.5 Плазмонне підсилення оптичних процесів в планарних плазмонних резонаторних структурах

Багато сучасних досліджуваних систем малої товщини (2D-матеріали, тонкі плівки, тощо) мають чимало незвичайних фундаментальних фізичних властивостей, зокрема широко відомими є унікальні характеристики графену [31], можливість контролю ширини забороненої зони багат шарових гетероструктур [32], [33] і т.д. Такі матеріали є дуже перспективними для практичних застосувань – в тонкоплівкових сонячних елементах [34], [35], фотодетекторах [36], фотокаталізі [37] та ін. Однак, слабка поглинання та низька ефективність випромінювання таких систем створюють проблеми при їх застосуванні. Для розв'язання проблеми підсилення оптичного відгуку тонких структур важливо покращити взаємодію світла з речовиною, що є

можливим при комбінації таких структур з металевими плазмонними нанорезонаторами, в щілині яких є можливим збудження колективної щілинної моди.

Випромінювачі, наприклад флюоресціюючі молекули, розташовані в щілині, під дією підсиленого поля мають суттєво вищі коефіцієнти ефективності поглинання та випромінювання, що призводить до суттєвого збільшення квантового виходу люмінесценції. Інтегрувати в щілину можна різні матеріали – квантові точки, моно- та багатошарові дихалькогеніди перехідних металів, флюоресцентні барвники та ін. Просторове положення, орієнтація дипольного моменту випромінювача критично важливі, оскільки локальні поля в щілині можуть суттєво змінюватись на відстані кількох нанометрів і вибірково краще взаємодіяти з диполем лише певної орієнтації. Для досягнення такого рівня контролю використовують точні методи заданої орієнтації молекули, наприклад макроциклічні молекули кукурбітурілу [38] чи ДНК-орігамі [39].

Визначальними конкуруючими процесами, які впливають на квантовий вихід випромінювання в плазмонних нанорезонаторах є: плазмонне підсилення - за рахунок значної інтенсивності локального плазмонного поля збільшує інтенсивність флюоресценції, та безвипромінювальні переходи в метали - зменшують інтенсивність флюоресценції. У літературі наводяться обидва ефекти в подібних структурах: і підсилення люмінесценції до 30 000 разів [40], і загасання – спостерігається складна залежність від розмірів та геометрії структури, розташування і характеристик випромінювача, умов збудження. Зміна інтенсивності флюоресценції визначається квантовим виходом випромінювання (K), ефективності збудження (γ_{ex}) та поглинання (η). Високий рівень збудження поблизу рівня насичення призводить до високої імовірності спонтанного випромінювання (γ_{sp}), що дозволяє випромінювачу повторно збуджуватись через коротші проміжки часу, також підсилюючи флюоресценцію. Також, одним з механізмів, який пояснює підсилення імовірності спонтанної флюоресценції молекул-випромінювачів у

плазмонному резонаторі є збільшення локальної густини станів електромагнітного поля (Purcell effect) [41]. Випромінювання молекул у плазмонному резонаторі, порівняно з вільною молекулою (γ_0), матиме коефіцієнт підсилення $E = \frac{\gamma}{\gamma_0}$, де $\gamma = \eta\gamma_{ex}\gamma_{sp} K$ [21]. Якщо квантовий вихід початково близький до 100%, то його можна лише зменшити, але для деяких випадків, наприклад квантових точок, що випромінюють в інфрачервоному діапазоні [42], квантовий вихід можна збільшити.

Резонаторні плазмонні наноструктури активно досліджуються і застосовуються для різноманітних біомедичних систем та систем фотоніки. Властиве наночастинкам сильне поглинання, зумовлене збудженням ППР, робить можливим нагрівання нанорозмірної області біля їхньої поверхні, що можна використати для фототермічної терапії при лікуванні раку чи для термоакустичної візуалізації.

Спектроскопічні експериментальні методики, в яких використовується підсилення оптичних процесів за рахунок підсилення локального поля поблизу поверхні нанорозмірних металів при збудженні в них поверхневих плазмонів називаються методиками спектроскопії поверхневого підсилення. Такими оптичними процесами є комбінаційне розсіяння світла (SERS), поглинання світла в інфрачервоному діапазоні (SEIRA), фотолюмінесценція (SEPL) молекулами та кластерами. Як приклад, на Рис.1.13. наведено спектри поверхнево-підсиленого комбінаційного розсіяння світла тіоніну за допомогою масиву золотих НЧ та золотої плівки [29].

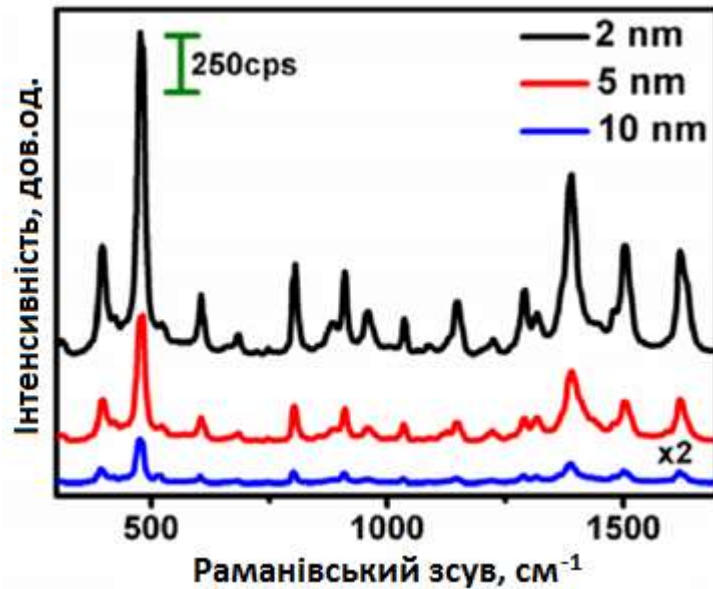


Рис.1.13. Спектри поверхнево-підсиленого КРС тіоніну, $\lambda_{36} = 633$ нм, за допомогою масиву наночастинок золота на золотій плівці, розділених плівкою SiO_2 різної товщини [29].

Крім підсилення оптичних процесів за участю зовнішніх по відношенню до НЧ об'єктів, сильне локальне поле поверхневих плазмонів також підсилює внутрішні оптичні переходи в самій наночастиці металу, наприклад процес фотолюмінесценції металевих наночастинок – рідкісне явище, зареєструвати яке вдається виключно за рахунок плазмонного підсилення [43].

Підвищення напруженості електромагнітного поля поблизу металевих наноструктур при збудженні ППР можна використати не лише для підсилення різноманітних лінійних оптичних ефектів, а й для багатьох типів нелінійних оптичних процесів – генерації другої та третьої гармоніки, двофотонного поглинання та ін. При двофотонному поглинанні система взаємодіє з фотонами ширшого спектрального діапазону, а отже поглинає більшу частину енергії випромінювання, що вигідно застосовувати, наприклад, у сонячних елементах.

Резонаторні структури на основі масиву металевих наночастинок та металевої плівки можуть підсилювати фотовідгук тонких плівок. Двовимірні кристали MoS_2 , які використовують флюоресцентні об'єкти та для фотодетектування, самі по собі поглинають менше 10% падаючого світла, але якщо їх помістити в щілину між масивом наночастинок та металевою плівкою то фотовідгук значно збільшується, що проілюстровано на Рис.1.14 – інтенсивність фотолюмінесценції підвищується в 110 разів, а ефективність фотогенерації струму зростає на 880% [24].

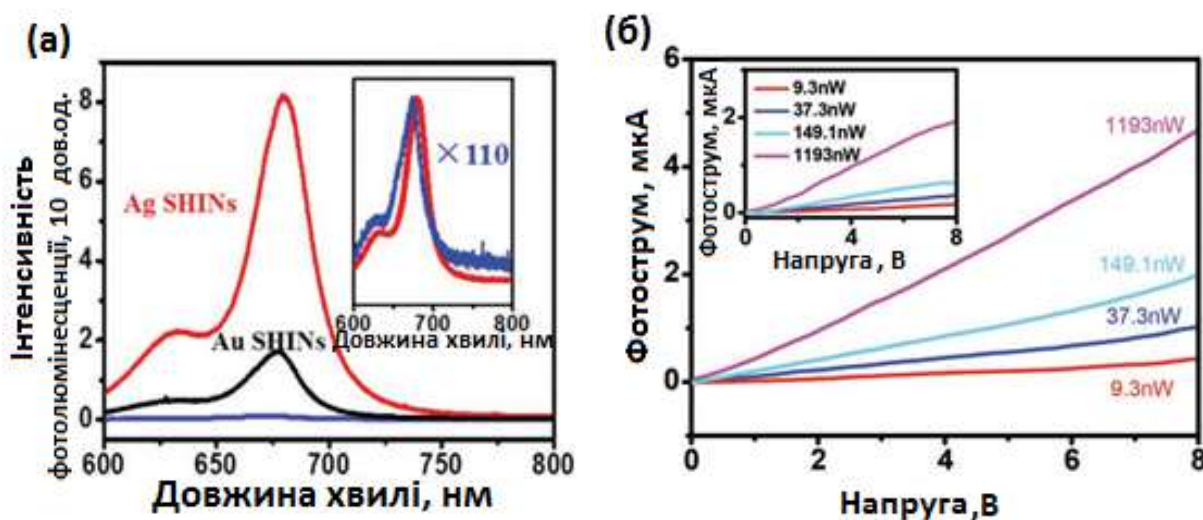


Рис. 1.14. Спектри фотолюмінесценції моношару MoS_2 до та після додавання ізольованих за допомогою SiO_2 наночастинок Au та Ag (а), залежність фотоструму MoS_2 фотодетектора до та після додавання ізольованих за допомогою SiO_2 наночастинок Ag (б) [24].

Також важливим завданням у сучасних дослідженнях є розробка методів та технік для чутливого детектування біомолекул в різних біологічних системах при кімнатній температурі. Одним із найчутливіших методів для дослідження фізичних процесів, що протікають у живих системах, є флюоресцентна спектроскопія. Зокрема, цей метод успішно застосовується для секвенування дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК), критично важливого процесу для розуміння роботи живих організмів, у тому числі процесів генетичної транскрипції та трансляції [44].

Проблемою у цьому випадку є квантовий вихід власної люмінесценції основних нуклеотидів – високі значення досягаються лише при низьких температурах поза температурним діапазоном живих організмів. Для 5'-аденозин-монофосфату (АМФ) квантовий вихід флюоресценції дорівнює 0,4, фосфоресценції – 0,6 при низьких температурах (77 К) [45]. У той же час, при кімнатній температурі квантовий вихід 5'-дезоксиденозин-монофосфату (дАМФ) становить 7×10^{-5} [46], що значно менше достатнього рівня для флюоресцентних досліджень. Таким чином, важливим завданням є підсилення люмінесценції нуклеїнових кислот та нуклеотидів при високих (кімнатних) температурах. Часто для цього використовують додаткові маркери – молекули специфічних флюоресцентних барвників, для візуалізації молекул та клітин, а також процесу секвенування ДНК в різних оптичних діапазонах [47], [48]. Однак у такого методу є свої недоліки, що спонукає до пошуку інших варіантів.

Щоб підвищити загальний квантовий вихід флюорофорів застосовують властивість нанорозмірних металів підсилювати електромагнітне поле поблизу поверхні, внаслідок збудження поверхневого плазмонного резонансу [49], [50], яке призводить до зростання інтенсивності випромінювання, і таким чином, квантового виходу флюорофорів [11]. Також, наноструктури металів підсилюють поглинання збуджуючого випромінювання [51]. Отже, метод поверхнево підсиленої флюоресценції можна застосовувати для безбарвникового детектування біомолекул, у тому числі й основ ДНК [52], [53].

Для досягнення значного підсилення важлива конфігурація та однорідність наноструктур. Деякі типи морфологій структур, що використовують для поверхнево-підсиленої люмінесценції: металеві наноструктури з гострими кутами [54]–[56], періодичні металеві наноструктури [12], [57], [58], плазмонні резонатори [43], [59]. Спільною для всіх випадків є наявність «гарячих точок» з сильним електромагнітним полем, що спричинене близькопольовою взаємодією між компонентами

наноструктур. Дизайн резонаторів може мати різні варіанти: димер з металевих наночастинок [30], [49], [60], металеві НЧ на металевій підкладці-дзеркалі (NanoParticlesOnMirror = NPOM) [22], [29], металеві плівки, розділені діелектричним прошарком (Metal-Insulator-Metal = MIM) [35], [61], нанопатчові (nanopatch) оптичні антени [62] та інші.

1.6 Морфологія та оптичні властивості лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС)

Періодичні наноструктури на поверхні металу також є плазмонними метаповерхнями, що дають плазмонне підсилення. Зокрема лазерно-індуковані періодичні структури [12], [58], сформовані під дією потужного лінійно поляризованого лазерного випромінювання. Механізми формування ЛППС досить складні. Поглинання випромінювання електронною системою опроміненого матеріалу супроводжується передачею енергії гратці та різними термічними, гідродинамічними та хімічними ефектами. Всі ці процеси впливають на утворення періодичного рельєфу, в більшості випадків це – просторово-модульоване видалення матеріалу – абляція. Комплексна теорія з урахуванням усіх процесів та впливу повторюваного (багатоімпульсного) випромінювання виходить досить складна, і досі формується та обговорюється.

Один із варіантів інтерпретації утворення ЛППС можна описати як результат інтерференції падаючої хвилі лазера та поверхневої хвилі в матеріалі. Це призводить до періодичного розподілу енергії в зоні опромінення, згідно механізму Сіпе-Друде [63], [64]. При формуванні ЛППС на різних матеріалах (кремній, полімери та ін.) основною поверхневою хвилею для взаємодії буде випромінювання самого ж лазера розсіяне на шорсткостях поверхні [65]. В металах при цьому збуджується хвиля ППП.

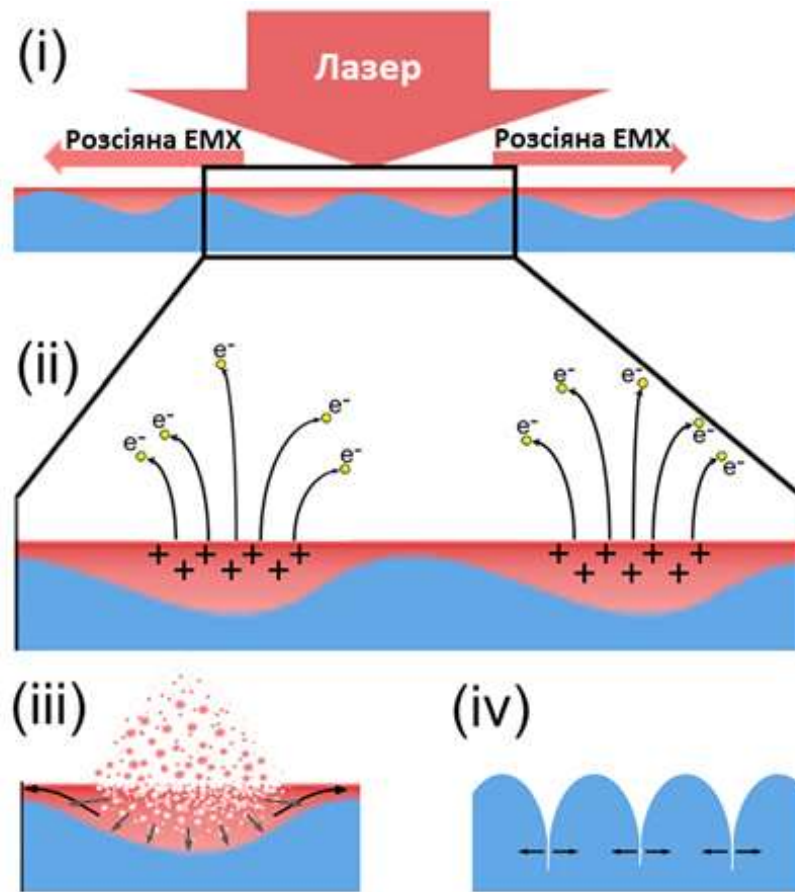


Рис. 1.15. Схематичне зображення формування лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур: (i) опромінення поверхні імпульсом, (ii) в зонах підвищеного поглинання зв'язки в матеріалі слабшають - виникає нетермічна абляція прямо з твердої фази, (iii) основна абляція виникає після електрон-граткової термалізації, (iv) при застиганні розплаву, що залишився після абляції, тріщини поглиблюються [65].

Процес формування ЛППС схематично зображено на Рис.1.15: (i) взаємодія лазерного імпульсу з поверхнею – розсіяна на нерівностях ЕМХ інтерферує з падаючою лазерною хвилею, (ii) в зонах підвищеного поглинання зв'язки в матеріалі слабшають внаслідок фотоіонізації та електронної фотоемісії – це може спричинити додаткову нетермічну абляцію прямо з твердої фази, (iii) основна абляція виникає після електрон-граткової термалізації – розплав зміщується з більш гарячих зон на холодніші ділянки, формуючи таким чином рельєф на поверхні, (iv) при застиганні розплаву, що залишився після абляції, можуть виникати додаткові тріщини вздовж

заглиблень, які також збільшують рельєфність поверхневої структури. В результаті на поверхні утворюється впорядкований масив мікронних та субмікронних штрихів.

Як приклад мікроскопії ЛППС, на Рис.1.16 наведено отримані у роботі [66] СЕМ зображення ЛППС на основі об'ємного Ag, отримані з різними комбінаціями довжин хвиль та швидкостей сканування лазера.

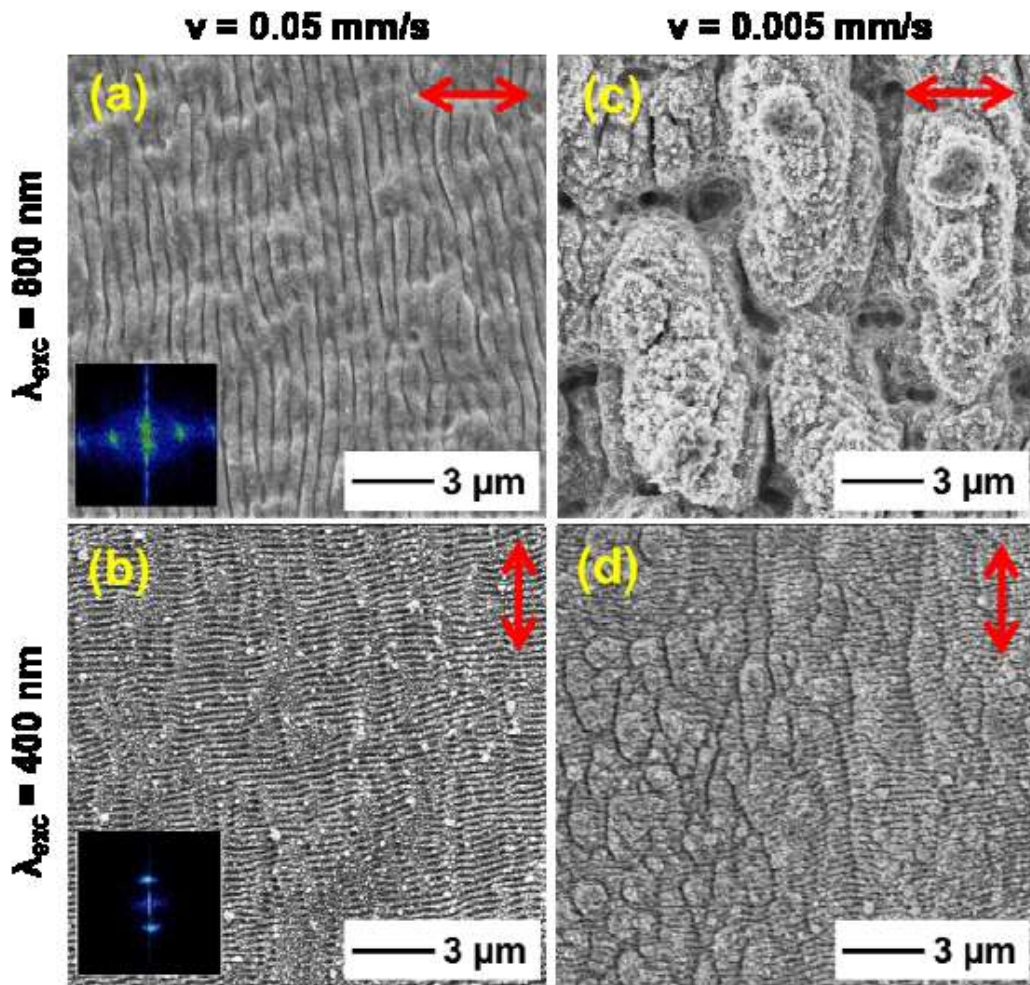


Рис.1.16. СЕМ зображення ЛППС на основі об'ємного Ag, отримані опроміненням 120 фс імпульсами з різними комбінаціями довжин хвиль та швидкостей сканування лінійно поляризованого Ті:сапфірового лазера. (a) довжина хвилі $\lambda_{36}=800$ нм, енергія імпульсу $W = 180$ мкДж, швидкість сканування $v = 0,05$ мм/с; (b) $\lambda_{36}=400$ нм, $W = 330$ мкДж, $v = 0,05$ мм/с; (c) $\lambda_{36}=800$ нм, $W = 180$ мкДж, $v = 0,005$ мм/с; (d) $\lambda_{36}=400$ нм, $W = 330$ мкДж, $v = 0,005$ мм/с. На вставках наведено результат Фур'є-перетворення – хвилі на (a)

та (b) мають період 520 ± 20 нм та 255 ± 30 нм, відповідно. На (c), (d) добре видно наявність додаткових випадкових структур мікрометрового масштабу поверх менших періодичних хвиль [66].

На (a) та (b) добре видно періодичність поверхневих структур, їх поява пов'язана з плазмонною інтерференцією та нетермічною абляцією. (c), (d) наявні додаткові неупорядковані структури мікрометрового масштабу поверх менших періодичних хвиль, їх поява свідчить про вплив (іноді навіть переважаючий, як в (c)) глобальних процесів перенесення речовини. [66] Орієнтація «хвиль» перпендикулярна до вектора поляризації падаючого випромінювання для усіх випадків.

Останні застосування базуються на ідеї використання періодичних структур для збудження поверхневих плазмонних поляритонів. Оскільки утворена структура поверхні ефективно перетворює падаючу електромагнітну хвилю в ППП, то можна зробити висновок про можливість використовувати такі поверхні для збудження ППП. Зараз ЛППС активно використовують для виготовлення підкладок для поверхнево-підсиленого комбінаційного розсіяння (Surface Enhanced Raman Scattering = SERS) – на основі міді [67], алюмінію [68], ніобію [69] та срібла [66], [70]; поверхнево-підсиленої флюоресценції (Surface Enhanced Fluorescence = SEF) та плазмонних сенсорів [71]–[73]. Застосування таких періодичних наноструктур для виготовлення плазмонних резонаторів є перспективним, оскільки біомолекули зв'язуються з гострими кутами наноструктур, що призводить до збільшення плазмонного підсилення [50], [74], [75].

Як приклад використання ЛППС, на Рис.1.17 наведено SERS спектри КРС органічного барвника Rhodamine 6G на різних підкладках. Добре видно що найбільшу інтенсивність має спектр з структурованою поверхнею Ag.

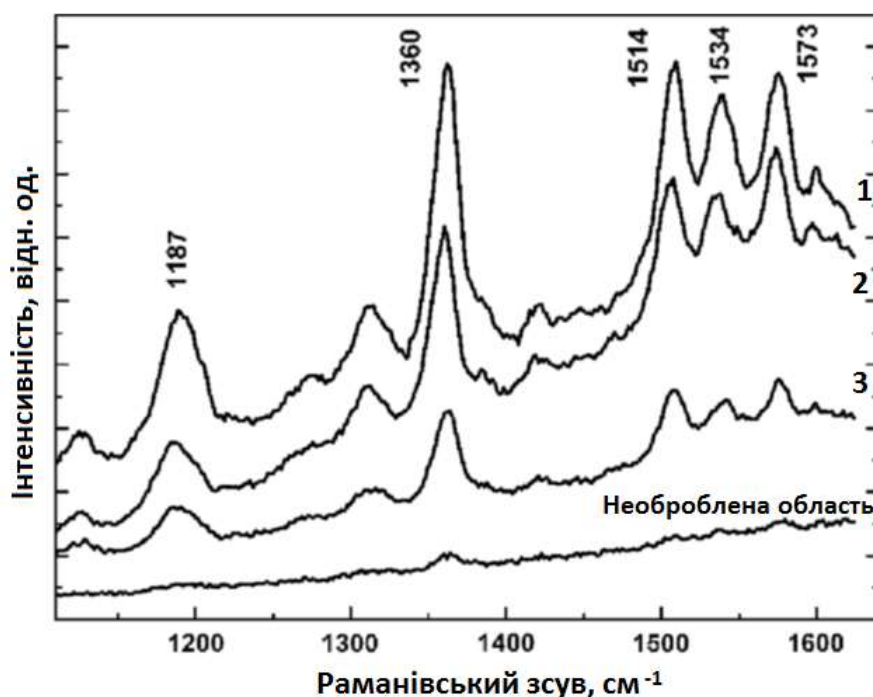


Рис. 1.17. Спектри КРС барвника Rhodamine 6G (концентрація 2×10^{-6} М) адсорбованого на гладкій та лазерно-структурованих поверхнях Ag, отриманих при різних рівнях густини енергії та кількості опромінюючих імпульсів: (1) – $0,53 \text{ Дж/см}^2$, $N=135$; (2)- $0,34 \text{ Дж/см}^2$, $N=330$; (3) – $0,33 \text{ Дж/см}^2$, $N=165$. Дожина хвилі збудження – 488 нм, потужність 50мВт [76].

Найбільший коефіцієнт підсилення для високоенергетичних смуг ($1360 - 1620 \text{ см}^{-1}$), що відповідають валентним коливанням ароматичних С-С зв'язків, досягнуто на підкладці структурованій лазерними імпульсами з найбільшою густиною енергії - $0,53 \text{ Дж/см}^2$ («1» на Рис.1.17). Також виявлено, що збільшення кількості імпульсів теж збільшує коефіцієнт підсилення («2» на Рис.1.17) [76]. Поверхнєве підсилення КРС молекул Rhodamine 6G походить, в основному, від сильного електричного поля поблизу срібної поверхні, індукованого збудженням локалізованого плазмонного резонансу в субмікронних- та наноструктурах – це електромагнітне підсилення. Передача енергії між прикріпленими до поверхні молекулами та металевою поверхнею також може давати підсилення сигналу – такий механізм називається хімічним підсиленням.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

Було досліджено зразки шаруватих плазмонних резонанторних наноструктур, виготовлені за кількома різними методиками, описаними нижче.

2.1. Резонаторні наноструктури типу «моношар НЧ металу/ діелектричний прошарок/ плівка металу», виготовлені на основі Au, Al, Ni

Описану геометрію та методику виготовлення мають кілька досліджуваних зразків – моношар НЧ Au/плівка шелаку/плівка Al, моношар НЧ Ni/ плівка шелаку/плівка Ni та моношар НЧ Ni/ плівка шелаку/плівка Au. Схематично геометрію таких нанорезонаторних структур зображено на Рис. 2.1.

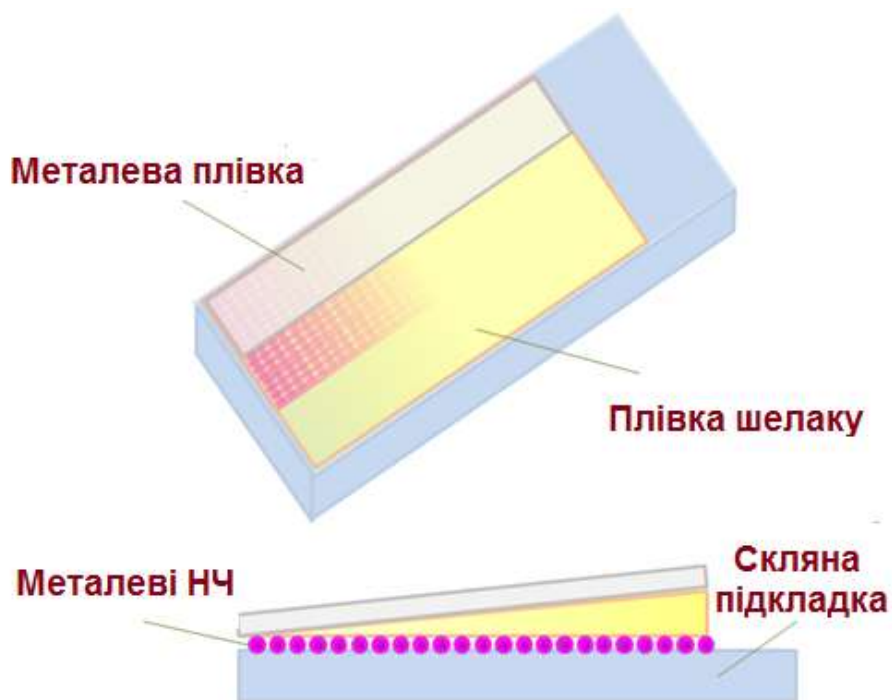


Рис. 2.1. Геометрія нанорезонаторних зразків типу «моношар НЧ металу/діелектричний прошарок/плівка металу».

Зразки НЧ металу / плівка діелектрика / плівка металу були виготовлені наступним чином. На гладкі скляні пластинки розмірами 2,5 x 8 см методом термічного вакуумного напилення наносилась плівка металу (Au/ Ni – товщина близько 25 нм/10 нм відповідно). Потім зразки з плівками відпалювали при температурі 370°C / 290°C протягом 30 хв. У результаті відпалу неперервна плівка металу перетворюється на масив наночастинок, присутність яких добре видно зі спектрів поглинання (Рис.3.1, 3.2). Морфологію моношару НЧ Au на скляній підкладці було досліджено методом атомної силової мікроскопії (Рис.2.2). Вимірювання проводилися за допомогою мікроскопа NT-MDT Ntegra в напівконтактному режимі з використанням кремнієвого кантилевера з радіусом кінця голки зонда ~ 10 нм. Отримано розподіл частинок за розмірами у межах шару (Рис.2.2.(а)) з такими характеристиками: $\langle d \rangle = 91$ нм зі стандартним відхиленням $\sigma_d = 32$ нм, та середньою висотою 17 нм (Рис. 2.2 (б)).

Після відпалу на моношар НЧ була нанесена плівка діелектрика, прозорого в досліджуваному оптичному діапазоні - шелаку ($C_{30}H_{50}O_{11}$). На перший зразок поверх НЧ Au була нанесена тонка плівка монотонно зростаючої товщини у діапазоні 3 – 36 нм, на другий зразок НЧ Au була нанесена більш товста плівка монотонно зростаючої товщини у діапазоні 30 - 200 нм, на зразки з НЧ Ni була нанесена тонка плівка монотонно зростаючої товщини у діапазоні 12 - 43 нм. Наприкінці, на частину зразка з НЧ та плівкою шелаку була нанесена смужка тонкої металевої плівки Al/Au/Ni сталої товщини (5 нм/10 нм/20нм відповідно) розмірами 0,9 см x 8 см.

Плівки були напилені наступним чином. Метали (золото, алюміній, нікель) та діелектрик (шелак) випарували у вакуумі за допомогою пристрою, що складається з вольфрамової ємності з заслінками, що нагрівається електричним струмом. Для вакуумного напилення були використані 99,99% чисті метали Au, Al, Ni. Температура шелаку становила 200° С, у той час як підкладку підтримували при 20° С. Під час нанесення плівки шелаку, зразок був встановлений під кутом до молекулярного пучка з випаровувача для

напилення плівки змінної товщини. Тиск у вакуумній камері становив близько 10^{-5} Тор ($133 \cdot 10^{-5}$ Па). Товщину плівок контролювали *in-situ* за допомогою моніторів осадження з використанням кварцевих мікроваг і *ex-situ* за допомогою еліпсометрії.

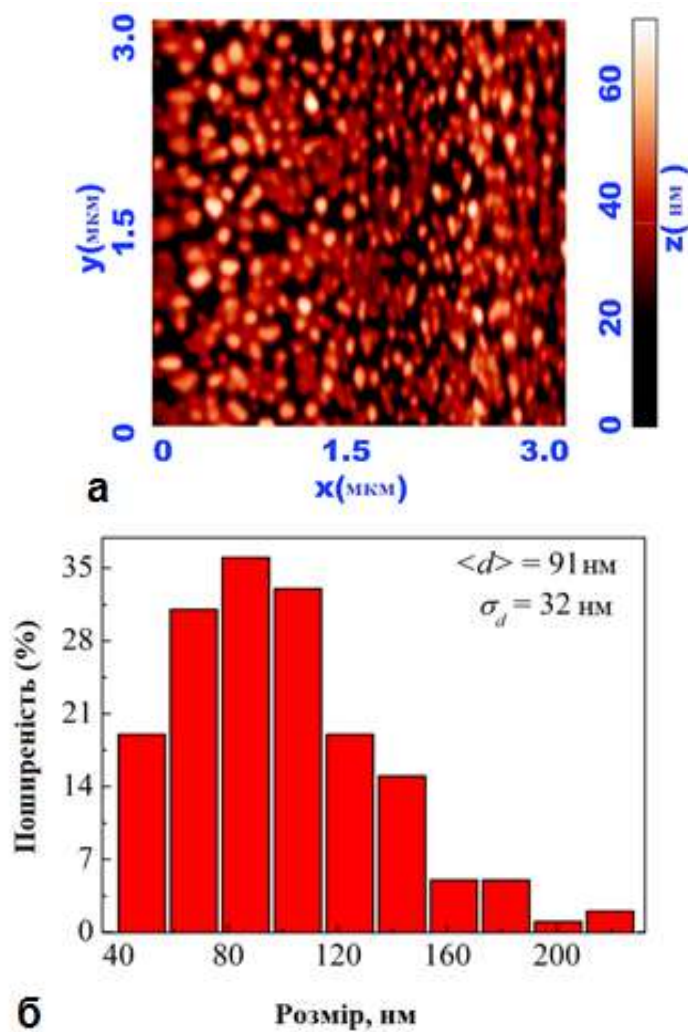


Рис.2.2 (а) АСМ-зображення 2D-масиву НЧ Au на зразку, отриманий за допомогою атомного силового мікроскопа, (б) розподіл НЧ Au за розмірами.

2.2. Резонаторна наноструктура «моношар НЧ Au/композитна плівка шелак-барвник/плівка Au»

Схематичне зображення геометрії цієї наноструктури наведено на Рис. 2.3. На гладку скляну пластинку методом термічного вакуумного напилення наносилась плівка Au товщиною близько 15 нм. Для отримання масиву НЧ,

зразок відпалювався при температурі 370° С протягом 30 хв. У результаті неперервна плівка металу перетворюється на масив наночастинок, присутність яких добре видно зі спектрів екстинкції (Рис.3.1, 3.2). та було підтверджено методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопа Aura100 SEM (Seron Technology, Корея).

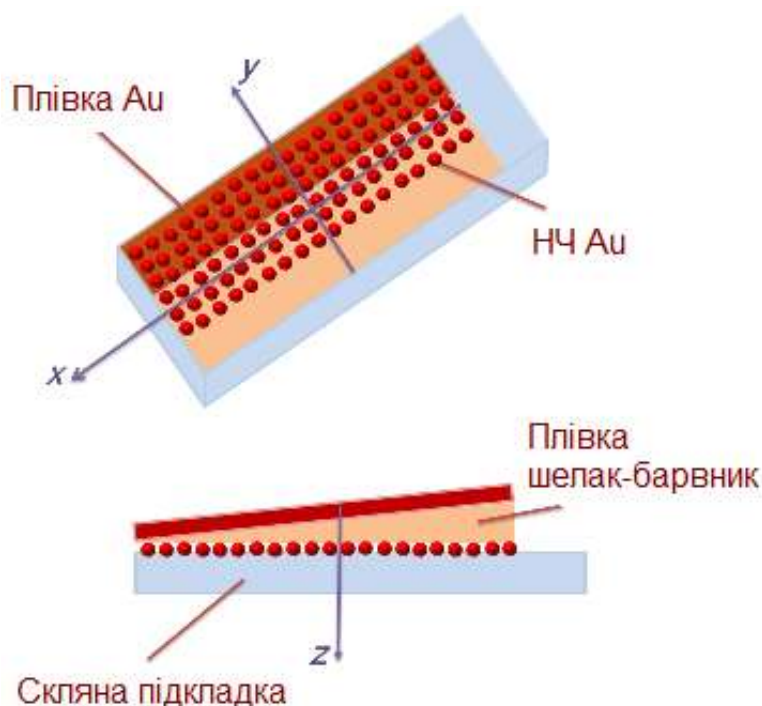


Рис. 2.3. Геометрія нанорезонаторних зразків типу «моношар НЧ Au/композитна плівка шелак-барвник/плівка Au».

Типове отримане СЕМ-зображення наведено на Рис.2.4.(а). З аналізу статистичних даних для 300 НЧ отримано розподіл частинок за розмірами та міжчастинковою відстанню у межах шару (Рис.2.4.(б)) з такими характеристиками: $\langle d \rangle = 66$ нм зі стандартним відхиленням $\sigma_d = 19$ нм, відстань між центрами НЧ у шарі: $\langle D \rangle = 271 \pm 91$ нм.

Після відпалу на сформований моношар НЧ золота було нанесено композитну плівку монотонно змінної товщини в діапазоні 8 – 47 нм, що складається з органічного діелектрика – шелаку ($C_{30}H_{50}O_{11}$) та барвника ($C_{23}H_{24}N_2O_2$) – (Е)-2-(3-(2-(4-(алілокси)-3-метоксициклогексил)вініл)-5,5-

диметилциклогекс-2-ениліден)малононітрилу, хімічна структурна формула якого наведена на Рис.2.5.

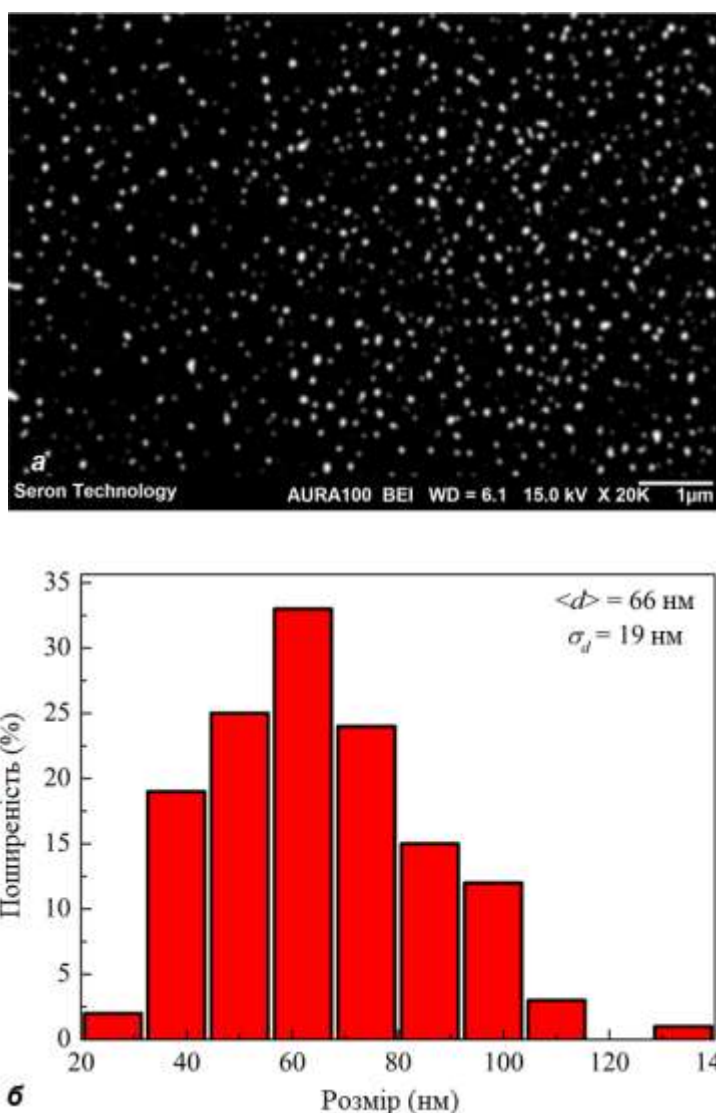


Рис.2.4. (а) СЕМ-зображення 2D-масиву НЧ Au, (б) гістограма розподілу НЧ Au за розмірами.

Наприкінці, на частину зразка з НЧ золота та композитною плівкою шелак-барвник було нанесено смужку тонкої металевої плівки Au сталої товщини (15 нм). У результаті, поверхня зразка містила три зони: 1 – скляна підкладка з плівкою шелак-барвник; 2 – моношар НЧ Au на скляній підкладці, вкритий плівкою шелак-барвник; 3 – моношар НЧ Au на скляній підкладці, вкритий плівкою шелак-барвник і плівкою Au (Рис.2.3.).

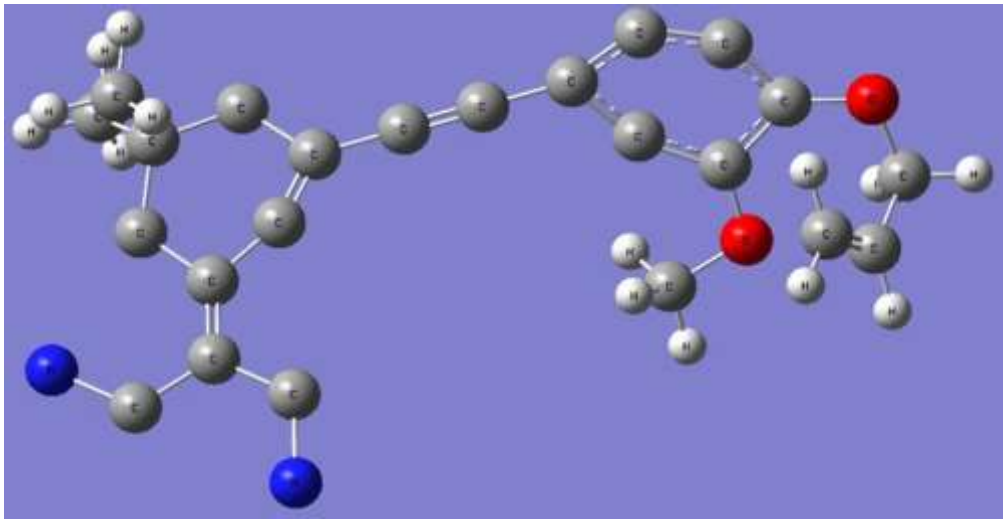


Рис.2.5. Хімічна структурна формула молекули барвника, використаного у композитній плівці – $C_{23}H_{24}N_2O_2$ ((E)-2-(3-(2-(4-(алілокси)-3-метоксициклогексил)вініл)-5,5-диметилциклогекс-2-ениліден)малононітрил).

Плівки були напилені наступним чином. Золото випарували у вакуумі за допомогою пристрою, що складається з вольфрамового тигля з заслінками, що нагрівається електричним струмом. Для вакуумного напилення використано 99,99% чисте золото. Композитну плівку шелак-барвник напилювали у вакуумі з двох джерел одночасно: з тигля з барвником (температура 120 ° C) та з тигля з шелаком (200° C). При цьому підкладку витримували при 20° C. Під час нанесення плівки шелаку зразок був встановлений під кутом до молекулярного пучка з випаровувача для напилення плівки змінної товщини. Тиск у вакуумній камері становив близько 10^{-5} Тор ($133 \cdot 10^{-5}$ Па). Товщину плівок контролювали *in-situ* за допомогою моніторів осадження з використанням кварцевих мікроваг і *ex-situ* за допомогою еліпсометрії.

2.3. Резонаторні наноструктури на основі лазерно-індукованих періодичних поверхневих Ag-структур та несферичних металевих НЧ

Синтез колоїдних розчинів НЧ золота та срібла, а також комп'ютерне модулювання розподілу ЕМ-поля біля їх поверхні було виконано науковцями

Університету Шеньчженя (Китай). Виготовлення зразків срібних ЛППС-структур було здійснено науковцями Інституту фізики НАН України.

Синтез срібних нанопризм: розчини $AgNO_3$ та тринатрієвий цитрат змішувались при кімнатній температурі. Потім туди покраплинно додавали водну суміш $NaBH_4$ та $NaOH$. Отримані НЧ Ag одразу опромінювали 70 W натрієвою лампою і перемішували впродовж 2 год. У результаті було отримано водний розчин блакитного кольору, що містить срібні нанопризми. Морфологія отриманих нанопризм досліджувалась скануючим електронним мікроскопом JEOL JSM-5910LV. Типове отримане зображення наведено на Рис.2.6.(а). Нанопризми мають основу в формі правильного трикутника зі середньою довжиною грані та висотою 88 та 24 нм відповідно.

Для аналізу просторового розподілу електричного поля в околі срібних нанопризм було виконано чисельні комп'ютерні розрахунки методом скінченних різниць у часовій області (finite-difference time-domain – FDTD) з використанням програмного забезпечення Lumerical Solutions. Крок сітки вибирався рівним 0,5 нм. Розміри нанопризми було взято з даних СЕМ (Рис.2.6.(а)), а діелектричну проникність Ag було взято з бібліотеки характеристик матеріалів програмного забезпечення. Як граничну умову при FDTD-моделюванні було використано ідеально узгоджений шар. Комп'ютерне моделювання показує, що біля гострих вершин призм мають виникати області з інтенсивним ЕМ-полем – плазмонні гарячі точки («hot spots»), що демонструє Рис. 2.6.(б). Цей факт важливий для інтерпретації даних оптичних вимірів, наведених у Розділі 3.

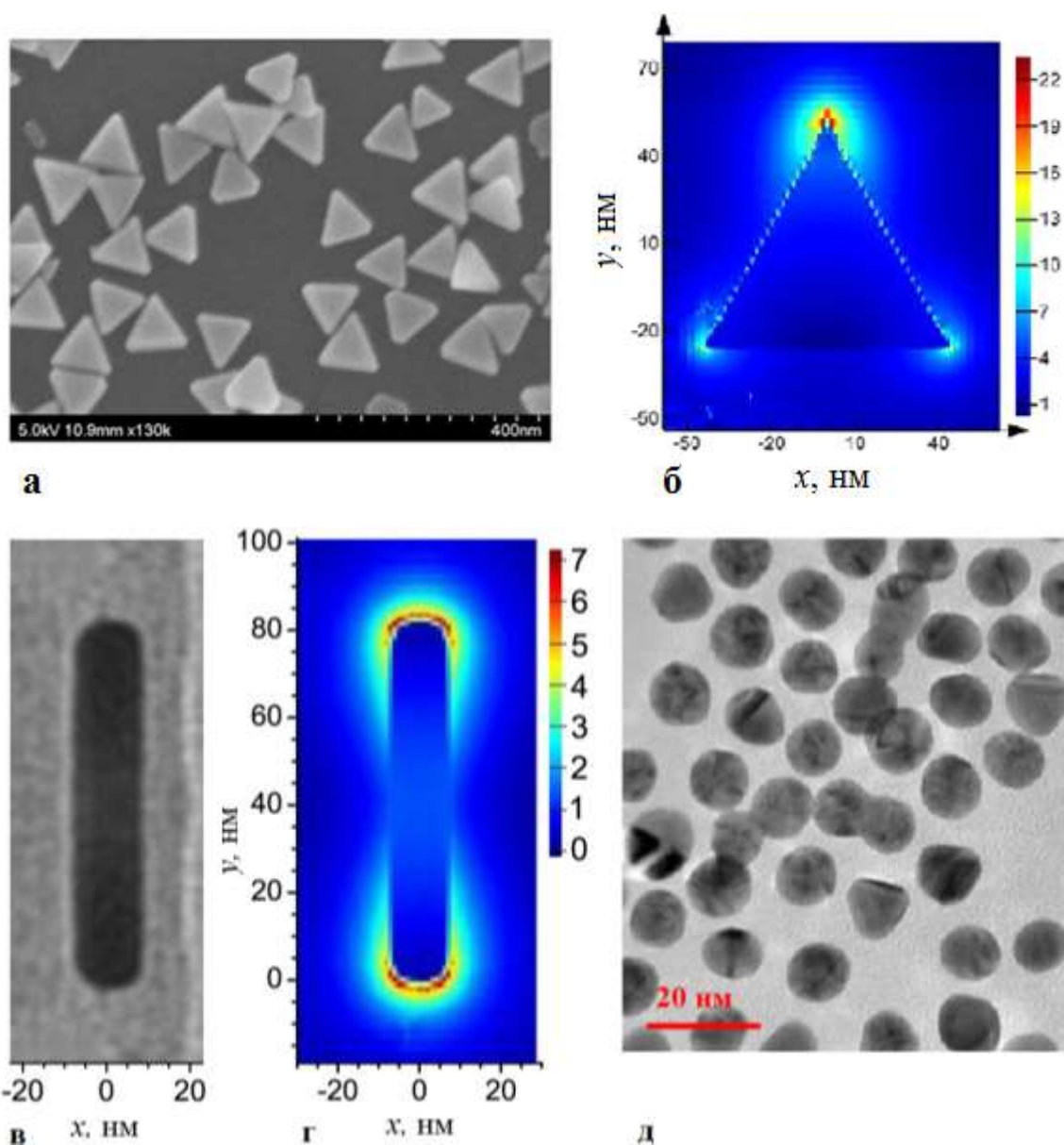


Рис.2.6. (а) СЕМ-зображення Ag-нанопризми, (б) розподіл електричного поля навколо Ag нанопризми, (в) ПЕМ-зображення середнього за розміром Au-наночиліндра, (г) розподіл електричного поля навколо Au-наночиліндра, (д) ПЕМ-зображення Au-наночастинок.

Синтез Au-наночиліндрів (nanorods) проводився за технологією, описаною у [77]. Розчин 1 (затравочний) – розчин $HAuCl_4$ (5 мл, 0,5 мМ) змішували з катіонним сурфактантом (поверхнево-активною речовиною) гексадецилтриметиламоній бромідом (СТАВ; 5 мл, 0,2 М). Потім 1 мл свіжого 6 мМ $NaBH_4$ вводили в підготовану суміш, інтенсивно перемішуючи. Через 2 хв перемішування розчин витримували при кімнатній температурі та при

слабкому кімнатному освітленні протягом 30 хв. Окремо готували Розчин 2 (розчин для росту) – СТАВ (9,0 г) і 5- бромсаліцилової кислоти (1,1 г) розчиняли в 250 мл теплої води. Після охолодження отриманого розчину до 30 °С, додавали 4 мМ розчину $AgNO_3$. Суміш залишили на 15 хв. Потім 250 мл 1 мМ розчину $HAuCl_4$ і додавали 37 мас.% HCl. Після 15 хв повільного перемішування додавали 0,064 М аскорбінової кислоти і енергійно перемішували до знебарвлення протягом 30 с. Нарешті, 0,4 мл Розчину 1 вводили в підготовлений Розчин 2. Отриману суміш перемішували 30 с і витримували 12 год. Au-наностержні були зібрані центрифугуванням при 9000 об/хв протягом 20 хв з подальшим видаленням супернатанту. Осад повторно диспергували у воді щоб отримати розчин НЧ з концентрацією приблизно 0,05 мг/мл.

Морфологія отриманих наноциліндрів досліджувалась просвічуючим електронним мікроскопом (ПЕМ). Типове отримане зображення наведено на Рис.2.6.(в). Наноциліндри мають правильну витягнуту форму з середніми значеннями довжини та діаметру 81 нм та 14 нм відповідно (співвідношення сторін 5.8).

Для аналізу просторового розподілу електричного поля в околі циліндричних наночастинок було виконано чисельні комп'ютерні розрахунки методом скінченних різниць у часовій області (finite-difference time-domain – FDTD) з використанням програмного забезпечення Lumerical Solutions. Крок сітки вибирався рівним 0,5 нм. Розміри наноциліндрів було взято з даних ПЕМ, а діелектричну проникність Au було взято з бібліотеки характеристик матеріалів програмного забезпечення. Як граничну умову при FDTD-моделюванні було використано ідеально узгоджений шар. Комп'ютерне моделювання показує, що біля кінців видовжених частинок мають виникати області з інтенсивним ЕМ-полем – плазмонні гарячі точки (Рис. 2.6.(г)).

Синтез сферичних наночастинок Au: при інтенсивному перемішуванні 5 мл 1% цитрату натрію додавали до 100 мл 0,3 мМ $HAuCl_4$ при 100 °С. Після 30 хв перемішування суміш була охолоджена до кімнатної

температури. НЧ Au збирали за допомогою центрифугування при 13 000 об/хв протягом 20 хв з подальшим видаленням супернатанту. Осад повторно диспергували у воді щоб отримати розчин НЧ золота з концентрацією близько 0,05 мг/мл.

Морфологія отриманих НЧ Au досліджувалась просвічуючим електронним мікроскопом - отримане зображення наведено на Рис.2.6.(д). Наночастинки мають середній розмір 13 нм.

Отримання лазерно-структурованих срібних поверхонь: за основу взято срібну пластинку, механічно відполіровану до залишкової шорсткості менше 200 нм. Для отримання лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС або ж LIPSS) використовувалась Ti:sapphire фемтосекундна лазерна система (Coherent Inc.) з осцилятором Mira-900F та чірпованим імпульсним підсилювачем Legend-HE. Тривалість імпульсу вихідного горизонтально-поляризованого пучка з підсилювача – 140 фс, довжина хвилі випромінювання – 800 нм, частота повторення імпульсів – 1 кГц, енергія імпульсу – 0,77 мДж. Діаметр світлової плями – $8,5 \cdot 10^{-2}$ см, а середня густина потужності – 10^{12} Вт/см². Під час опромінення зразок рухали зі швидкістю 1 мм/с, таким чином збільшуючи площу обробки. Процес лазерної обробки проводився в повітрі при атмосферному тиску.

Морфологія отриманих наноструктурованих поверхонь досліджувалась скануючим електронним мікроскопом Tescan VEGA 3. Отримані зображення, наведені на Рис. 2.7 (а, б), демонструють що отримані ЛППС складаються з мікронних та субмікронних періодичних «хвиль» на поверхні. Для кількісного аналізу періодичних структур було виконано 2D Фур'є-перетворення СЕМ-зображення за допомогою програмного забезпечення Gwyddion 2.50 (Рис. 2.8). У результаті було отримано, що поверхнева структура має два періоди у взаємно перпендикулярних напрямках: $\Lambda_1 = 0,62$ мкм та $\Lambda_2 = 2,09$ мкм, як показано на Рис. 2.7(б).

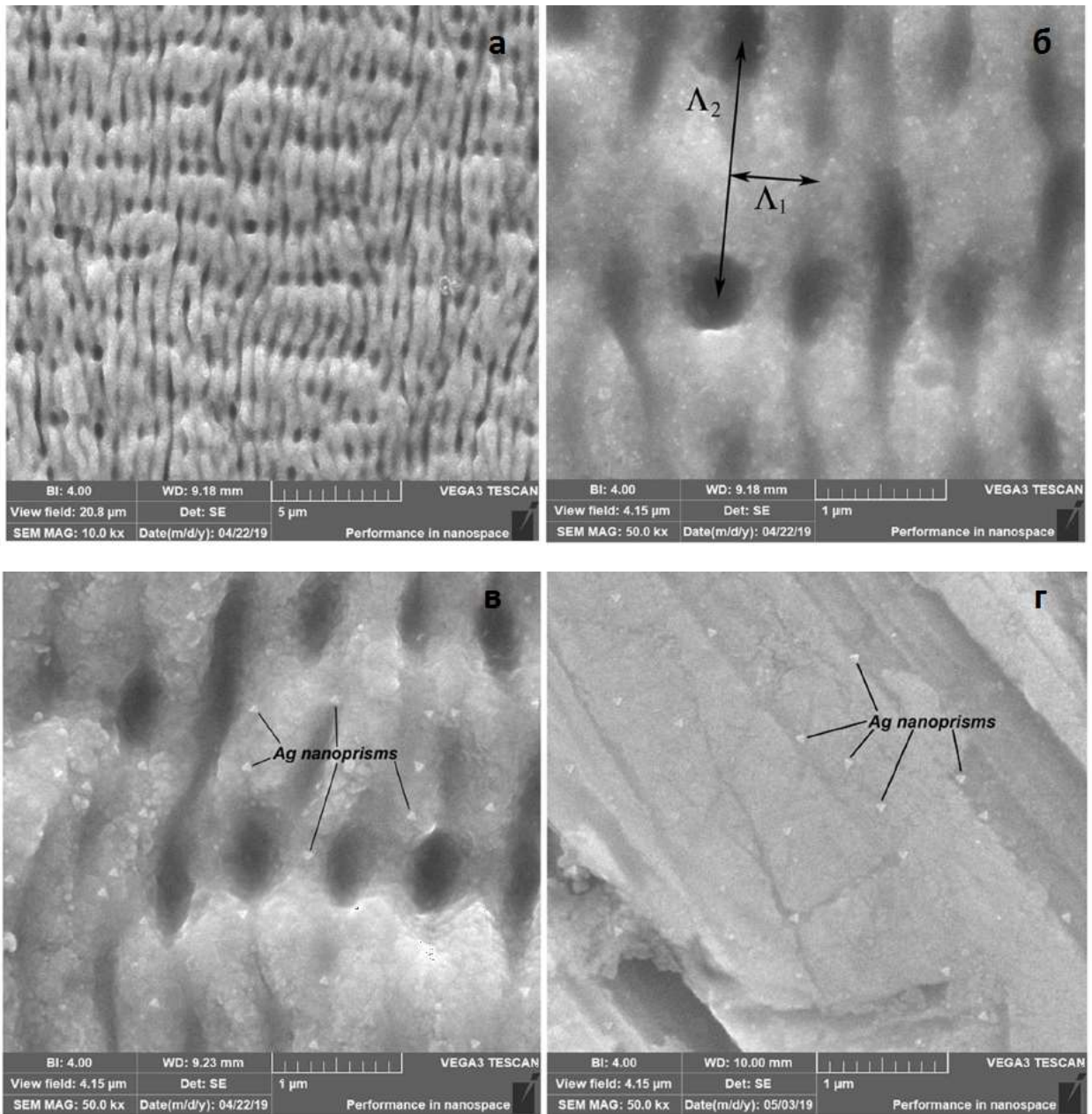


Рис. 2.7. (а, б) - SEM зображення лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур на пластинці Ag (Λ_1, Λ_2 - періоди структури), (в) - SEM зображення нанопризм Ag на Ag ЛППС та (г) - SEM зображення нанопризм Ag на гладкій поверхні Ag.

Лазерно-індуковані періодичні структури забезпечують досить ефективно радіаційне збудження ППП на поверхні. Крім цих мікронних і субмікронних структур, на поверхні спостерігаються також нанорозмірні особливості (НЧ та інші нановиступи), розташовані на вершинах та в западинах поверхневого рельєфу (Рис.2.7.(а, б)). З одного боку, ці нерегулярні

нанорозмірні особливості погіршують ступінь періодичності ЛППС, що може призводити до гасіння ППП. Однак зазначимо, що ці нерівномірності не дуже виражені, що видно з очевидного періодичного характеру ЛППС. З іншого боку, ці нанорозмірні дефекти призводять до утворення додаткових плазмонних гарячих точок поблизу поверхні, що позитивно впливає на ефект підсилення.

Компонування плазмонного резонатора на основі ЛППС:

Зразки резонаторних наноструктур «гладка підкладка Ag/ нанопризми Ag», «гладка підкладка Ag/ наностержні Au», « Ag ЛППС / нанопризми Ag» та « Ag ЛППС / наностержні Au» було отримано методом краплинного нанесення (drop-coating). З мкл колоїдного розчину НЧ крапали на відповідну підкладку та висушували. У результаті отримували круглу зону близько 5 мм діаметром з квазіоднорідно розподіленими НЧ. СЕМ-дослідження було проведено також для зразків з нанопризмами Ag на Ag-ЛППС та на гладкій поверхні Ag (Рис. 2.7. (в) та (г) відповідно). З рисунку видно, що на обох поверхнях сформувався моношар нанопризм Ag.

Для отримання водних розчинів 5'-дезоксиаденозинмонофосфату (дАМФ) порошок дАМФ розводили в дистильованій воді. Стокові розчини мали концентрацію 1,7 мМ, робочі розчини – концентрацію 0,17 мМ. На поверхню зразка розчин наносили крапельним методом – по 2 мкл, що дає круглу пляму діаметром близько 3 нм з однорідно розподіленими молекулами.

На Рис.2.8. схематично зображено структуру метаповерхні зі срібними нанопризмами, описану вище, а також фізичні механізми підсилення ФЛ дАМФ такою структурою. Відповідно, досліджувались такі метаповерхні: гладка пластинка Ag з молекулами дАМФ (рис.2.8 (а)), Ag-ЛППС з молекулами дАМФ (Рис.2.8 (б)), гладка пластинка Ag з молекулами дАМФ та нанопризмами Ag Рис.2.8 (в)), Ag-ЛППС з молекулами дАМФ та нанопризмами Ag (Рис.2.8 (д)).

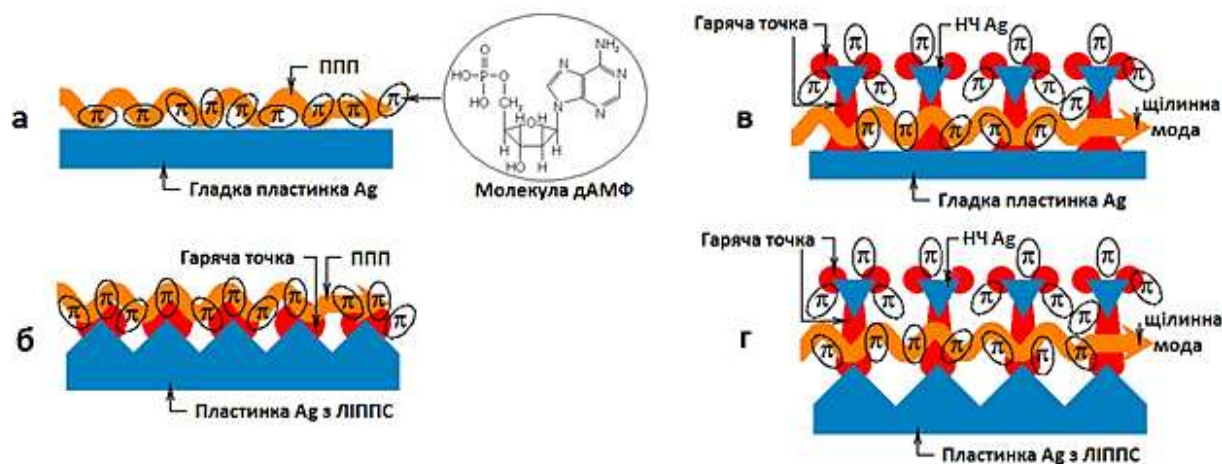


Рис.2.8. Схематичне зображення досліджуваної системи: (а) – гладка пластинка Ag з молекулами дАМФ + структурна хімічна формула молекули дАМФ, (б) – Ag-ЛППС з молекулами дАМФ, (в) – гладка пластинка Ag з молекулами дАМФ та нанопризмами Ag, (д) – Ag-ЛППС з молекулами дАМФ та нанопризмами Ag. На (а) та (б) продемонстровано формування плазмонних гарячих точок та збудження ППП, на (в) і (г) – збудження плазмонної щілинної моди.

Рисунок є схематичним і не відображає реальне місце розташування та впорядкованість НЧ Ag та молекул дАМФ – в дійсності нанопризми розташовані хаотично, а не лише на піках ЛППС, а також хаотично орієнтовані. Для золотих наноциліндрів ситуація аналогічна. Символом π позначено молекули дАМФ, оскільки їхні оптичні властивості визначаються π -електронною системою, делокалізованою по всій молекулі. Метаповерхні з нанопризмами (в і г) є плазмонними резонаторами, з близькопольовою взаємодією між модами локалізованих поверхневих плазмонів в нанопризмах або наноциліндрах – з одного боку, та делокалізованих поверхневих поляритонів на поверхні Ag- пластин або ЛППС.

2.4. Використані спектроскопічні методики та обладнання

Для дослідження зразків використовувались спектроскопічні методики поглинання (екстинкції), відбивання та фотолюмінесценції.

Для вимірювання спектрів екстинкції було використано: (1) спектральну установку на основі подвійного спектрометра ДФС-12 (ЛОМО) та вольфрамово-галогенної лампи розжарювання в якості джерела світла; (2) спектрофотометр Cary 60 UV-VIS (Agilent Technologies Inc., США). Як спектри поглинання досліджувались спектри оптичної густини $D = \log(I_0/I)$, де I_0 інтенсивність світла, що проходить через референсну частину зразка, I – інтенсивність, що проходить через досліджувану ділянку зразка. Оскільки послаблення падаючого пучка світла спричинене як поглинанням, так і розсіюванням світла наночастинками, спектри, представлені нижче являють собою спектри екстинкції (поглинання + розсіювання) досліджуваних зразків. Спектри вимірювались при нормальній геометрії падіння, коли промінь світла падав нормально до площини зразка, при кімнатній температурі. Переріз світлового пучка на поверхні зразка був розміром $1,5 \times 1,5$ мм². Враховуючи малий діаметр пучка, товщину плівки у зразках з градієнтною товщиною плівки можна вважати сталою в межах світлового пучка.

Спектри відбивання метаповерхонь вимірювали за допомогою спектральної установки на базі подвійного спектрометра ДФС-12 (ЛОМО), оснащеного вольфрам-галогенною лампою розжарювання як джерелом випромінювання. Вимірювання проводили під кутом падіння світла на зразок 20° , при кімнатній температурі.

Спектри ФЛ вимірювали за допомогою спектрофлюориметра Shimadzu RF-6000 (Shimadzu Corp., Японія). Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі. Для вимірювання ФЛ-спектрів наноструктур, що містив композитні плівки шелак-барвник, використовувалась довжина хвилі збудження 410 нм, що збігається з максимумом його смуги поглинання. При вимірюванні спектрів ФЛ від зони, вкритої плівкою Au, збуджуючий пучок

падав на плівку Au, проходив її та збуджував ФЛ молекул барвника в композитній плівці шелак-барвник. Люмінесцентне випромінювання проходило назад через плівку Au, а потім реєструвалося детектором. Для врахування поглинання плівкою Au, представлені спектри ФЛ плівки шелак-барвник, покритої плівкою Au, множили на коефіцієнт послаблення люмінесцентного випромінювання (близько 4), що необхідно для кількісного порівняння інтенсивності ФЛ від різних ділянок зразка. Зазначимо, що ФЛ від НЧ Au, плівки Au та чистого шелаку без барвника не було виявлено у досліджуваному спектральному діапазоні 490 – 700 нм. ФЛ скляної підкладки віднімали від загальної ФЛ зразка. Таким чином, представлені спектри ФЛ належать саме молекулам барвника та його агрегатам, розташованим у вузькій щілині між моношаром НЧ Au та плівкою Au. Для вимірювання спектрів ФЛ зразків з дАМФ використовувалась довжина хвилі збудження 260 нм, що збігається з максимумом його смуги поглинання. Для отримання люмінесцентних зображень використовувався інвертований мікроскоп Nikon Eclipse Ti-U з 20-кратним оптичним збільшенням і камерою Nikon Digital Sight DS-Fi2 (Nikon). УФ-збудження здійснювалося по всій області зображення розміром близько $0,5 \times 0,5$ мм. При реєстрації ФЛ-зображення використовувався фільтр на 405 нм. Люмінесцентні зображення використовувалися для якісного аналізу поверхні зразка.

РОЗДІЛ 3

КОЛЕКТИВНА ПЛАЗМОННА ЩІЛИННА МОДА В РЕЗОНАТОРНИХ СТРУКТУРАХ ТИПУ «МОНОШАР НЧ МЕТАЛУ/ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРОШАРОК/ ПЛІВКА МЕТАЛУ», ВИГОТОВЛЕНИХ НА ОСНОВІ Au, Al, Ni: ВПЛИВ РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК, МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВІДСТАНІ ТА ТОВЩИНИ ДІЕЛЕКТРИЧНОГО ПРОШАРКУ

3.1. Колективна плазмонна щілинна мода в резонаторній структурі «моношар НЧ Au/ плівка шелаку/плівка Al»

Експериментально було досліджено спектри екстинкції зразка «моношар НЧ Au/плівка шелаку/плівка Al» в залежності від товщини діелектричного прошарку шелаку (геометрію зразка зображено на Рис. 2.1). Отримані спектри представлено на Рис. 3.1 і 3.2 відповідно. Видно, що спектри залежать від товщини прошарку шелаку для обох зразків, як для менших товщин (3–36 нм), так і для більших (49–200 нм), при цьому вплив посилюється при зближенні моношару НЧ Au та плівки Al. Для прошарку товщиною більше 30 нм, спектри екстинкції масиву НЧ Au якісно подібні до спектрів НЧ Au, покритих шелаком, без плівки Al (чорна лінія на малюнку 3.2). А саме – в спектрі присутній одиничний пік ППР НЧ Au. У той же час, при зменшенні товщини плівки шелаку менше 30 нм з низькоенергетичного краю спектру з'являється додатковий пік. Ці два піки можна інтерпретувати як моду ППР частинок (з більшою енергією) та щілинну моду (з меншою енергією) системи НЧ Au/ плівка Al, розділених діелектричним прошарком.

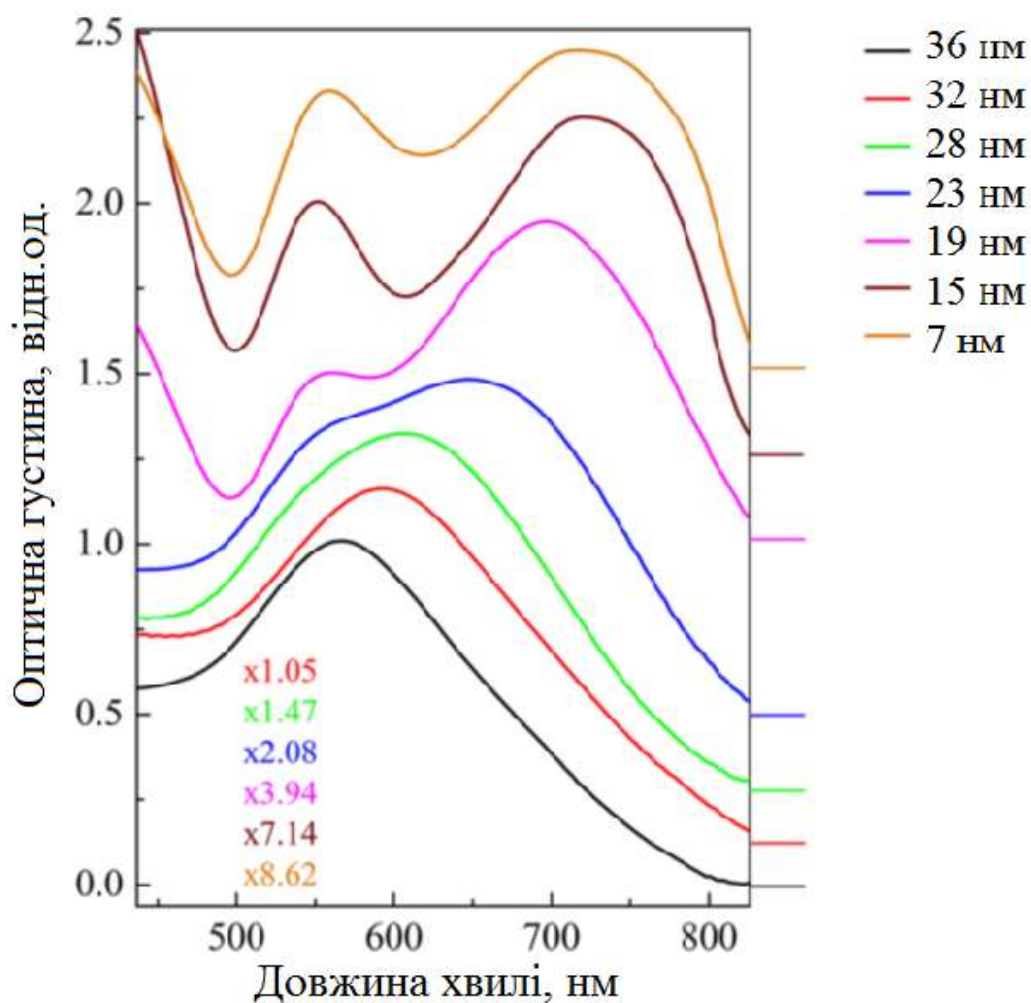


Рис. 3.1. Спектри екстинкції наноструктури шар НЧ Au/шелак/плівка Al при різних товщинах півки шелаку l в діапазоні $7 \text{ нм} \leq l \leq 36 \text{ нм}$. Спектри нормовані за піковою інтенсивністю ППР (коефіцієнти зазначені на нижній частині графіка). Також для зручності спектри зсунуті вертикально, нульовий рівень позначений для кожного спектру горизонтальною лінією праворуч від відповідної кривої.

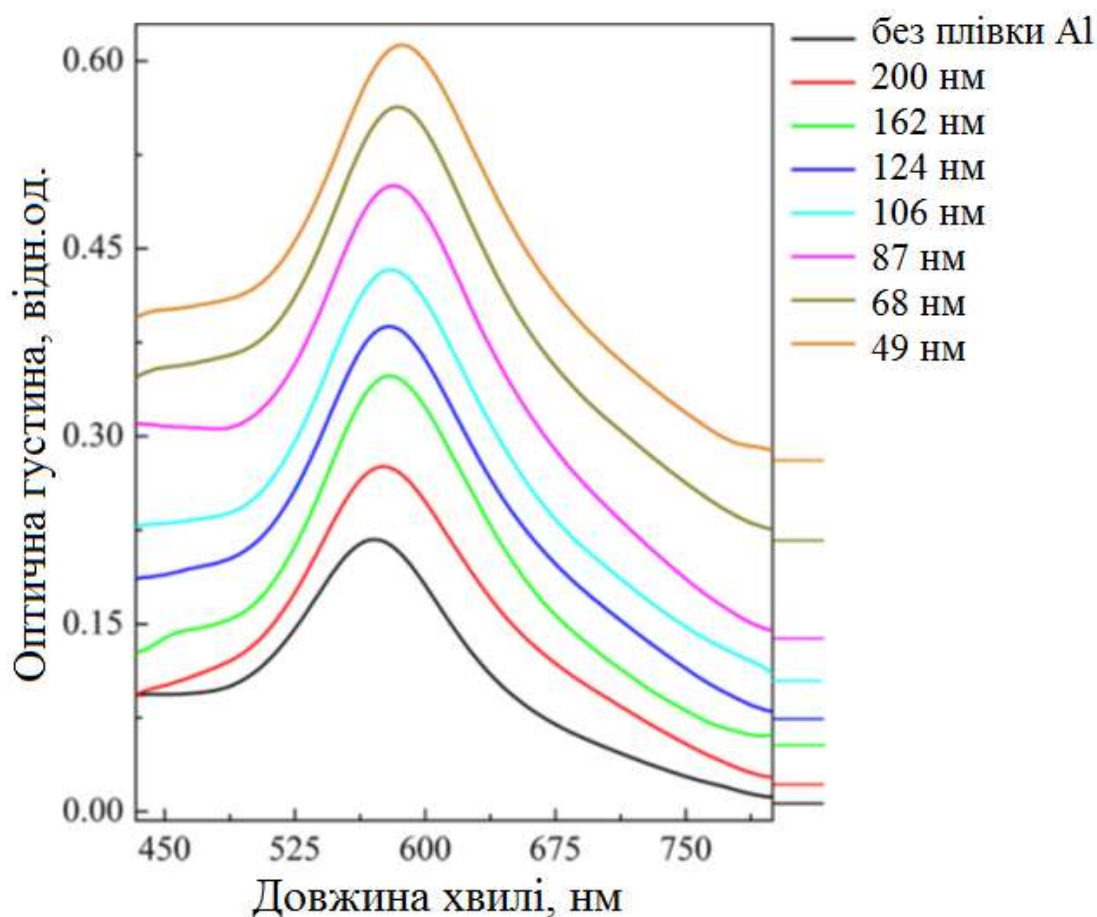
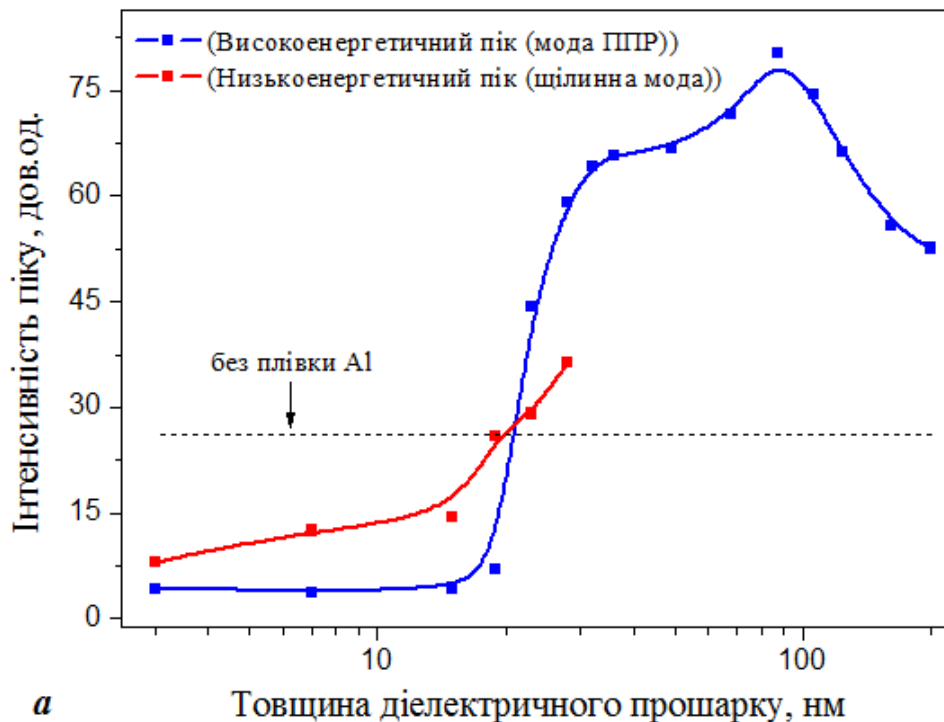
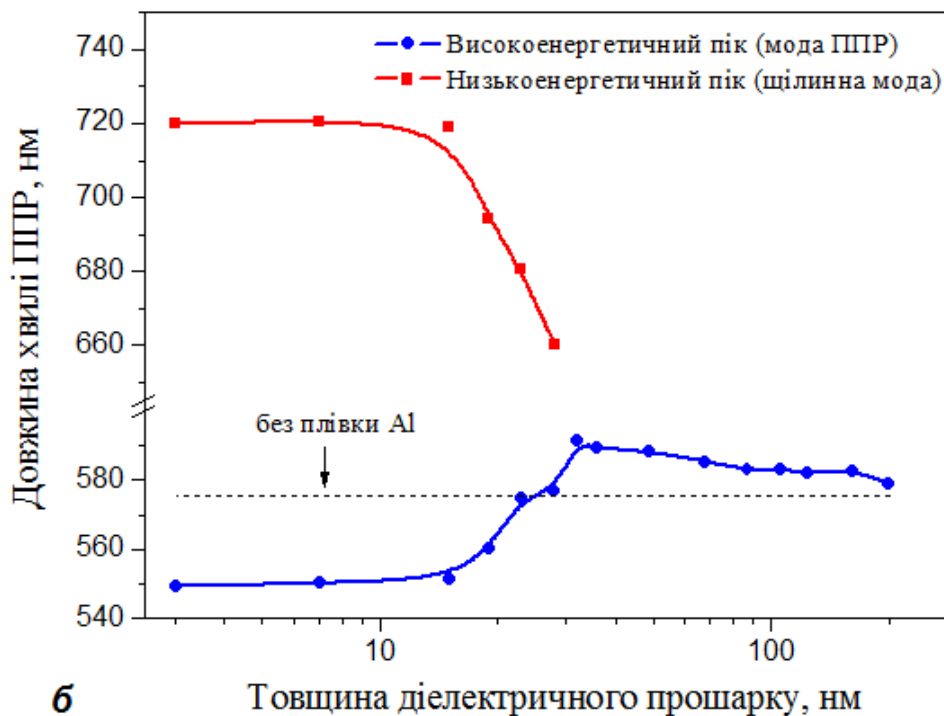


Рис. 3.2. Спектри екстинкції наноструктури шар НЧ Au/шелак/плівка Al при різних товщинах плівки шелаку l в діапазоні $30 \text{ nm} \leq l \leq 200 \text{ nm}$. Спектри представлені в абсолютних значеннях оптичної густини. Для зручності спектри зсунуті вертикально, нульовий рівень позначений горизонтальною лінією праворуч від відповідної кривої.

Для кількісного аналізу впливу товщини діелектрика та визначення основних спектральних характеристик, зокрема інтегральної інтенсивності та спектрального положення максимуму піку, спектри були розкладені на контури Лоренца. Відповідні залежності наведено на Рис.3.3. Основними особливостями залежностей спектральних характеристик ППР від товщини прошарку є наступні.



a



б

Рис. 3.3. Залежність інтегральної інтенсивності (а) та положення піків (б) від товщини плівки шелаку в наноструктурі НЧ Au/шелаку/плівка Al: високоенергетичний пік відповідає ППР частинок, низькоенергетичний – щілинній моді.

- Немонотонна залежність величини екстинкції від товщини діелектрика: при зменшенні товщини прошарку з 200 нм до 87 нм, величина екстинкції збільшується в 1,5 рази, проходить максимум, а потім зменшується в 26 разів при зменшенні товщини прошарку від 87 нм до 3 нм, Рис.3.3(а). При товщині близько 30 нм з'являється додатковий пік щілинної моди. Абсолютні величини інтенсивності обох піків зменшуються зі зменшенням ширини щілини. Якщо порівняти спектри екстинкції НЧ Au з плівкою Al та без неї, можна зробити висновок про сильніший ефект (в 3 рази) послаблення світла металевими НЧ за наявності поблизу металевої плівки, що добре узгоджується з даними інших авторів [13], [15], [78]. Важливою особливістю є існування певного оптимального значення товщини діелектричної прошарку (87 нм для досліджуваного зразка), при якому підсилення екстинкції є найбільшим.
- Монотонний «червоний» зсув щілинної моди, і немонотонна зміна положення піку ППР частинок – слабкий «червоний» зсув (в бік більших довжин хвиль) при більших товщинах прошарку, та «блакитний» після появи другого піку зі зменшенням товщини прошарку в досліджуваному діапазоні 3 – 200 нм, Рис. 3.3(б). Червоний зсув щілинної моди: 59 нм, при цьому зсув ППР масиву частинок є дещо меншим: 42 нм (зі зменшенням товщини прошарку з 30 нм до 3 нм). Слід зазначити, що зсув є особливо різким в діапазоні товщин від 32 нм до 15 нм.

Розглянемо фізичні механізми спостережуваного впливу зміни товщини діелектричного прошарку на величину екстинкції світла.

- Зменшення товщини плівки шелаку з 200 нм до 87 нм призводить до зростання екстинкції. Одна з можливих причин таких змін пов'язана з тим, що електромагнітні хвилі, розсіяні на НЧ Au, мають велику кривизну хвильового фронту і можуть збуджувати поверхневі плазмонні поляритони (ППП) на поверхні плівки Al, тобто делокалізовані плазмонні моди. Таким чином, крім поглинання і розсіяння світла власне частинками Au, відбувається додаткове розсіяння енергії падаючих хвиль за рахунок збудження ППП на поверхні

плівки металу, що додає внесок в екстинкцію. При зменшенні товщини прошарку, НЧ Au наближаються до плівки Al, збудження ППП відбувається ефективніше і, відповідно, екстинкція зростає. Додатковою причиною збільшення інтенсивності піку плазмонного поглинання може бути перепоглинання світла, розсіяного на НЧ Au і відбитого від плівки Al назад до шару НЧ.

- Ще один важливий ефект – зі зменшенням товщини прошарку шелаку нижче 70 нм, зменшується пікова інтенсивність піку поглинання ППР частинок і з'являється пік щілинної моди (Рис. 3.1 і 3.3(a)). Причини спостережуваного ефекту пояснюються гібридизацією мод ППР частинок і щілинної моди в НЧ Au при наявності плівки Al, яка порушує симетрію системи [14], [25], [79].

- Наступною особливістю є монотонний «червоний» зсув щілинної моди і немонотонна зміна положення піку ППР частинок зі зменшенням товщини прошарку в досліджуваному діапазоні 3 – 200 нм, Рис. 3.3(б). Зсув щілинної моди є особливо сильним в діапазоні товщин від 32 нм до 15 нм. Спостережуваний ефект є добре відомим [8], [14], [22], [80]. Причиною червоного зсуву ППР є збудження поверхневих плазмонних поляритонів на поверхні плівки Al, як описано вище. Оскільки ППП збуджуються світлом, розсіяним наночастинками Au, відповідні радіаційні втрати плазмонних коливань в НЧ призводять до більшого загасання плазмових коливань в НЧ Au. Оскільки частота ППР ω_{sp} залежить від сталої загасання γ як $\omega_{sp} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon_b + 1 + 2\epsilon_m} - \gamma^2}$, збільшення загасання ППР спричиняє зниження частоти (тобто червоний зсув). При малих товщинах (<30 нм) діелектричного прошарку посилюється взаємодія НЧ Au та плівки Al через плазмонне поле. Зменшення щілини між шаром НЧ Au і плівкою Al посилює гібридизацію мод, що призводить до червоного зсуву щілинної моди та слабого блакитного зсуву ППР в НЧ Au.

Для перевірки припущень про фізичну природу спостережуваних ефектів в досліджуваній системі було виконано комп'ютерні розрахунки за методом скінченних різниць в часовій області (Finite-difference time-domain, FDTD), який є реалізацією залежних від часу рівнянь Максвелла для визначення часового розподілу електромагнітних хвиль у скінченному просторі, який містить об'єкт довільної форми [81], [82]. FDTD-метод також можна використовувати для отримання частотного розв'язку, використовуючи перетворення Фур'є – таким чином можна розрахувати багато важливих характеристик поля на додачу до напруженості поля, що оточує частинки, зокрема комплексний вектор Пойнтінга та коефіцієнти пропускання/відбивання світла. У методі FDTD рівняння Максвелла дискретизуються за допомогою наближень скінченної різниці як у часі, так і в просторі, які легко програмувати. Алгоритм дозволяє розрахувати компоненти електричного та магнітного полів навколо елементарної комірки ґратки, яка становить обчислювальну область FDTD.

Для інтерпретації спектрів екстинкції було виконано розрахунки дисперсійних кривих для багатошарової структури «вакуум – плівка Al (товщина 5 нм) – плівка шелаку (різної товщини, $n = 1,5$) – плівка Au (товщина 110 нм) – скляна підкладка ($n = 1,45$)». Аналітично розраховувались поля з рівнянь Максвелла, застосовуючи відповідні граничні умови для кожного шару. Підходять лише «зв'язані» розв'язки, тобто моди, які загасають експоненційно при великих додатних та від'ємних значеннях z , або розв'язки задачі про розсіювання світла, які дають нескінченне відбивання (так буде при $k_{sp} > k_0 = \omega/c$, тобто в області недоступній для фізичних експериментів з розсіянням на плоскій гладкій поверхні). Розв'язання передбачає пошук нулів визначника матриці, побудованої з правил відбору.

На Рис.3.4. наведено залежність довжини хвилі плазмонної щілинної моди $\lambda_{sp} = 2\pi/Re(k_{sp})$ від довжини хвилі λ у вакуумі для різних товщин діелектричного прошарку – від 7,5 до 50 нм. Плазмонне хвильове число щілинної моди k_{sp} має також уявну частину, яка визначає ширину резонансу.

При визначенні щілинної моди шукали розв'язки з полем, що має максимум інтенсивності в області прошарку шелаку [83]. Моді, які відповідають власним поверхневим модам поверхонь Au або Al, не враховувались.

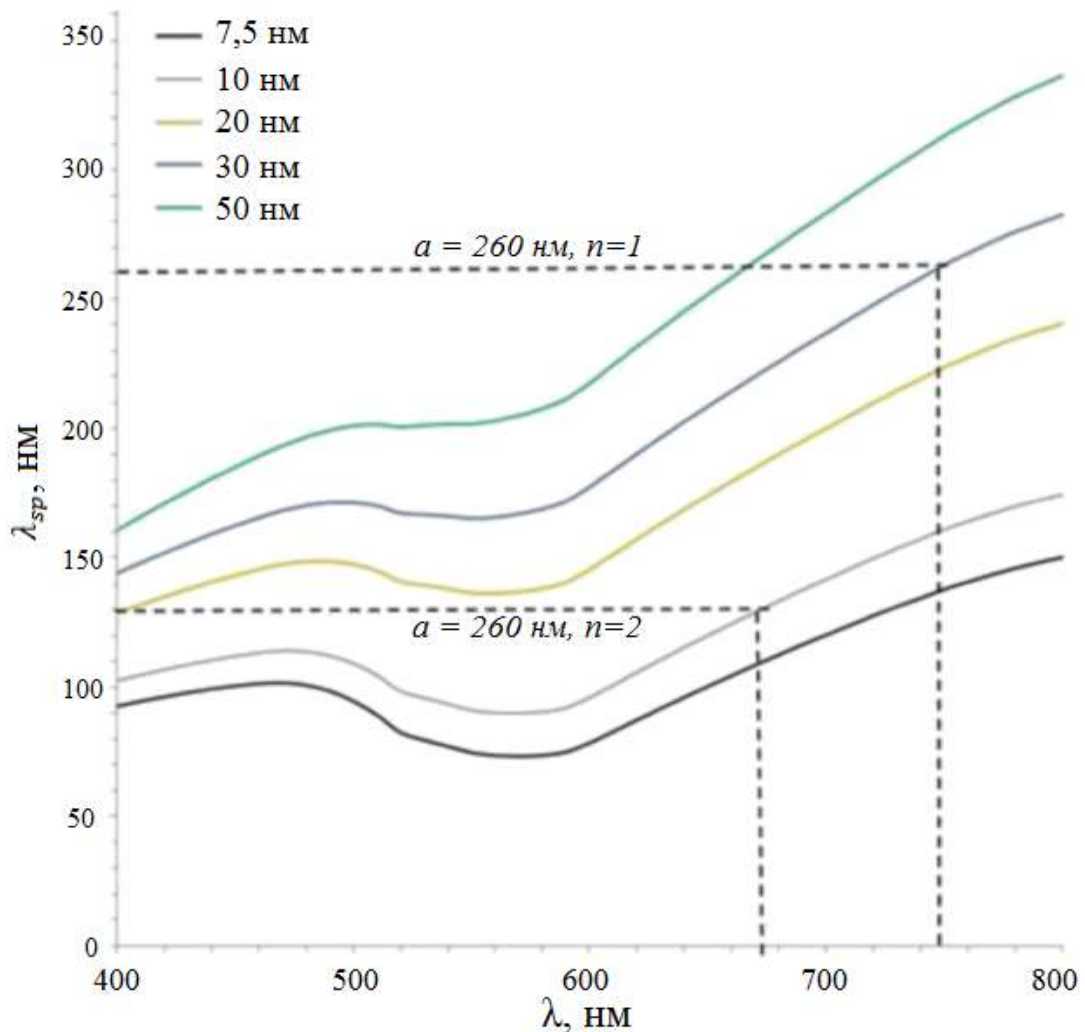


Рис. 3.4. Довжина хвилі плазмонної щілинної моди λ_{sp} як функція λ у вакуумі для різних товщин діелектричного прошарку. Пунктирні лінії – приклад визначення λ для відомих періоду структури та ширини щілини.

Металева поверхня з періодичним масивом наноструктур або дефектів (з періодом a , як показано на Рис. 3.5) може підтримувати поширення поверхневих плазмонних поляритонів, або у нашому випадку щілинних плазмонних мод, для 1D-випадку з хвильовим числом $k_{sp} = 2\pi n/a$, $\lambda_{sp} = a/n$, де n – ціле число. Таким чином, поділкам на осі ординат на Рис.3.4 може

відповідати період, поділений на ціле число. Наприклад, періоду $a = 260$ нм відповідає $\lambda_{sp} = 260$ нм для моди $n = 1$ і $\lambda_{sp} = 130$ нм для моди $n = 2$.

Це дозволяє визначити резонансну λ при даній періодичності структури та товщині щілини, для заданого n . Горизонтальні пунктирні лінії на Рис. 3.4 при значеннях $\lambda_{sp} = const$ відповідають плазмонним щілинним модам $n = 1$ і $n = 2$ при $a = 260$ нм. Значення абсцис, отримані при перетині цих пунктирних ліній з дисперсійними кривими визначає резонансну λ . У випадку $n = 1$ резонансна довжина хвилі для $a = 260$ нм і ширини щілини 30 нм становить приблизно 750 нм. Для $a = 260$ нм і ширини щілини 10 нм резонансна λ становить приблизно 670 нм. Таким чином, для будь-якого значення n можна знайти довжину хвилі резонансного піку для структури будь-якої періодичності.

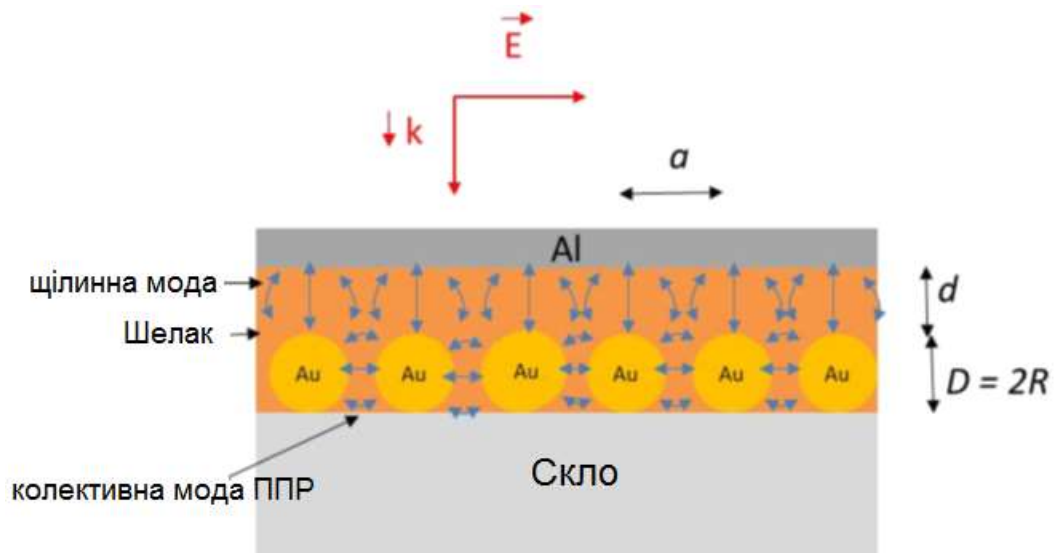


Рис. 3.5. Схематичне зображення структури з масивом НЧ Au діаметром D , розташованих з періодом a в шарі шелаку на відстані d від плівки Al, на скляній підкладці. Падаюча нормально електромагнітна хвиля лінійно поляризована із вектором електричного поля паралельним площині масиву НЧ.

Оскільки багатошарова система з моношаром НЧ Au не точно відповідає змодельованій, адже НЧ не є ідеальною площиною, слід очікувати деяких

відхилень значень довжин хвиль піків, отриманих за допомогою FDTD-розрахунків, та отриманих за допомогою дисперсійних кривих для щілинних мод (Рис. 3.4). Тим не менш, було отримано хороше узгодження, особливо для НЧ діаметром $D = 110$ нм. Наприклад, для $a = 260$ нм, $D = 110$ нм і $d = 7,5$ нм, дисперсійні криві вказують на пік $n = 2$ приблизно на 730 нм (Рис.3.4), тоді як пік екстинкції з FDTD-розрахунків знаходиться на 650 нм (Рис. 3.6). Однак 7,5 нм – це мінімальна відстань між наночастинками та плівкою металу, для більших відстаней узгодження є кращим. Для $D = 110$ нм, $d = 30$ нм, $a = 400$ нм, пік дисперсії $n = 2$ ($\lambda_{sp} = 200$ нм) передбачається на 635 нм, тоді як пік екстинкції FDTD знаходиться на 640 нм, що є досить близькими значеннями.

Також FDTD-моделювання можна застосувати для отримання спектрів екстинкції та визначення залежностей характеристик колективізованої моди ППР та щілинної моди від товщини щілини для порівняння з результатами експериментальних досліджень. Моделювання здійснювалося за допомогою коду HASP (High Accuracy and Propagation), який використовується в подібних дослідженнях металевих наноповерхонь [84], [85]. Код HASP використовує нестандартну варіацію [86] загальнозживаного алгоритму Йі [87], але зі значно більшою точністю. Для однорідних систем цей алгоритм має точність до шести знаків із сіткою всього з 20 точками на довжину хвилі.

Використовується просторова ґратка з інтервалом 2,5 нм і часовим кроком 0,005 фс досить малим, щоб забезпечити чисельну стабільність. Початкові умови наступні: падаюча електромагнітна хвиля лінійно поляризована з вектором напруженості електричного поля, паралельним моношару НЧ Au і плівці Al. Наночастинки Au розміром 110 нм розташовані в площині з періодичністю (відстань між центрами НЧ в моношарі) 260 нм, що відповідає відстані між поверхнями НЧ Au 150 нм. Товщина плівки алюмінію – 5 нм. Оптичні константи для золота та алюмінію було взято з літератури [88], [89], показник заломлення шелаку було взято рівним 1,52, для скла $n = 1,45$. У моделюванні використовуються періодичні граничні умови в бічних напрямках з періодом, що дорівнює відстані між НЧ, і граничні умови ідеально

узгодженого шару [85] у верхній і нижній частині обчислюваного блоку, щоб виключити відбивання.

На Рис. 3.6 наведено розраховані спектри екстинкції наноструктури «моношар НЧ Au/плівка шелаку/плівка Al» в залежності від відстані між моношаром і алюмінієвою підкладкою. По мірі зменшення відстані між шаром НЧ і підкладкою від 20 нм до 7 нм у спектрі екстинкції з'являється другий пік, який відповідає збудженню щілинної моди.

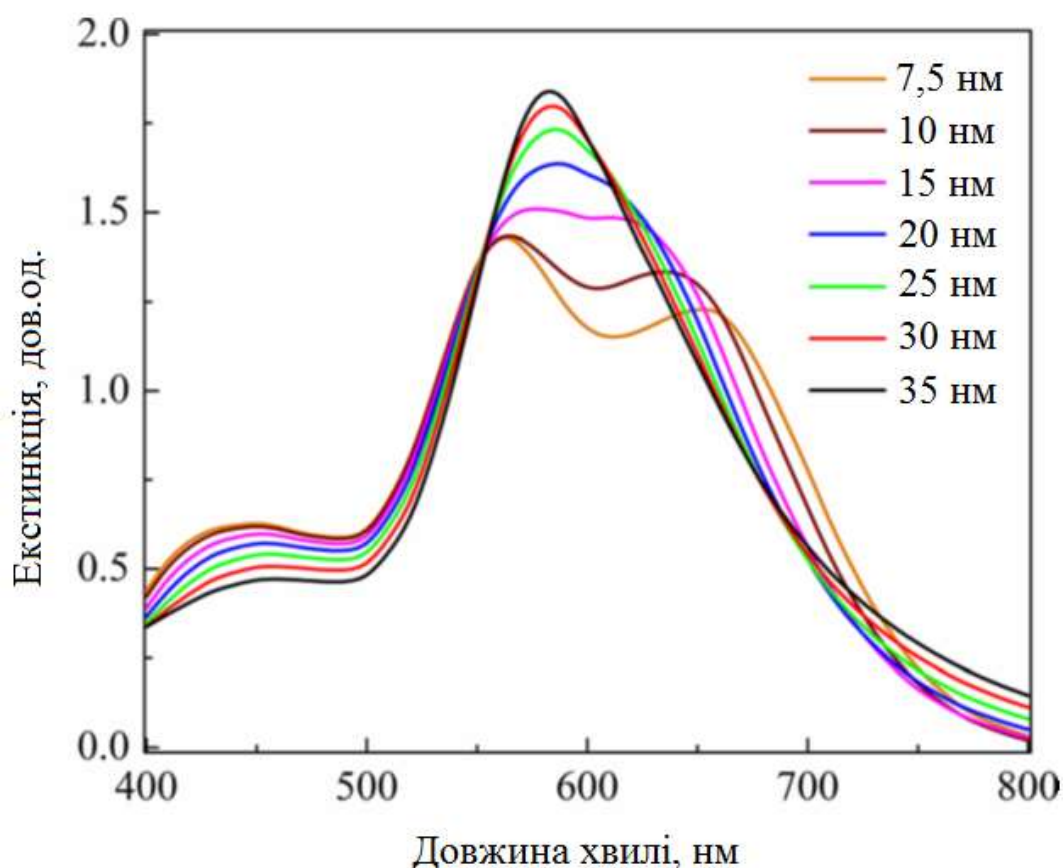


Рис. 3.6. Чисельно розраховані методом FDTD спектри екстинкції наноструктури «НЧ Au/плівка шелаку/плівка Al» як функції товщини шелаку. Розмір НЧ Au – 110 нм, міжчастинкова відстань – 260 нм.

Щоб порівняти вплив товщини діелектрика на спектральні характеристики мод ППР (інтенсивність, довжина хвилі), розраховані спектри були розкладені на контури Лоренца: чисельні розрахунки якісно відтворили експериментально спостережувані тенденції. Узгодженість між експериментальними даними і теорією підтверджує міркування про природу

спостережуваних плазмонних піків та їх поведінку в залежності від товщини діелектричного прошарку.

Таким чином, можна стверджувати, що розглянута планарна наноструктура «моношар НЧ Au / плівка діелектрика (шелаку) / плівка Al» дозволяє отримувати необхідні спектральні характеристики ППР та їх контрольовано змінювати, що важливо для різноманітних застосувань у фотоніці.

3.2 Кутові та поляризаційні залежності спектральних характеристик щілинної моди в резонаторній структурі «моношар НЧ Au /плівка шелаку /плівка Al»

Для дослідження залежностей спектральних характеристик щілинної моди від кута падіння та орієнтації площини поляризації збуджуючого світлового пучка експериментально було досліджено спектри екстинкції зразка «моношар НЧ Au / плівка шелаку / плівка Al» в різних геометріях опромінення.

Для з'ясування природи спостережуваних спектрів екстинкції світла та інтерпретації експериментальних кутових та поляризаційних залежностей спектрів було виконано комп'ютерні FDTD-розрахунки, аналогічно до вже описаних вище, за модифікованим кодом HASP [90], який дає швидші результати обчислень з меншими похибками по амплітуді та дисперсії ніж базовий алгоритм Йі [84], [91]. Частотна залежність діелектричної проникності золота взята з [88], алюмінію з [92]. Показник заломлення шелаку було взято рівним 1,5, для скла $n = 1,45$. У розрахунках моношар НЧ Au вважається монодисперсним, з відстанню між центрами частинок 260 нм аналогічно розрахункам для подібних структур [93].

Геометрію зразка зображено на Рис. 3.7: $\langle d_{\text{НЧ Au}} \rangle = 91$ нм, $h_{1 \text{ шелаку}} = 10$ нм, $h_{2 \text{ шелаку}} = 30$ нм, $h_{\text{Al}} = 5$ нм. Падаючий промінь лінійно поляризований, вектор \mathbf{E} утворює кут $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$ з нормаллю до площини падіння ($\varphi = 0^\circ$: s -поляризація, електричний вектор нормальний до площини

падіння, $\varphi = 90^\circ$: p -поляризація, \mathbf{E} лежить в площині падіння). Кут падіння пучка θ – кут між хвильовим вектором \mathbf{k} падаючої хвилі та нормаллю до поверхні зразка (Рис.3.7).

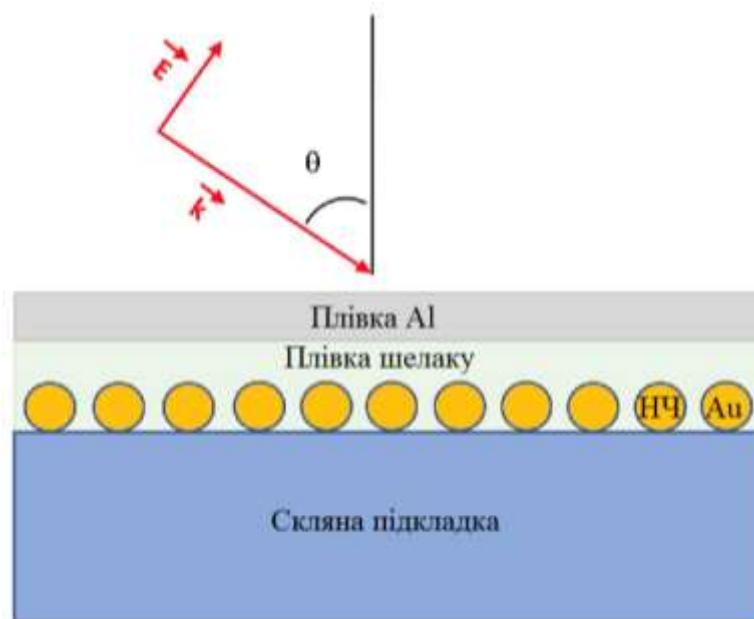
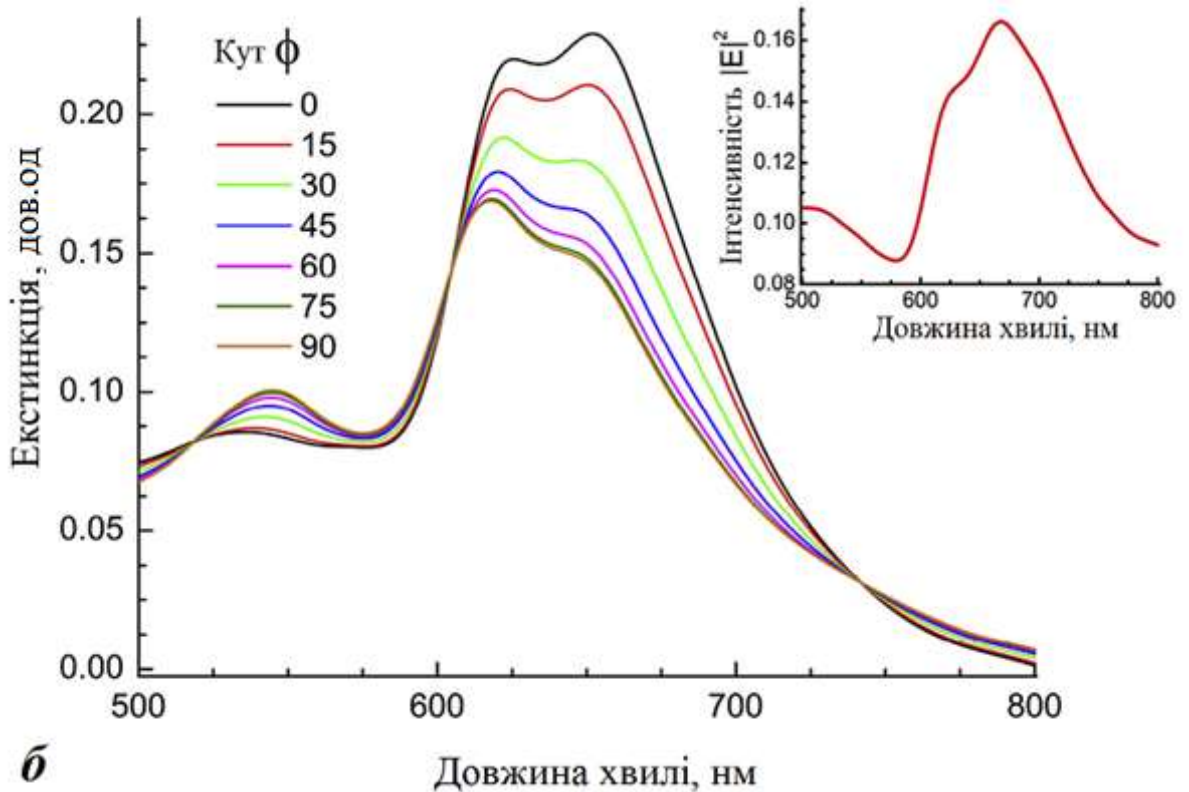
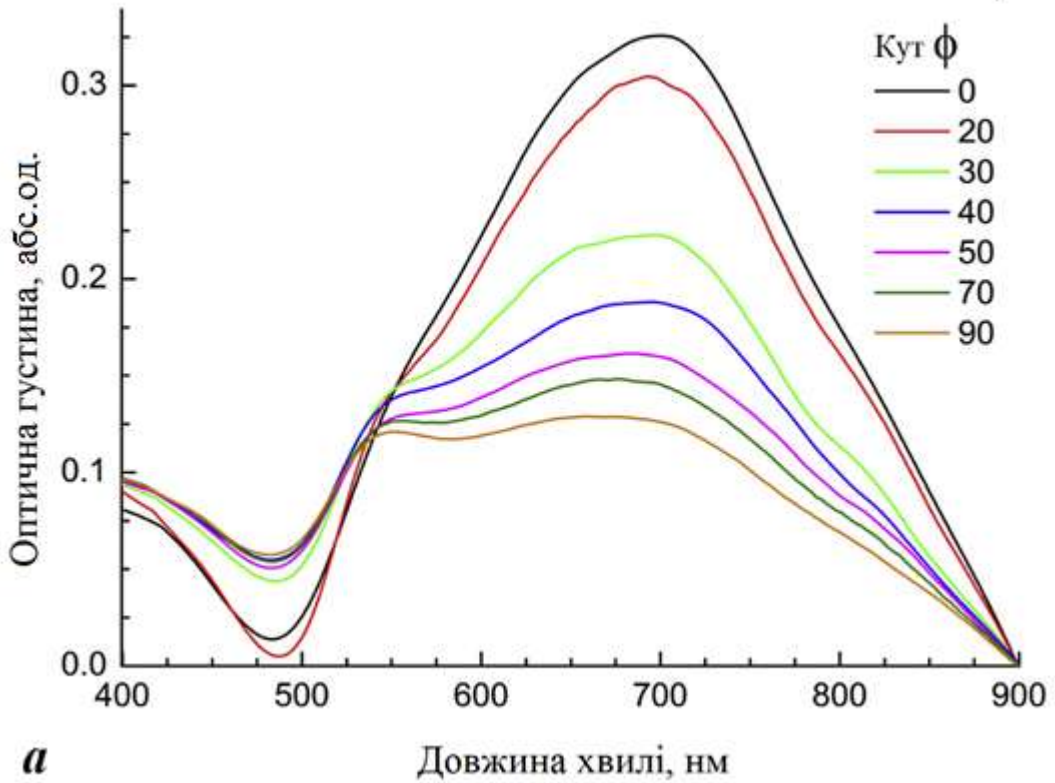


Рис. 3.7. Схематичне зображення зразка з шаром НЧ Au та плівкою Al, розділених плівкою шелаку на скляній підкладці. Лінійно поляризоване з кутом $\varphi = 90^\circ$ світло падає на зразок під кутом θ .

Отримані під кутом падіння $\theta = 60^\circ$ спектри екстинкції наведено на Рис.3.8(a), кут φ змінювався від 0 (s -поляризація, \mathbf{E} залишається паралельним до площини зразка для всіх значень θ) до 90° (p -поляризація, \mathbf{E} має як паралельну так і перпендикулярну компоненти до площини зразка при різних значеннях кута падіння). Експериментальний спектр для $\varphi = 0^\circ$ складається з трьох піків з максимумами на 550, 620 та 650 нм. На довжині хвилі 550 нм знаходиться смуга колективної ППР-моди масиву золотих наночастинок, близька за спектральним положенням до локалізованої ППР-моди окремих НЧ Au розміром 90 нм, розташованих в діелектричній матриці з показником заломлення $n = 1,5$. Інші два більш довгохвильові (620 та 650 нм) піки (позначені як G^+ та G^-) відповідають щілинній моді. Така інтерпретація походження піків екстинкції узгоджується з даними FDTD-розрахунків, які

також передбачають наявність у спектрі трьох піків: високоенергетичного на 550 нм та вузького низькоенергетичного дублетного G-піку на 610-650 нм (Рис.3.8(б)).



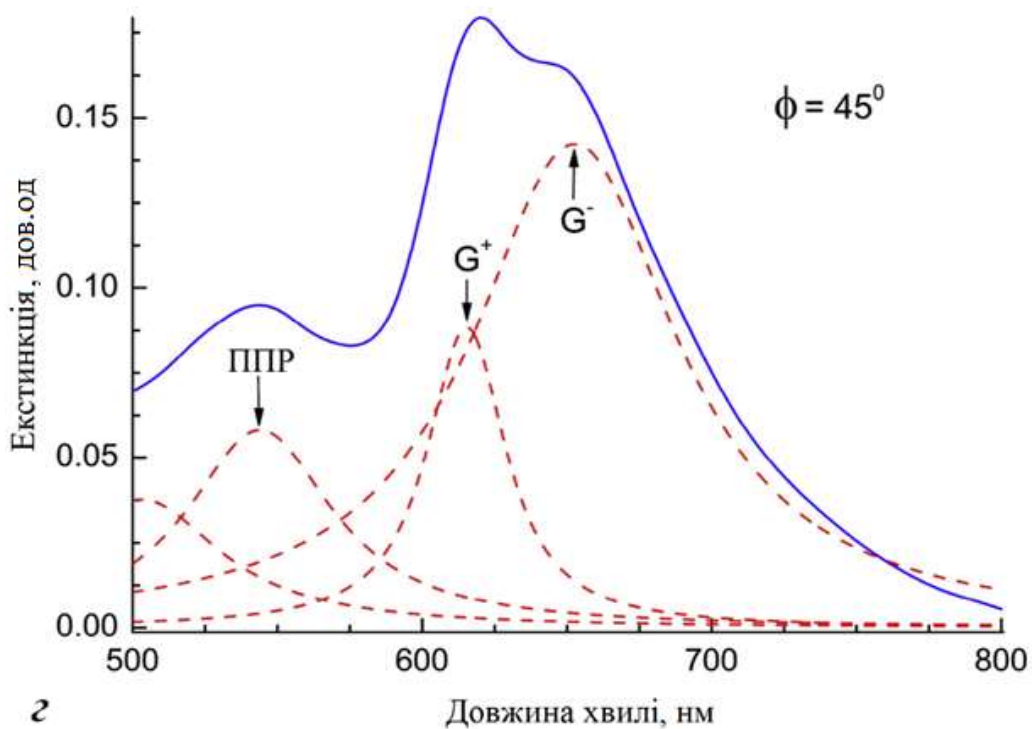
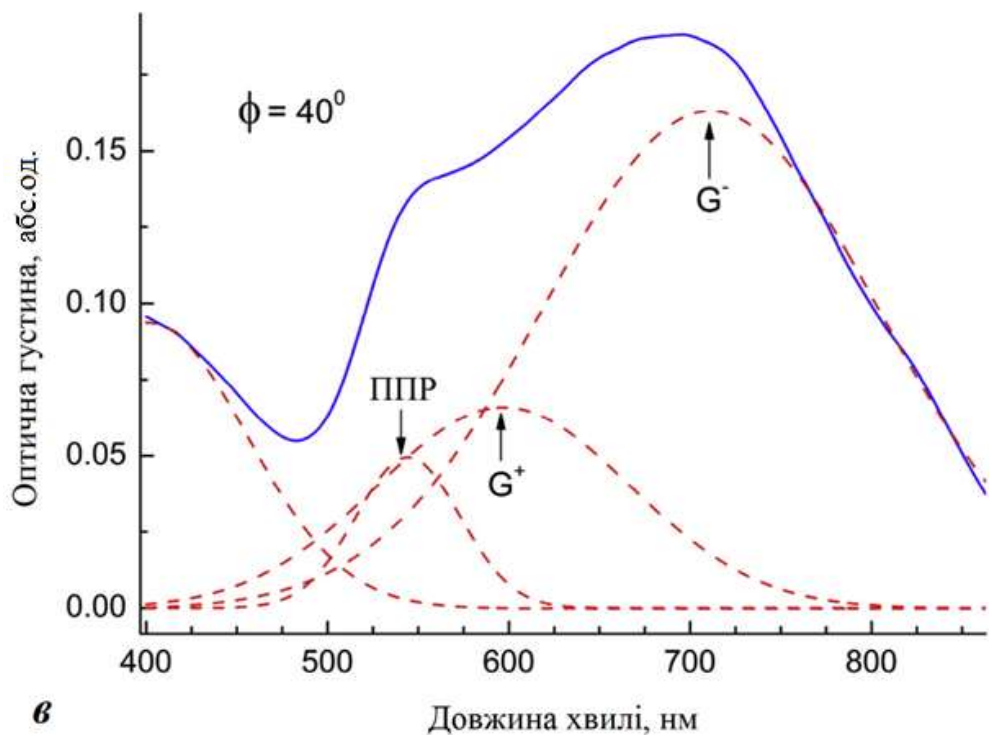


Рис. 3.8. Спектри екстинкції зразка «НЧ Au / плівка шелаку / плівка Al» в залежності від кута поляризації ϕ при товщині плівки шелаку 10 нм і куті падіння $\theta = 60^\circ$. (а) – дані експерименту, (б) – дані FDTD-розрахунків, вставка всередині (б) – розрахована спектральна залежність інтенсивності електричного поля посередині плівки шелаку, (в) та (г) – розклад

експериментального (в) та теоретичного (г) спектрів екстинкції на базисні спектральні контури, що відповідають ППР-моді шару НЧ та щілинним модам G^+ , G^- для $\varphi = 40^\circ$ та $\varphi = 45^\circ$, відповідно.

При поступовій зміні кута поляризації від 0 до 90° спектральне положення піку колективної ППР-моди шару НЧ практично не змінюється та залишається близько 550 нм. У той же час, низькоенергетичний пік щілинної моди значно зменшується за інтенсивністю та проявляє чітку двокомпонентну структуру. FDTD-розрахунки також демонструють наявність двох вузьких піків в структурі щілинної моди для p -поляризованого світла.

Порівняно з розрахованими, експериментальні піки значно ширші. Це можна пояснити розкидом НЧ в зразку за розмірами зі стандартним відхиленням близько 30% (Рис.2.2), у той час як при розрахунках масив НЧ вважався монодисперсним. Також при переході від s - до p -поляризації відбувається зростання півширини G -піків. Ефект послаблення інтенсивності щілинної моди при переході від s - до p -поляризації більш виражений в експериментальних залежностях порівняно з модельованими.

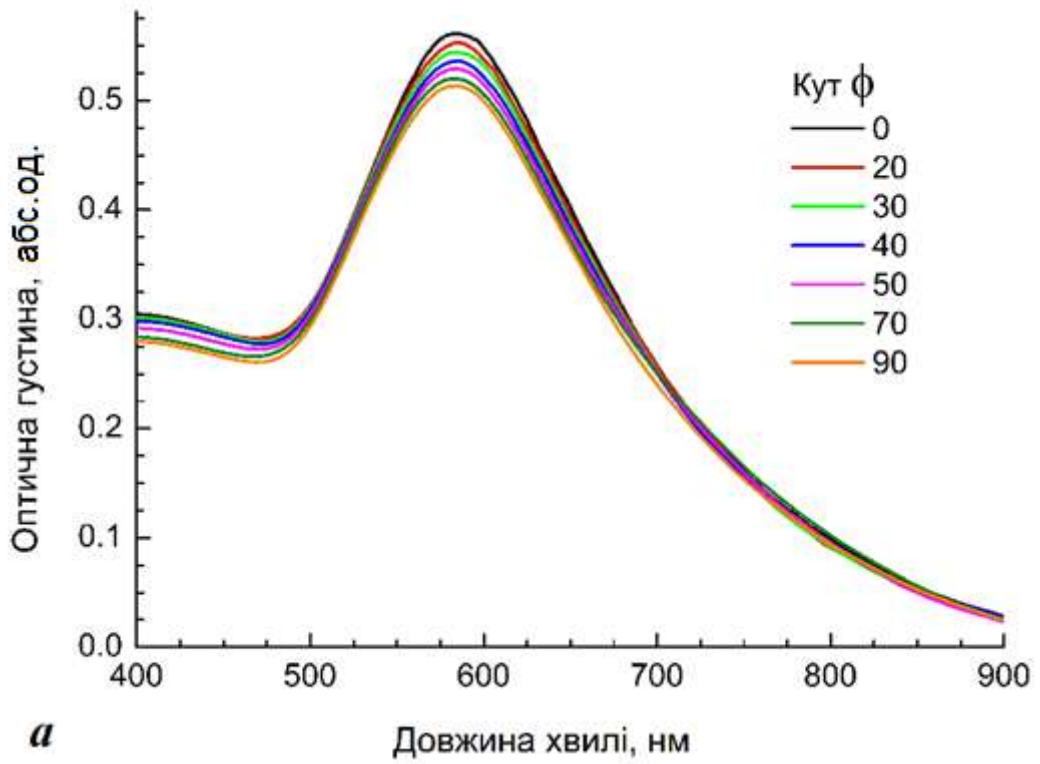
Вставка всередині Рис.3.8(б) – розрахована спектральна залежність інтенсивності електричного поля посередині півки шелаку тобто в середині щілини. Максимальна інтенсивність спостерігається на довжині хвилі ~ 650 нм, що близько до максимуму G -піку оптичної густини на Рис.3.8 (а, б), що свідчить про те, що G -пік зумовлений збудженням щілинної моди.

Важливою є залежність відносних інтенсивностей компонент G^+ та G^- щілинної моди від кута поляризації, Рис. 3.8 (а, б). Видно, що при похилому падінні при наближенні від p -поляризації до s -поляризації, що відповідає збільшенню внеску компоненти вектора \mathbf{E} паралельної до площини зразка (паралельної до щілини) порівняно з компонентою перпендикулярною до щілини, відбувається збільшення інтенсивності низькоенергетичної G^- компоненти порівняно з високоенергетичною G^+ компонентою. Таким чином, G^- та G^+ компоненти відповідають щілинним модам з різною орієнтацією

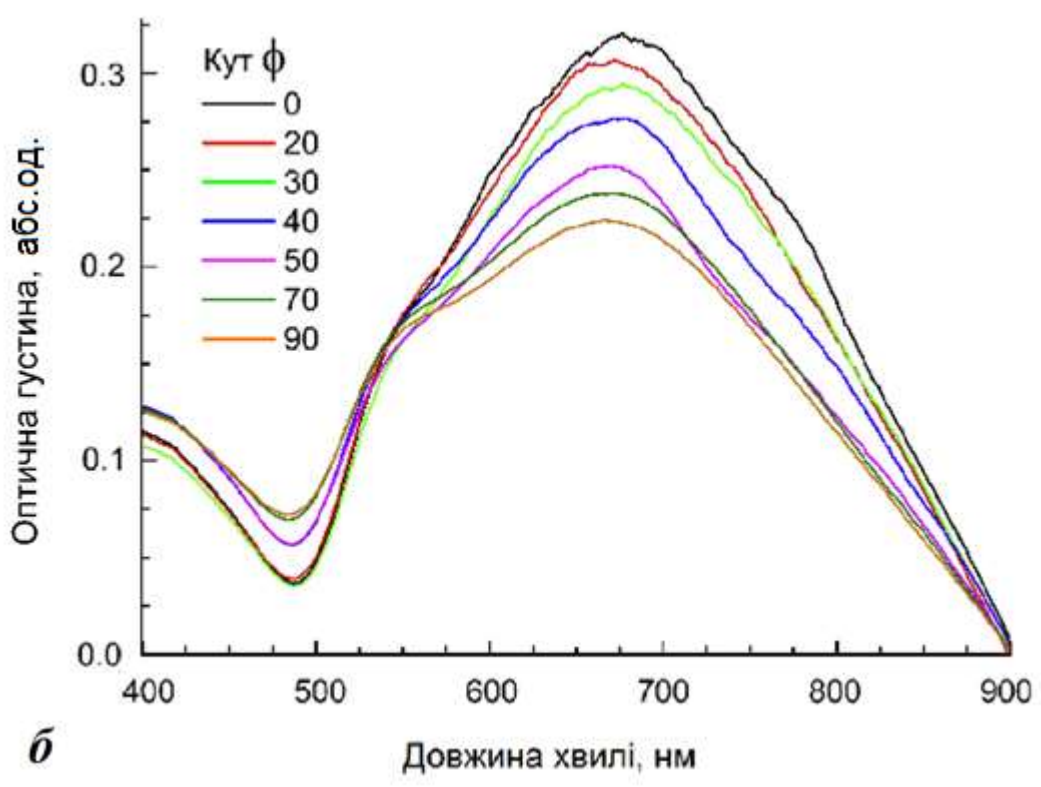
дипольного моменту відносно щілини – паралельною та перпендикулярною відповідно.

Для визначення спектрального положення піків спектри екстинкції було розкладено на контури Гауса (на Рис. 3.8(в) представлено розклад спектру для $\theta = 60^\circ$ і $\varphi = 40^\circ$), що відповідають піку колективної моди ППР шару НЧ та двом пікам щілинної моди – високоенергетичному піку G^+ і низькоенергетичному G^- . Як базисні, було використано саме контури Гауса, оскільки вони краще описують експериментальні піки, форма і півширина яких головно зумовлена випадковим розподілом НЧ за розмірами. Аналогічний розклад для розрахованого спектру екстинкції ($\theta = 60^\circ$, $\varphi = 45^\circ$), але вже на контури Лоренца, зображено на Рис.3.8(г). Для апроксимації розрахованих спектрів фізично доцільно використовувати саме контури Лоренца, оскільки при розрахунках НЧ вважалися монодисперсними.

Як було сказано вище, щілинна мода в структурі «НЧ Au / плівка шелаку / плівка Al» може бути збуджена лише при ширині щілини менше 30 нм [93]. На Рис.3.9(а) показано експериментальні спектри екстинкції зразка з товщиною плівки шелаку 30 нм, отримані при куті падіння $\theta = 35^\circ$, в залежності від кута поляризації. На рисунку добре видно виродження колективної ППР-моди та щілинної моди в одну гібридизовану моду з піком ~ 600 нм. При зміні поляризації від s до p ця смуга не зсувається, лише трохи зменшується за інтенсивністю.



a



б

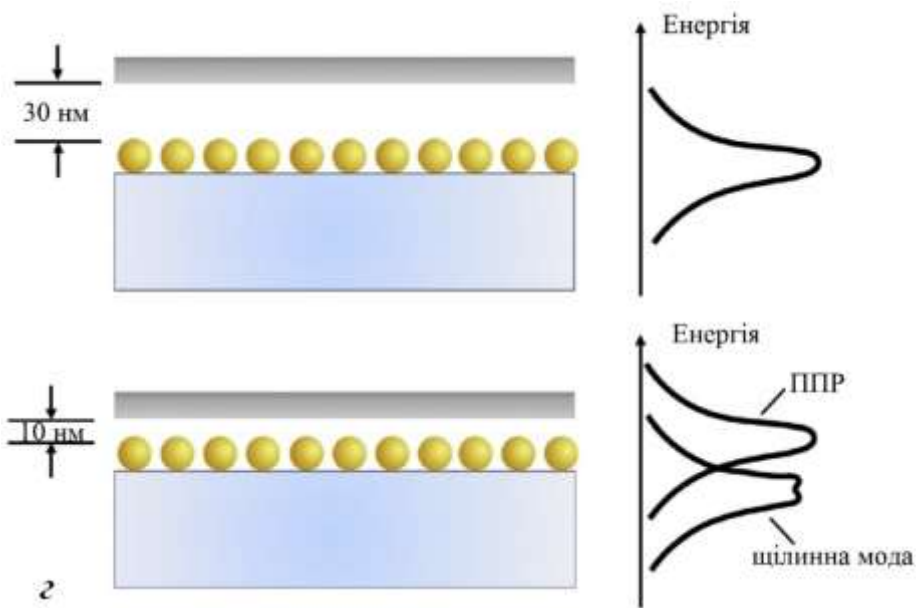
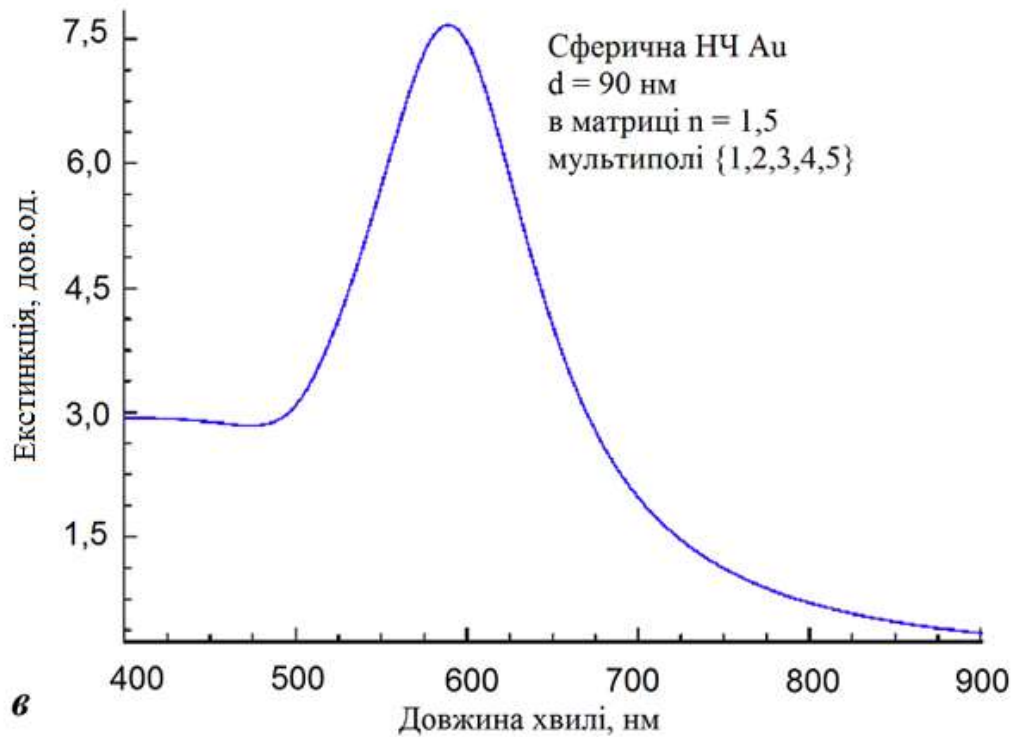


Рис. 3.9. Гібридизація колективної ППР-моди шару НЧ та щілинної моди: спектри екстинкції зразка «НЧ Au / плівка шелаку / плівка Al» в залежності від кута поляризації φ (кут падіння $\theta = 35^\circ$). (а) – товщина плівки шелаку 30 нм, (б) – товщина плівки шелаку 10 нм. (в) – розрахований за теорією Мі спектр екстинкції окремої НЧ Au, $d_{\text{НЧ}} = 90$ нм. (г) – схема гібридизації колективної плазмонної моди шару НЧ та щілинної моди: при ширшій щілині ($h_{\text{шелаку}} = 30$ нм) дві моди вироджуються в одну, при звуженні щілини ($h_{\text{шелаку}} = 10$ нм)

мода ППР шару НЧ стає більш високоенергетичною, а щілинна мода зсувається в бік нижчих енергій і в спектрі проявляється два піки.

Для порівняння спектра екстинкції масиву наночастинок зі спектром однієї НЧ Au в скляній матриці, на Рис. 3.9(в) зображено результати розрахунків згідно теорії Мі. Розрахунки проводились до мультиполя $l = 5$. Розмір сферичної золотої НЧ – 90 нм, $n = 1,5$ (скло), оптичні константи для золота взято з літератури [88]. Отриманий спектр містить один пік, що відповідає локальованій ППР-моді окремої НЧ Au і є подібним до спектру колективної моди ППР 2D-шару НЧ, зображеному на Рис.3.9(а). Це свідчить про наявність лише однієї смуги в спектрі структур з шириною щілини 30 нм і більше, що співпадає з даними, отриманими при нормальному куті падіння [94].

Однак, як схематично зображено на Рис.3.9(г), при зменшенні ширини щілини до 10 нм у спектрі виділяється уже три окремих піки – мода колективного ППР шару НЧ з максимумом ~ 550 нм та дві щілинні G -моди на ~ 600 нм та ~ 720 нм, див. Рис.3.9 (б). При зміні кута поляризації падаючого пучка від 0 до 90° , спектральне положення піків не змінюється, проте зменшується їхня інтенсивність.

Для дослідження поведінки спектрів при зміні кута падіння необхідно використовувати p -поляризоване світло, яке має обидві компоненти електричного поля – як паралельну до площини зразка, так і перпендикулярну. Модуль обох залежить від кута падіння. Щоб проаналізувати залежність спектральних характеристик щілинної моди та ППР-моди шару НЧ з шириною щілини 10 нм від кута падіння p -поляризованого пучка, було виміряно спектри екстинкції під різними кутами падіння (Рис.3.10 (а)). При нормальному падінні ($\theta = 0$) маємо два піки – колективна ППР-мода з максимумом на 520 нм та щілинна мода на 640 нм. Однак, при зростанні θ проявляється і стає виразнішою двокомпонентна структура щілинної моди, яка розщеплюється на компоненти G^+ та G^- .

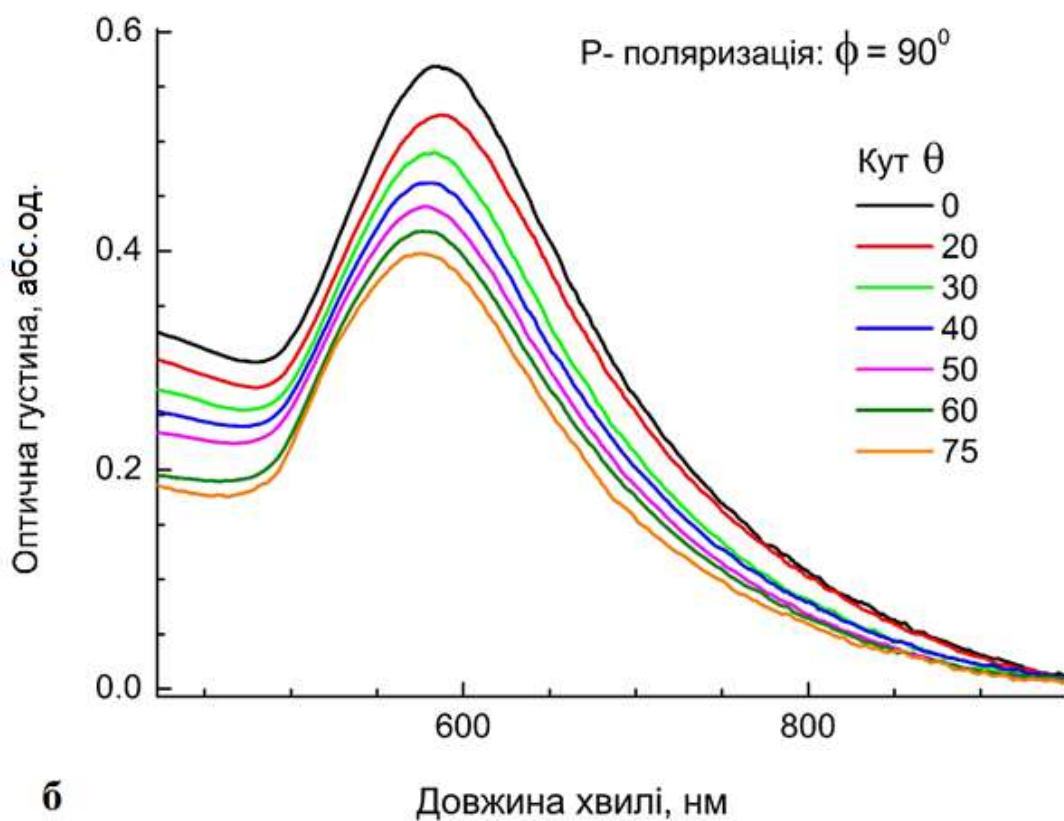
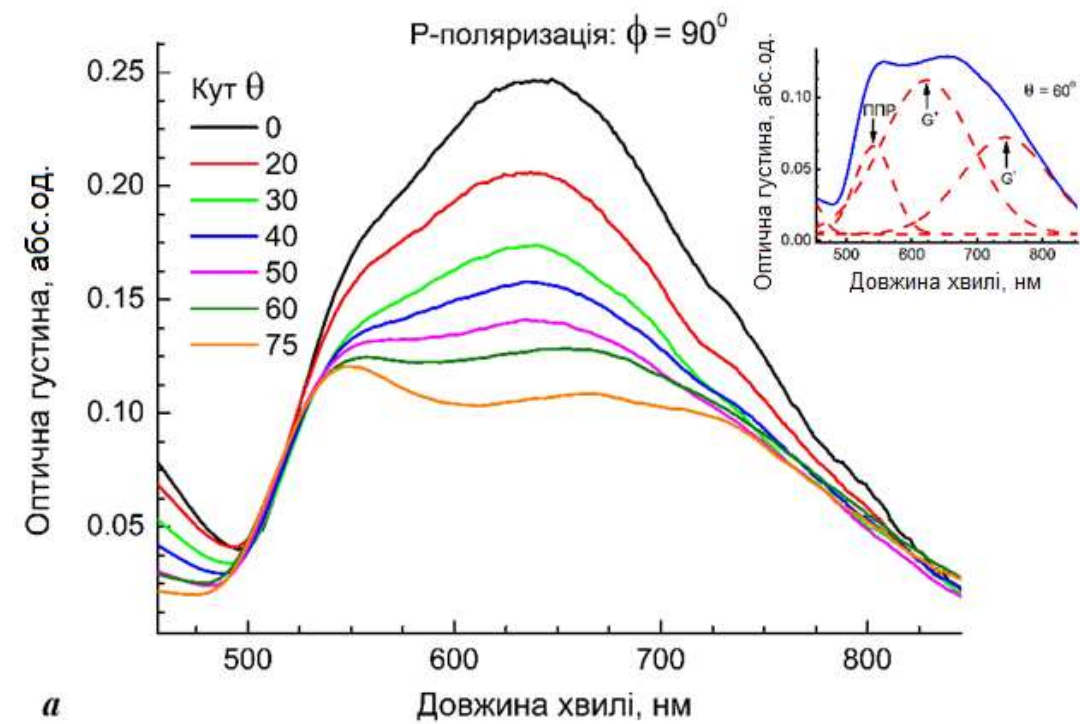


Рис. 3.10. Експериментальні спектри екстинкції для *p*-поляризованого світла в залежності від кута падіння: (а) – товщина плівки шелаку 10 нм, (б) – товщина плівки шелаку 30 нм. Вставка показує розклад спектру при $\theta = 60^\circ$ на контури Гауса.

У той же час, як видно з Рис.3.10 (б), при ширині щілини 30 нм відбувається виродження колективної ППР-моди та обох щілинних мод в одну широку гібридизовану моду. Також у Рис.3.10 (а) додано вставку з прикладом розкладу спектру екстинкції на контури Гауса – пік ППР знаходиться на 520 нм, G^+ та G^- мають максимум на 620 та 750 нм відповідно, подібно до спектрів, зображених на Рис.3.8 (в та г).

Неполяризоване світло містить довільні за напрямком компоненти вектора напруженості електричного поля. Щоб проаналізувати залежність усіх мод плазмонної метаповерхні з шириною щілини 10 нм від кута падіння пучка неполяризованого світла, було виміряно спектри екстинкції під різними кутами падіння (Рис.3.11). При зміні кута θ від 0 до 75° пік ППР-моди шару НЧ зменшується за інтенсивністю та зсувається в червоний бік. Обидва ці ефекти узгоджуються з передбаченнями узагальненої теорії Мі для системи плазмонних сферичних НЧ на підкладці.

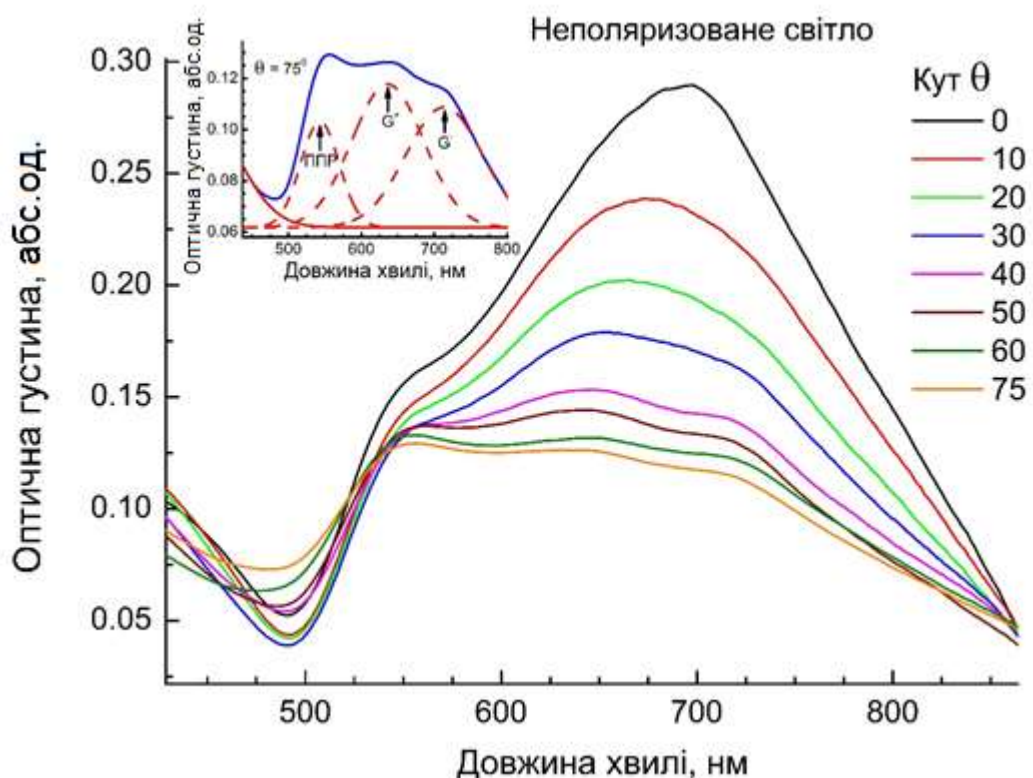


Рис. 3.11. Експериментальні спектри екстинкції для неполяризованого світла в залежності від кута падіння при товщині плівки шелаку 10 нм. Вставка показує розклад спектру при $\theta = 75^\circ$ на піки ППР та G^+ і G^- щілинної моди.

На вставці в Рис.3.11 показано розклад неполяризованого експериментального спектра на контури Гауса для визначення спектрального положення піків ППР, G^+ та G^- .

Таким чином, можна зробити висновок, що на плазмонній метаповерхні, утвореній моношаром НЧ Au розміром ~ 90 нм, покритого послідовно плівкою органічного діелектрика - шелаку товщиною 10 нм та тонкою 5 нм плівкою Al відбувається збудження трьох плазмонних мод: колективної ППР-моди шару НЧ та двох щілинних мод G^+ і G^- . Розщеплення щілинної моди на дві G^+ і G^- компоненти зумовлене різною орієнтацією плазмонного дипольного моменту відносно щілини – перпендикулярною та паралельною відповідно. При зміні кута поляризації падаючого світла з s - до p - пік ППР-моди майже не змінюється ні за спектральним положенням, ні за інтенсивністю, водночас G^- піки стають слабшими за інтенсивністю та розширюються. Зменшення інтенсивності щілинної моди є ознакою її слабшої взаємодії зі збуджуючим p -поляризованим світлом. При збільшенні ширини щілини, тобто товщини плівки шелаку до 30 нм три окремі моди вироджуються до однієї гібридизованої моди на довжині хвилі близькій до довжини хвилі локалізованої ППР-моди окремої НЧ Au. Зміна кута падіння з 0 до 75° спричиняє червоний зсув піку ППР-моди та зменшення його інтенсивності, а також послаблення та розширення смуги щілинних мод. Це узгоджується з раніше дослідженими властивостями колективної поверхневої плазмонної моди в лінійних ланцюжках плазмонних НЧ при різних кутах падіння [9]. Властивості ж щілинної моди є менш дослідженими, і тому потребують подальшого більш широкого експериментального та теоретичного вивчення.

3.3 Колективізована плазмонна щілинна мода в резонаторній структурі «моношар НЧ Ni/ плівка шелаку/ плівка Ni(Au)»

Для зразків «НЧ Ni /плівка шелаку», «НЧ Ni/ плівка шелаку/ плівка Ni» та «НЧ Ni/плівка шелаку/плівка Au» (зі структурою, зображеною на Рис. 2.1) досліджувались спектри екстинкції в широкому спектральному діапазоні (190–1050 нм) при змінній товщині діелектричного прошарку шелаку 12–43 нм. Отримані спектри наведено на Рис. 3.12 – 3.14. Збільшення товщини плівки шелаку призводить до підвищення діелектричної проникності середовища і червоного зсуву ППР. Чітко видно два піки, з максимумами на 230 та 300 нм, які надалі позначимо як Н (високоенергетичний) і L (низькоенергетичний) піки відповідно. На основі досліджень [95]–[97] можна зробити висновок, що обидва ці піки зумовлені збудженням ППР в НЧ Ni.

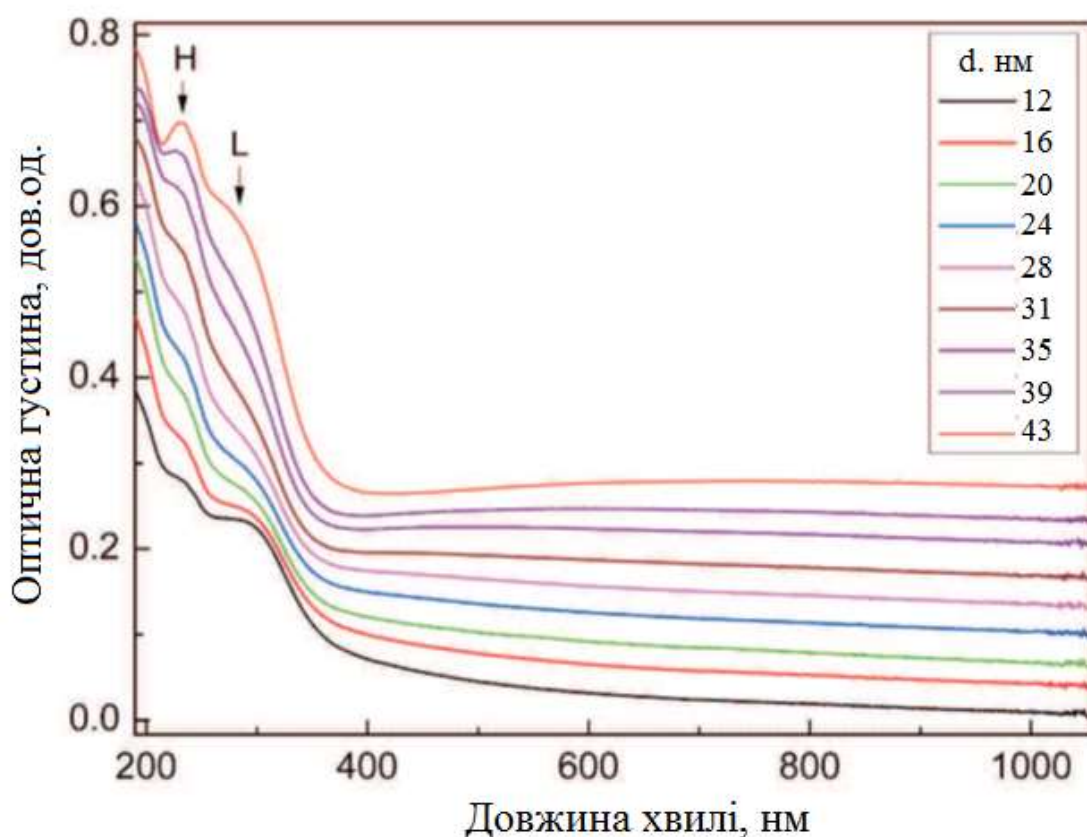


Рис. 3.12. Спектри екстинкції наноструктури «НЧ Ni /плівка шелаку» при різних товщинах плівки шелаку у діапазоні 12-43 нм. Спектри зсунуті по вертикалі для наочності. “Н” та “L” позначають високо- та низькоенергетичний піки ППР наночастинок Ni, відповідно.

Наявність подвійного піку є наслідком того, що деякі метали з високим внеском міжзонних переходів в ϵ характеризуються специфічною немонотонною залежністю $\epsilon(\omega)$, внаслідок чого умова дипольного ППР $\min[(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)]$ може виконуватися на двох різних частотах, що призводить до існування в НЧ таких металів двох поверхневих плазмонних мод. Крім нікелю, таку властивість має, наприклад Zn [97]. Тут $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$ – дійсна та уявна частини діелектричної проникності металу, а ϵ_m – діелектрична проникність оточуючої матриці.

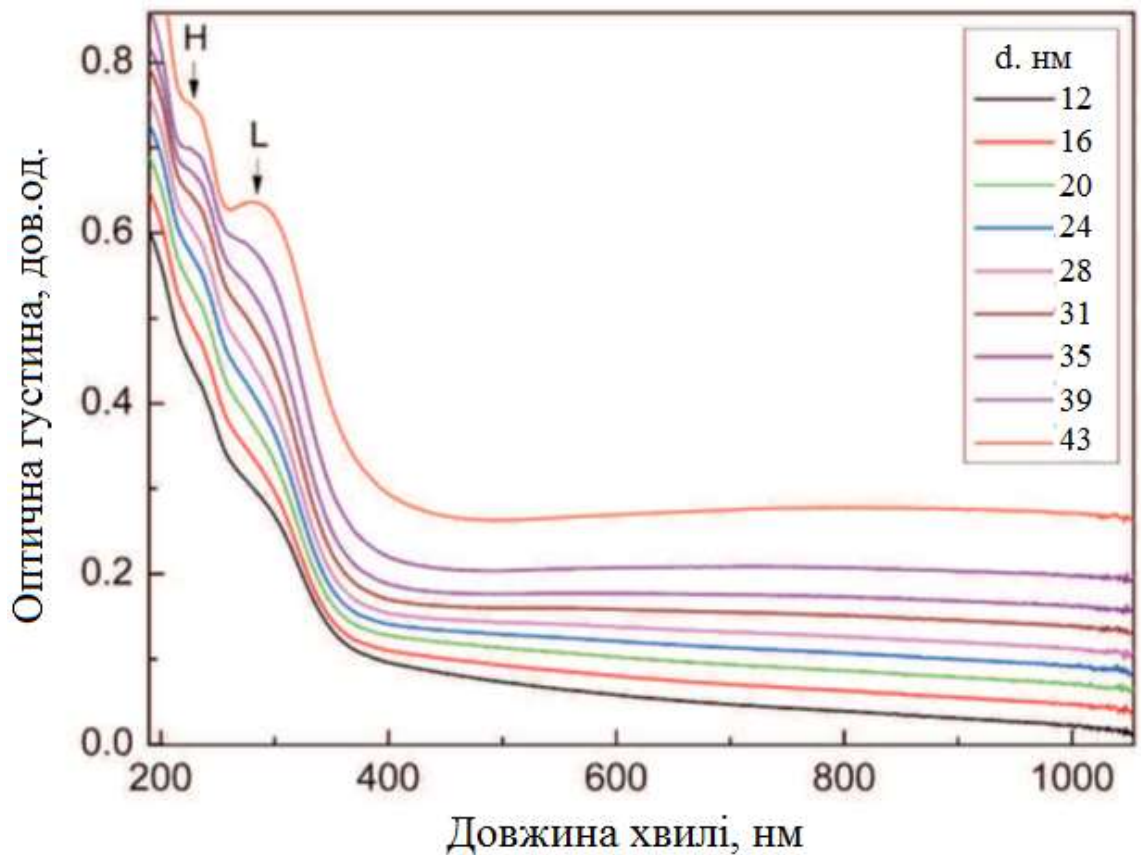


Рис. 3.13. Спектри екстинкції наноструктури «НЧ Ni /плівка шелаку /плівка Ni» при різних товщинах плівки шелаку: 12-43 нм. Спектри зсунуті по вертикалі для наочності. “Н” та “L” позначають високо- та низькоенергетичний піки ППР наночастинок Ni відповідно.

Щоб перевірити припущення про плазмонне походження двох спостережуваних піків у спектрах екстинкції, було розраховано спектри поглинання ізольованих НЧ Ni в залежності від діелектричної проникності навколишнього середовища. Відповідно до теорії Мі про поглинання світла сферичною частинкою, істотно меншою за довжину хвилі світла, коефіцієнт поглинання нанокompозиту, що містить малі ізольовані НЧ (формула 1.18):

$$K = 9f \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2},$$

де f – фактор заповнення нанокompозиту, c – швидкість світла. Для розрахунку використано частотну залежність діелектричної проникності нікелю з роботи [98].

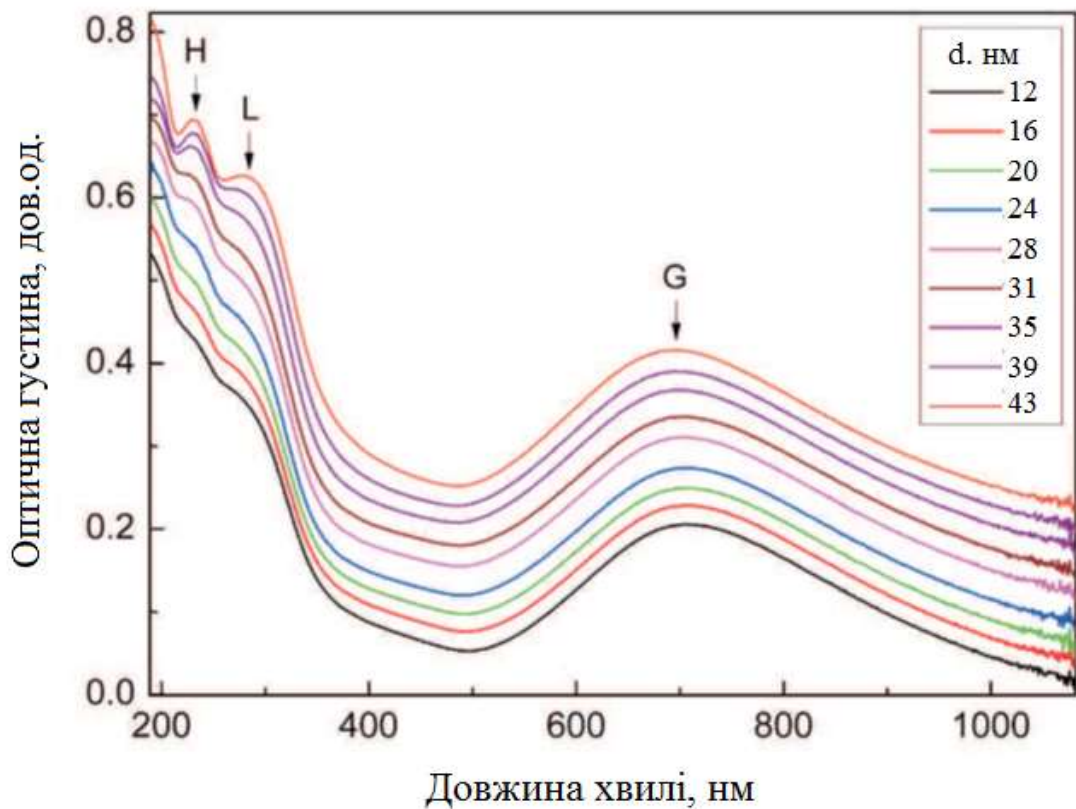


Рис. 3.14. Спектри екстинкції наноструктури НЧ Ni /плівка шелаку /плівка Au при різних товщинах плівки шелаку: 12-43 нм. Спектри зсунуті по вертикалі для наочності. “Н” та “L” позначають високо- та низькоенергетичний піки ППР наночастинок Ni відповідно.

Результати розрахунків наведено на Рис. 3.15. Аналогічно до експериментальних спектрів, розраховані спектри також містять два піки ППР. Спектральне положення піків Н і L залежить від діелектричної проникності навколишнього середовища, тобто відбувається червоний зсув при зростанні ϵ_m , що є загальновідомим явищем для ППР в металевих НЧ. Оскільки зміна ϵ_m впливає тільки на поверхневі електронні збудження НЧ і не впливає на об'ємні збудження, зсув обох піків підтверджує ідею що і Н, і L піки зумовлені збудженням ППР в НЧ Ni.

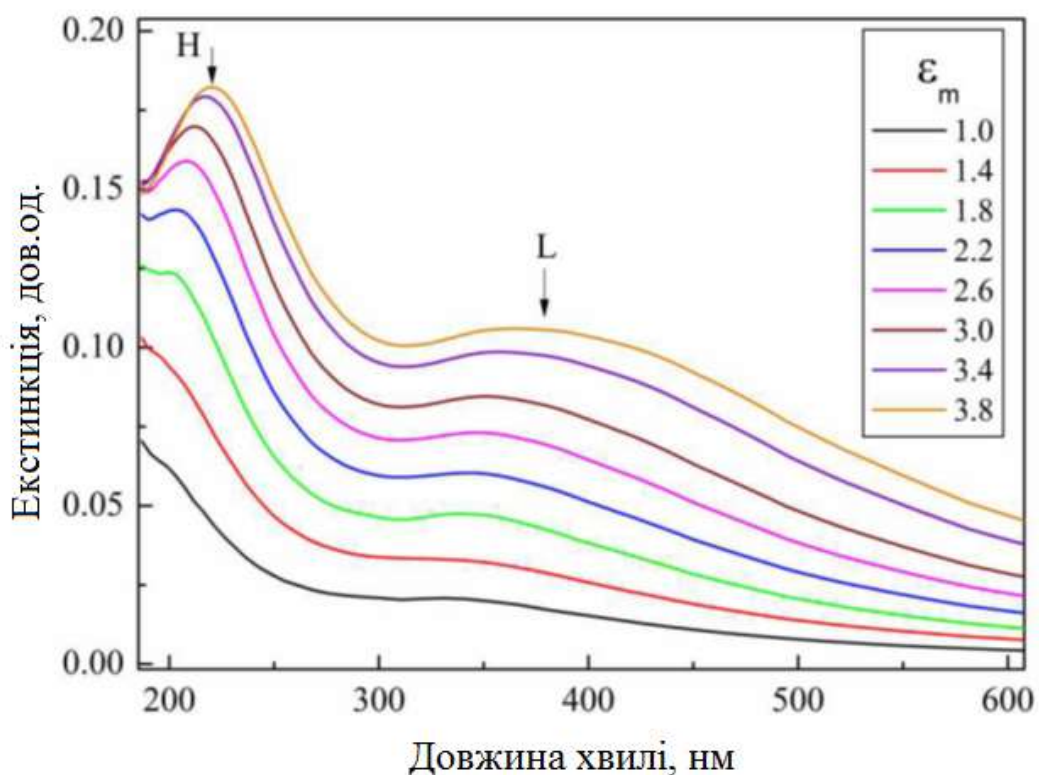
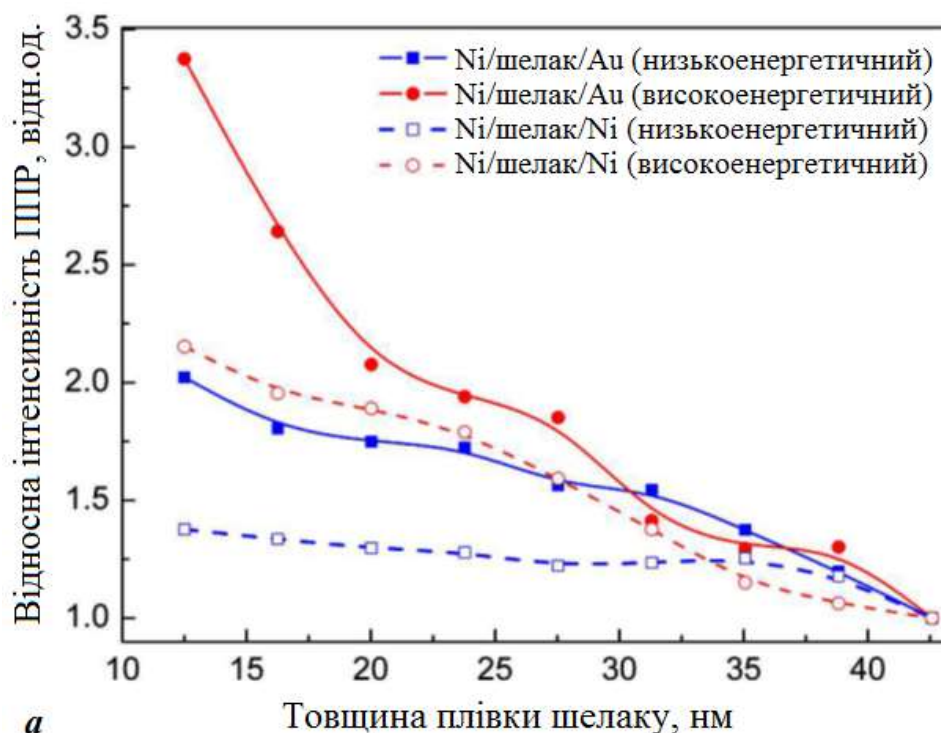


Рис. 3.15. Розраховані спектри поглинання НЧ Ni в залежності від діелектричної проникності оточуючого середовища. Спектри зсунуті по вертикалі для наочності. “Н” та “L” позначають високо- та низькоенергетичний піки ППР наночастинок Ni відповідно.

Проаналізуємо поведінку спектрів екстинкції наноструктур з металевою плівкою Au (Ni) і без неї, Рис. 3.12 – 3.14. Видно, що спектри залежать від товщини плівки шелаку для всіх зразків. Для кількісного аналізу та визначення спектральних характеристик піків (інтегральної інтенсивності, довжини хвилі

та півширини) спектри були розкладені на контури Гауса. Зміни характеристик є наслідком як впливу плівки металу, так і зміною діелектричної проникності середовища навколо НЧ при зміні товщини плівки шелаку.

Для виокремлення внеску саме плівки металу, використовувався зразок «НЧ Ni/ плівка шелаку» як еталонний. Таким чином було розраховано: (1) відношення інтенсивностей піків ППР для зразка, що містить металеву плівку, і без неї: $I_{Ni-шелақ(l)-метал} / I_{Ni-шелақ(l)}$; (2) спектральний зсув ППР $\lambda_{Ni-шелақ(l)-метал} - \lambda_{Ni-шелақ(l)}$; та (3) відношення півширини піків ППР $\Delta\lambda_{Ni-шелақ(l)-метал} / \Delta\lambda_{Ni-шелақ(l)}$. Як початок відліку для залежностей було прийнято відповідні значення при максимальній товщині шелаку $l = 43$ нм. Відповідні експериментальні залежності наведені на Рис. 3.16 (а–в). На основі розрахованих спектрів поглинання НЧ Ni також отримано залежності спектральних характеристик піків поглинання ППР від діелектричної проникності навколишнього середовища, Рис. 3.17 (а–в).



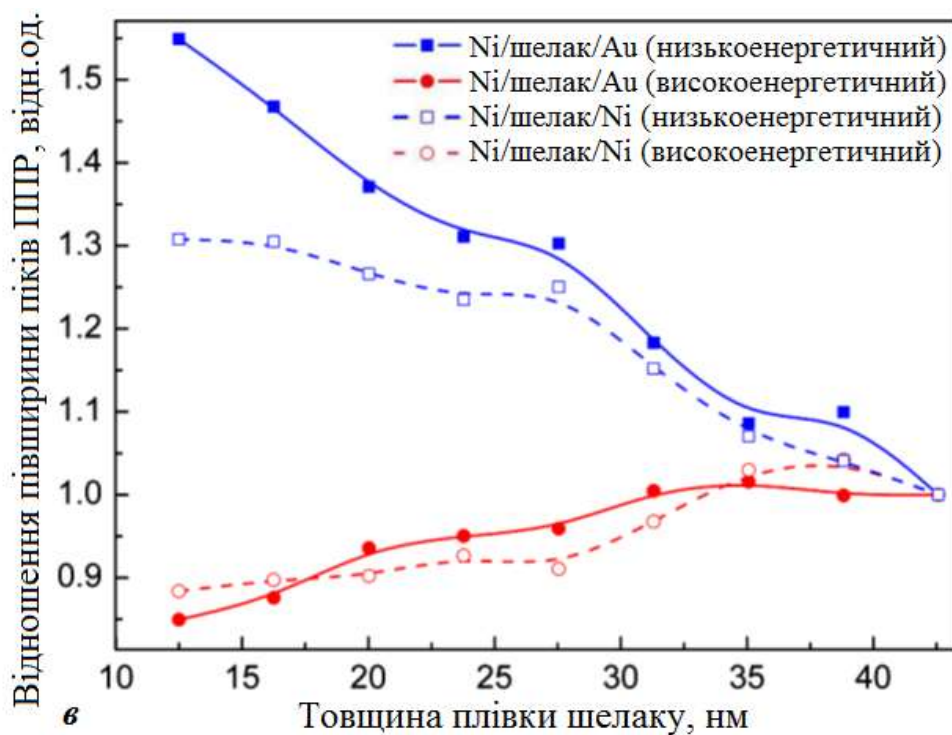
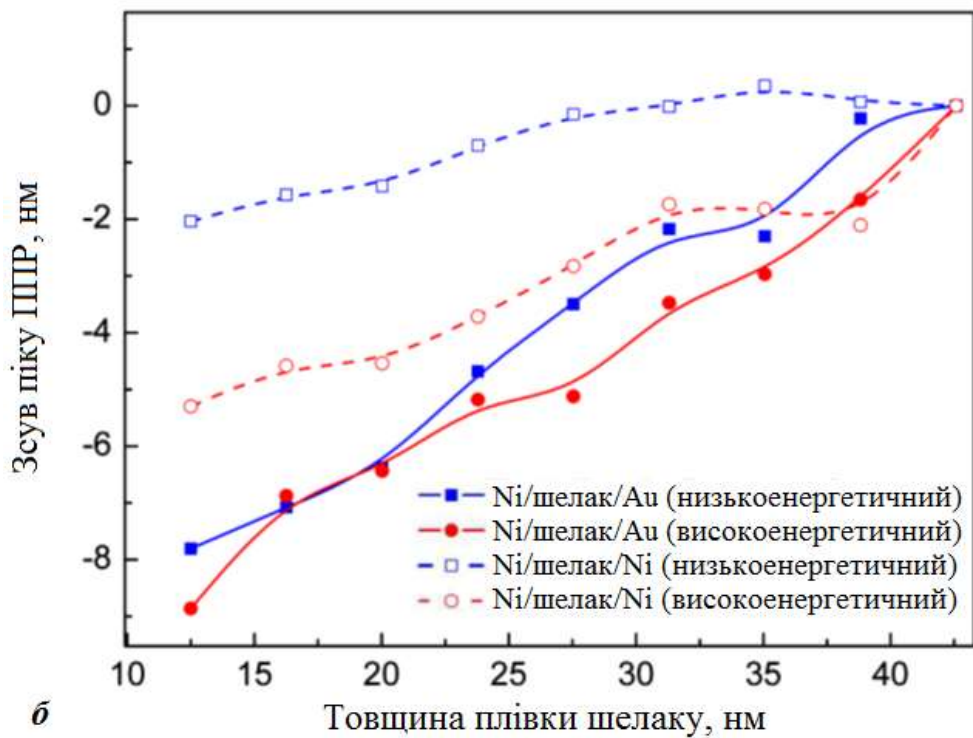


Рис. 3.16. Поведінка спектральних характеристик Н- та L-піків ППР НЧ Ni у спектрах екстинкції наноструктур «НЧ Ni/ плівка шелаку/плівка Au(Ni)» при зміні товщини плівки шелаку: (а) відношення інтегральних інтенсивностей ППР, (б) спектральний зсув, (в) відношення півширин піків.

Основні особливості залежностей спектральних характеристик ППР НЧ Ni від товщини плівки діелектрика є такими.

- Збільшення інтенсивності піку поглинання ППР при зменшенні товщини прошарку, яка спостерігається для структур з металевою плівкою «НЧ Ni/плівка шелаку/ плівка Ni» та «НЧ Ni / плівка шелаку/ плівка Au» (Рис.3.16 (а)). Для зразка з золотом ефект є більш вираженим: при зменшенні товщини шелаку з 43 нм до 12 нм інтенсивність піку H збільшується в 3,4 рази для зразка з Au і в 2,2 рази для зразка з Ni, інтенсивність піку L збільшується в 2,0 рази для зразка з плівкою Au і в 1,4 рази для зразка з плівкою Ni. Підсилення поглинання світла НЧ Ni поблизу металеві плівки узгоджується з іншими дослідженнями [15], [78].

Можливою причиною такого ефекту є зміна діелектричної проникності середовища, що оточує НЧ Ni, а саме оскільки дійсна частина діелектричної проникності плівки металу від'ємна, наближення її до НЧ при зменшенні товщини плівки шелаку призводить до зменшення усередненого значення діелектричної проникності оточення, в якому перебувають НЧ Ni ϵ_m , а отже – до зменшення інтенсивності ППР, про що свідчать результати розрахунків (Рис. 3.17 (а)). Проте експериментальна залежність, Рис. 3.16 (а), має протилежну тенденцію. Додатковою причиною, що впливає на процес екстинкції світлового пучка досліджуваною структурою є розсіяння світла НЧ Ni. Світло, розсіяне НЧ Ni, являє собою електромагнітні хвилі з великою кривизною хвильового фронту, які можуть збуджувати поверхневі плазмонні поляритони (ППП) на поверхні металеві плівки, тобто делокалізовані плазмонні моди. PPP можуть бути збуджені лише ближнім полем світла, розсіяного НЧ Ni, оскільки пряме збудження PPP на поверхні гладкої металеві плівки плоскою падаючою хвилею заборонене за законом збереження імпульсу. Тому, крім поглинання світла власне НЧ Ni відбувається додаткова втрата енергії падаючого світлового пучка за рахунок збудження PPP. При зменшенні товщини шелаку НЧ Ni наближаються до металеві (Au, Ni) плівки, і, відповідно, збудження PPP відбувається більш ефективно, а

отже оптична густина зростає. Те, що ефект є сильнішим для зразка з золотою плівкою, пояснюється сильнішою плазмонною взаємодією моношару НЧ Ni з плівкою Au, ніж з плівкою Ni, адже в золоті загасання плазмових коливань є значно слабшим. Таким чином, збудження ППП у плівці Au відбувається ефективніше, ніж у плівці Ni. Додатковим аргументом про збудження ППП в плівці Au є існування широкого піку G максимумом близько 700 нм у спектрі поглинання (Рис. 3.14). Також, при наявності плівки металу може відбуватись перепоглинання світла, яке після розсіяння на НЧ відбивається від поверхні плівки (Au, Ni) назад у систему, що також дає внесок в зростання величини екстинкції.

- Друга особливість – монотонний синій зсув обох H- і L-піків при зменшенні товщини прошарку, Рис. 3.16 (б), причому для зразка з плівкою Au ефект також є сильнішим. Існує кілька причин спостережуваного зсуву при зміні товщини діелектричного прошарку. Першим можливим механізмом є зміна сили плазмонної взаємодії НЧ Ni з металевою плівкою, а саме – зменшення товщини шелаку призводить до наближення НЧ Ni і плівки металу, а отже – до посилення взаємодії. У інших роботах [14], [80] доповідалося, що посилення взаємодії металевих наночастинок з металевою плівкою призводить до червоного зсуву піку ППП. Проте в наших спектрах червоного зсуву не спостерігається, отже можна зробити висновок, що взаємодія НЧ Ni з плівкою Au (Ni) не є домінуючим механізмом спектрального зсуву піків. Другий можливий механізм спостережуваного ефекту – зміна діелектричної проникності середовища ϵ_m , в якому знаходяться НЧ Ni. А саме – наближення металевої плівки до НЧ Ni зі зменшенням товщини шелаку веде до зменшення ϵ_m . Відповідно до результату розрахунків (Рис. 3.17 (б)), зменшення ϵ_m веде до синього зсуву піків, що і спостерігається експериментально.

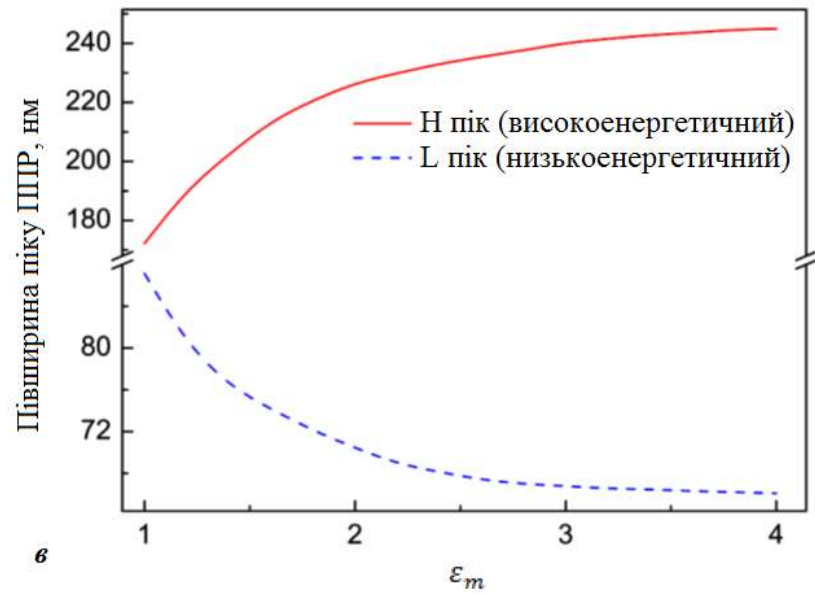
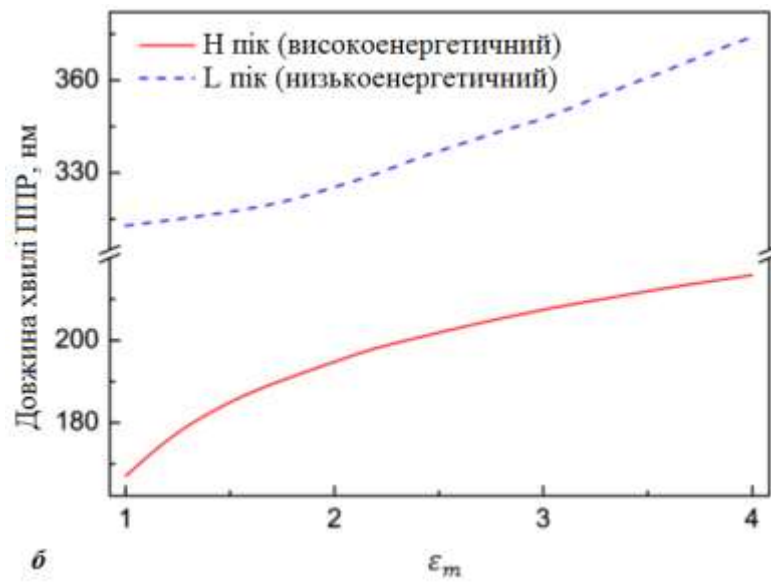
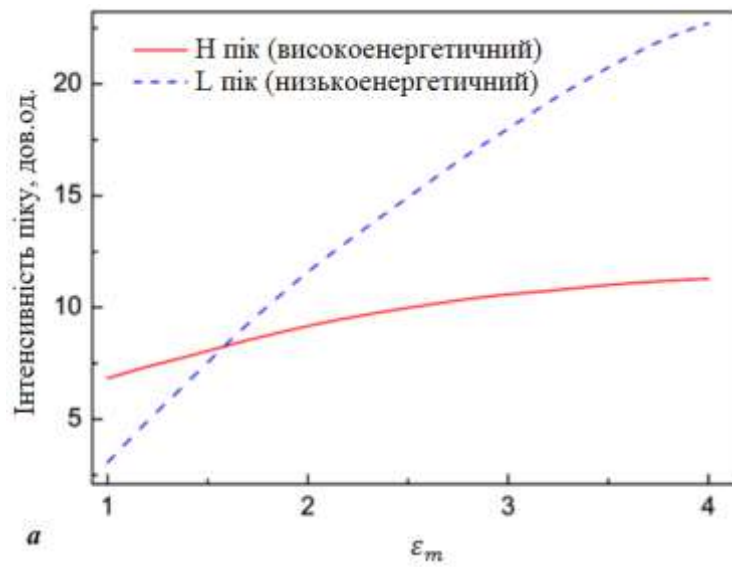


Рис. 3.17. Розрахована поведінка спектральних характеристик Н та L піків ППР НЧ Ni у спектрах екстинкції при зміні діелектричної проникності оточуючого середовища ε_m : (а) інтегральна інтенсивність ППР, (б) спектральне положення та (в) півширина піків.

Таким чином, можна зробити висновок, що спостережуваний синій зсув Н і L піків ППР НЧ Ni зі зменшенням товщини прошарку шелаку виникає внаслідок зменшення діелектричної проникності навколишнього середовища при наближенні металевої плівки до моношару НЧ Ni. Сильніший зсув в зразку із золотою плівкою порівняно з нікелевою пояснюється меншим значенням дійсної частини діелектричної проникності золота ніж нікелю на довжинах хвиль ППР, наприклад, при $\lambda = 300$ нм: $\varepsilon_1(Au) = -1,23$ і $\varepsilon_1(Ni) = -0,67$.

- Третя особливість – монотонні зміни ширини Н і L піків ППР НЧ Ni при зміні товщини плівки шелаку, Рис. 3.16 (в): Н пік розширюється при зменшенні товщини, а пік L звужується. Спостережувані зміни є подібними як для НЧ Ni у зразку з Au-плівкою так і з плівкою Ni. Виходячи з зазначеного вище, логічно припустити, що ці зміни відбуваються за рахунок зменшення ε_m при наближенні металевої плівки до моношару НЧ Ni. Як і залежності інтенсивності піків та їх спектрального положення, залежності півширини від товщини шелаку більш виражені у зразку з плівкою Au ніж з плівкою Ni, що є наслідком відмінності ε_1 для цих металів. Поведінка півширини обох піків при зменшенні товщини прошарку шелаку (Рис. 3.16 (в)) аналогічна розрахованій при зменшенні діелектричної проникності навколишнього середовища ε_m (Рис. 3.17 (в)), отже припущення про фізичну природу змін (зменшення ε_m) вірні.

Дані, що лягли в основу цього розділу опубліковані в статтях: [90, 93, 99, 100].

Висновки до Розділу 3:

У цьому розділі дисертаційної роботи досліджено збудження колективних плазмонних мод в резонаторних структурах типу «моношар НЧ металу/діелектричний прошарок/ плівка металу», що дозволило, зокрема, отримати такі результати:

- зміна параметрів наноструктури «моношар НЧ Au / плівка діелектрика / плівка Al» (товщина діелектричного шару, розмір наночастинок, міжчастинкова відстань) дозволяє контрольовано змінювати спектральні характеристики ППР;
- на плазмонній метаповерхні, утвореній моношаром НЧ Au, покритого плівкою органічного діелектрика - шелаку та тонкою плівкою Al при товщині прошарку менше 30 нм відбувається збудження щілинної моди;
- при зміні кута поляризації лінійно поляризованого збуджуючого світлового пучка проявляється розщеплення щілинної моди на дві G^+ і G^- компоненти, зумовлене різною орієнтацією плазмонного дипольного моменту відносно щілини;
- щілинна мода слабше взаємодіє з p -поляризованим світлом, що проявляється як зменшення коефіцієнта поглинання при зміні поляризації падаючого світла від s до p ;
- у наноструктурах «моношар НЧ Ni / плівка діелектрика / плівка Au (Ni)» ефекти плазмонної взаємодії шару металевих наночастинок та металеві плівки у наноструктурах з плівкою Au мають більш виражений характер порівняно зі структурами, що містять плівку Ni.

РОЗДІЛ 4
ПЛАЗМОННЕ ПІДСИЛЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ
МОЛЕКУЛЯРНИХ ВИПРОМІНЮВАЧІВ,
РОЗТАШОВАНИХ В ПЛАЗМОННОМУ РЕЗОНАТОРІ
**«МОНОШАР НЧ Au/ КОМПОЗИТНА ПЛІВКА ШЕЛАК-БАРВНИК/
ПЛІВКА Au»**

Для вивчення підсилення ФЛ молекул, розташованих у плазмонних резонаторах, експериментально досліджувалась композитна резонаторна наноструктура «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» (геометрію зразка наведено на Рис.2.3) за допомогою методів спектроскопії, а саме було виміряно спектри екстинкції та фотолюмінесценції при різних товщинах прошарку шелак-барвник в діапазоні 8 – 47 нм.

В якості люмінесцентного прошарку обрано композитну плівку барвник-шелак, де шелак виступає в ролі матриці для молекул барвника, тому що утворення молекулярних агрегатів барвника (димерів та складніших агрегатів) призводить до гасіння фотолюмінесценції [101], [102] та тому, що прямий контакт між молекулами барвника та металу гасить люмінесценцію внаслідок безвипромінювальної передачі енергії від молекули до металу [103], [104].

4.1 Залежність спектрів екстинкції плазмонної резонаторної наноструктури «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» від товщини діелектричного прошарку

Спектри екстинкції (оптичної густини) вимірювали на трьох ділянках зразка: 1 – скляна підкладка з плівкою шелак-барвник; 2 – моношар НЧ Au на скляній підкладці, вкритий плівкою шелак-барвник; 3 – моношар НЧ Au на скляній підкладці, вкритий плівкою шелак-барвник і плівкою Au.

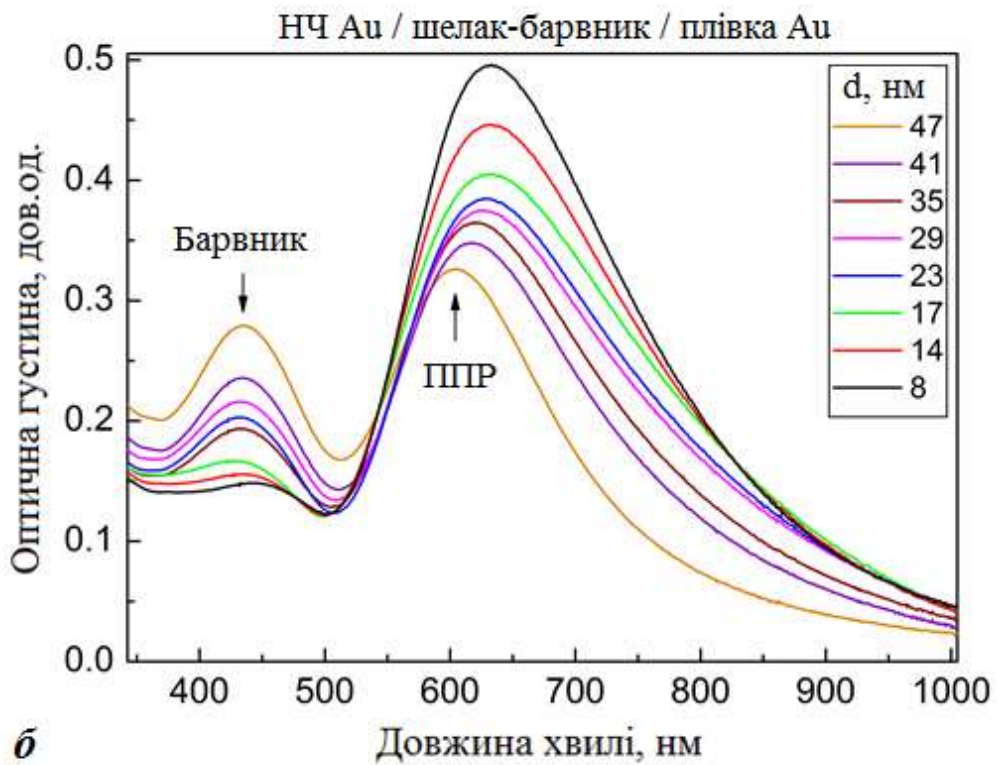
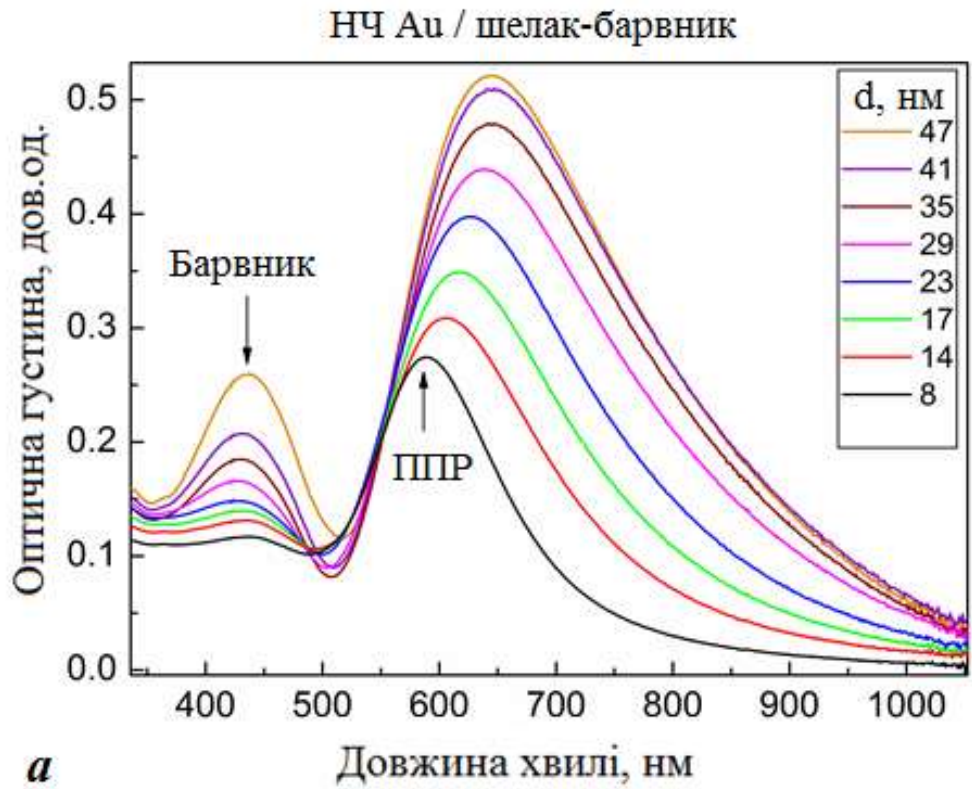


Рис.4.1. Залежність спектрів екстинкції «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник» (а) та «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» (б) від товщини прошарку шелак-барвник в діапазоні 8 – 47 нм.

На Рис.4.1(а) показано трансформацію спектрів екстинкції моношару НЧ Au, вкритого плівкою барвник-шелак, при зміні товщини плівки, тоді як на Рис.4.1(б) показано відповідне перетворення спектрів шару НЧ Au з плівкою барвник-шелак, покритого плівкою Au. В обох випадках спектри містять дві смуги – низькоенергетичну, пов'язану з поверхневою плазмонною модою, позначену як ППР, та високоенергетичну, що відповідає поглинанню світла барвником.

Видно, що інтенсивність смуги барвника монотонно зростає при збільшенні товщини плівки шелак-барвник, як з плівкою Au, так і без неї. Проте поведінка смуги ППР при зміні товщини прошарку суттєво відрізняється для покритої плівкою Au структури, тобто в плазмонному резонаторі.

Для кількісного аналізу впливу товщини плівки шелак-барвник на спектральні характеристики ППР-моди спектри екстинкції були розкладені на контури Лоренца. Відповідні залежності характеристик смуги ППР наведено на Рис. 4.2. Проведемо порівняльний аналіз цих залежностей для системи, в якій відсутня плазмонна взаємодія НЧ і металевої плівки (структура «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник»), та для системи, в якій ця взаємодія присутня (резонаторна структура «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au»).

Спочатку розглянемо залежність нормованої інтенсивності смуги екстинкції ППР від товщини прошарку, Рис. 4.2(а). Видно, що залежності для ділянки зразка, покритої плівкою Au, та без неї суттєво якісно відрізняються. Інтенсивність смуги ППР у системі без плівки Au (сині квадрати) зменшується в 2 рази зі зменшенням товщини прошарку від 47 до 8 нм. Така поведінка цілком передбачувана: оскільки показник заломлення повітря нижчий за показник заломлення композитної плівки шелак-барвник, зменшення товщини плівки приводить до зменшення показника заломлення оточуючого середовища для НЧ Au, що спричиняє добре відомий ефект зменшення інтенсивності смуги екстинкції [13], [105].

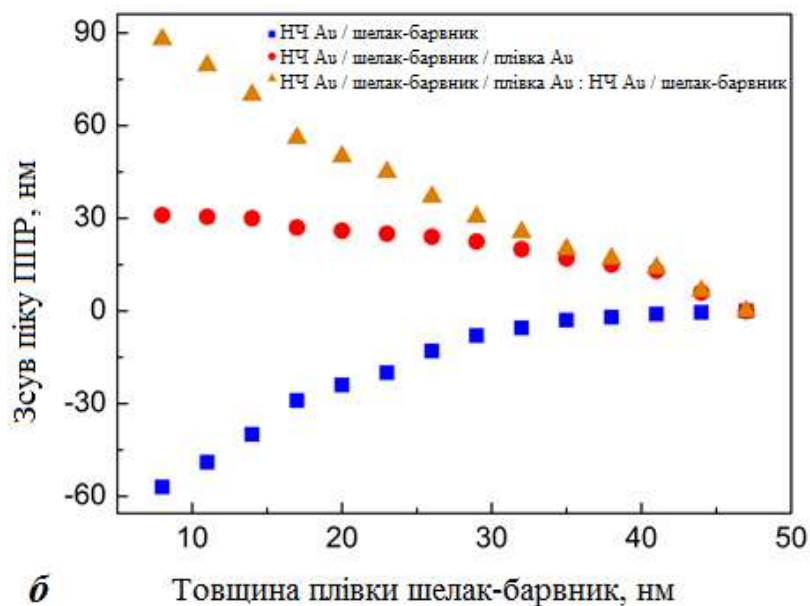
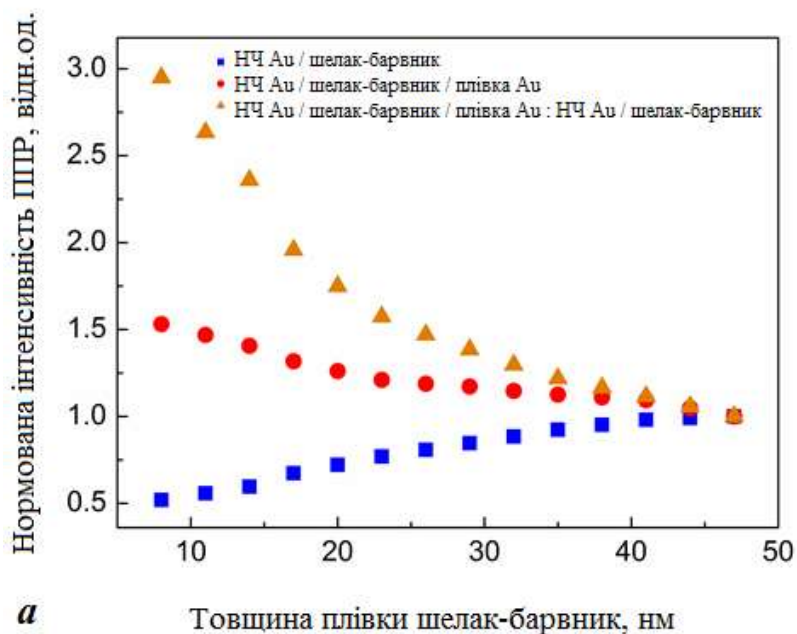


Рис. 4.2. Залежність нормованої інтегральної інтенсивності (а) та спектрального зсуву (б) піку екстинкції ППР від товщини шару шелак-барвник в системі «НЧ Au / шелак-барвник» (сині квадрати) та «НЧ Au / шелак-барвник / плівка Au» (червоні кола). Помаранчевими трикутниками позначено залежність від товщини плівки шелак-барвник: (а) – відношення нормованих інтегральних інтенсивностей піку ППР «НЧ Au / шелак-барвник / плівка Au» та «НЧ Au / шелак-барвник», (б) – відносний спектральний зсув піку ППР в цих же системах.

При цьому інтенсивність смуги ППР для ділянки, покритої плівкою Au (червоні крапки), збільшується у 1,5 рази зі зменшенням товщини прошарку з 47 до 8 нм. Така відмінність для систем без плівки Au та з нею є результатом плазмонної близькопольової взаємодії у плазмонному нанорезонаторі з плівкою Au, яка призводить до утворення гібридизованої щілинної моди нанорезонатора у проміжку між шаром НЧ та плівкою металу.

Для виокремлення впливу саме плівки Au на зміну інтенсивності смуги екстинкції ППР із загального ефекту, викликаного як плівкою Au, так і зміною показника заломлення плівкою шелак-барвник, було визначено відношення інтенсивностей для ділянки з плівкою Au та без неї:

$$I_{norm}^{НЧ Au-шелак-барвник-плівка Au} / I_{norm}^{НЧ Au-шелак-барвник},$$

де $I_{norm}(l) = I(l)/I(47 \text{ нм})$, а l – товщина прошарку шелак-барвник. Отримана залежність показана помаранчевими трикутниками на Рис. 4.2.(а). Видно, що близькопольова взаємодія в плазмонному нанорезонаторі призводить до зростання інтенсивності плазмонної смуги в 3 рази зі зменшенням товщини щілини з 47 до 8 нм, що є результатом посилення плазмонної взаємодії плівки Au та НЧ Au при їхньому взаємному наближенні. Тому, можна зробити висновок, що збудження гібридизованої щілинної моди посилює екстинкцію. Отриманий ефект зростання екстинкції світла металевими НЧ поблизу металевої плівки узгоджується з літературними даними [14], [15], [78].

Розглянемо залежність спектрального зсуву смуги ППР від товщини прошарку шелак-барвник, Рис. 4.2.(б). Подібно до інтенсивності, залежності для ділянок зразка, покритої плівкою Au і без неї, є суттєво різними. У системі без плівки Au (сині квадрати) смуга ППР зміщується в синій бік на 57 нм зі зменшенням товщини прошарку з 47 до 8 нм. Аналогічно до зміни інтенсивності, цей синій зсув викликаний зменшенням показника заломлення оточуючого НЧ середовища [105] зі зменшенням товщини прошарку. При цьому, для спектрального положення смуги ППР зразка з плівкою Au (червоні

кола), спостерігається протилежна ситуація. А саме: при зменшенні товщини прошарку з 47 до 8 нм відбувається червоний зсув на 31 нм. Як описано вище, така різниця є результатом взаємодії і гібридизації плазмонних мод в плазмонному резонаторі, сформованому масивом НЧ та металевою плівкою.

Для того, щоб виділити зсув смуги ППР, викликаний саме впливом плівки Au (ефект взаємодії), із загального ефекту, було знайдено різницю значень зсуву смуги ППР:

$$\Delta\lambda^{\text{НЧ Au-шелак-барвник-плівка Au}} - \Delta\lambda^{\text{НЧ Au-шелак-барвник}},$$

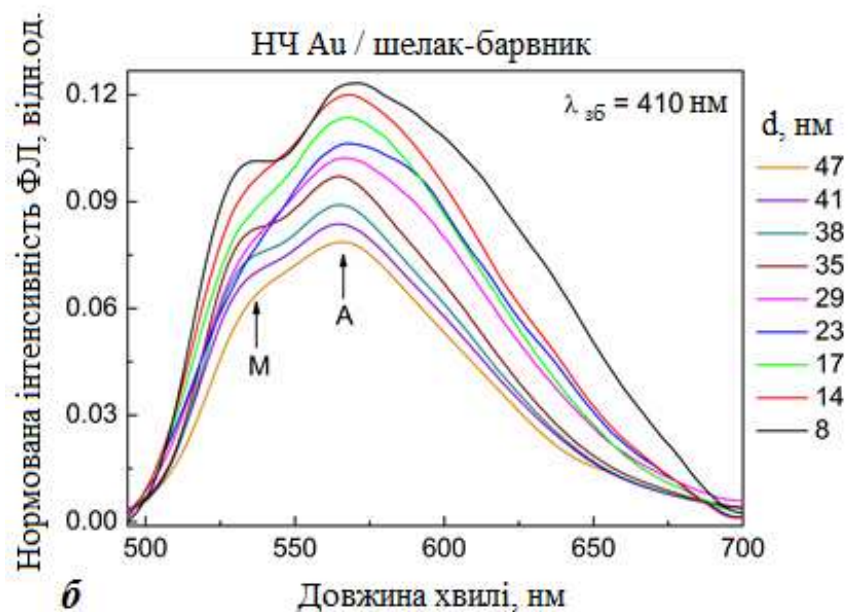
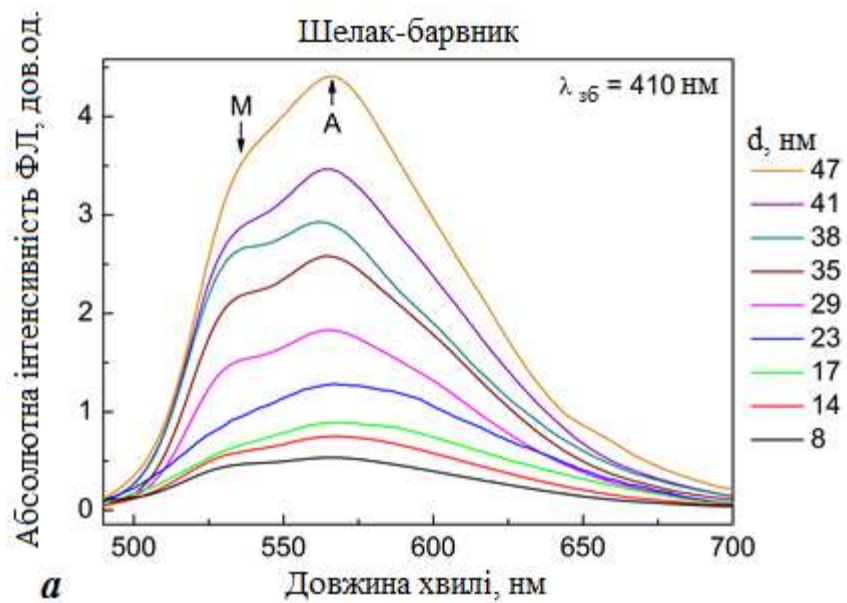
де $\Delta\lambda(l) = \lambda(l)/\lambda(47 \text{ нм})$. Отримана залежність показана помаранчевими трикутниками на Рис. 4.2 (б). Видно, що зменшення товщини щілини з 47 до 8 нм спричиняє значний червоний зсув плазмонної смуги – на 88 нм. З літератури відомо про червоний зсув гібридизованої плазмонної моди зі зменшенням прошарку між металевим НЧ і металевим дзеркалом у різних наносистемах НРОМ [13], [14], [80], [106]. Така поведінка свідчить про підсилення взаємодії між шаром НЧ та металевою плівкою зі зменшенням щілини, що призводить до більш ефективного формування плазмонної щілинної моди.

4.2 Плазмонне підсилення фотолюмінесценції молекул барвника, розташованих у плазмонному нанорезонаторі «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au»: залежність від товщини діелектричного прошарку

Для дослідження ефекту плазмонного підсилення ФЛ та його залежності від товщини щілини в наноструктурі «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au», спектри ФЛ вимірювали на різних ділянках зразка: плівка шелак-барвник; плівка шелак-барвник, нанесена на моношар НЧ Au; плівка шелак-барвник між моношаром НЧ Au та плівкою Au. Виміряні спектри ФЛ представлено на Рис. 4.3 (а), (б) і (в) відповідно. Видно, що спектри ФЛ усіх ділянок містять дві смуги. Це – смуга М (молекули) і А (агрегати). Як і в спектрах ФЛ інших барвників у матрицях [102], [107], високоенергетична

смуга М відповідає випромінюванню світла одиничними (ізолюваними) молекулами барвника, а низькоенергетична смуга А – агрегатами молекул барвника.

З Рис. 4.3(а) видно, що зменшення товщини плівки шелак-барвник призводить до очікуваного зменшення інтенсивності ФЛ за рахунок зменшення кількості випромінювачів. Варто відзначити, що інтенсивність як М, так і А-смуги зменшується синхронно зі зменшенням товщини прошарку, тобто форма спектру ФЛ не змінюється.



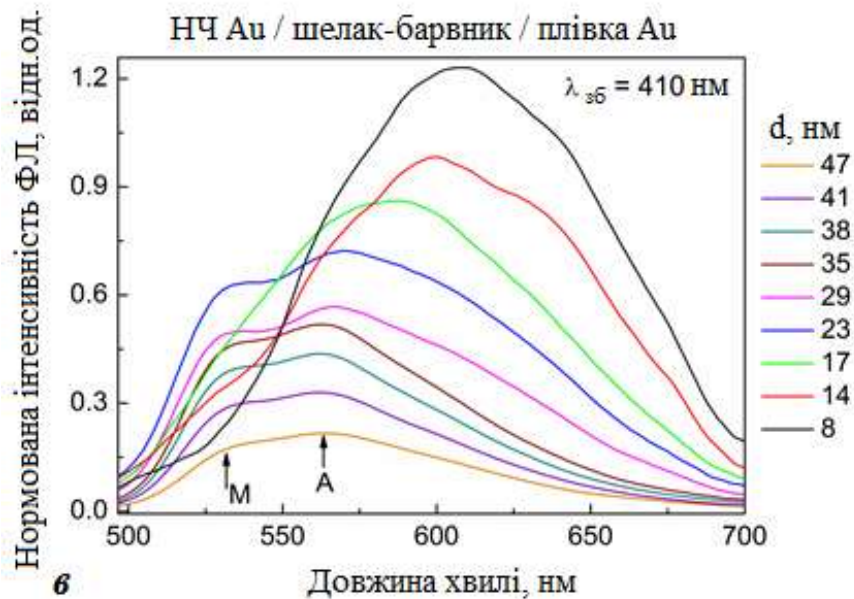


Рис. 4.3. Залежність спектрів ФЛ систем «плівка шелак-барвник» (а), «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник» (б) та «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» (в) від товщини прошарку шелак-барвник в діапазоні 8 – 47 нм. Спектри (б) та (в) нормовані на інтенсивність ФЛ плівки шелак-барвник відповідної товщини ($I(\lambda, l)/I_{0\Sigma}(l)$). Довжина хвилі збуджуючого випромінювання – 410 нм.

Між тим, для зразка, що містить плівку шелак-барвник з моношаром НЧ Au, поведінка спектрів ФЛ істотно відрізняється, Рис. 4.3(б). Видно, що зменшення товщини плівки з барвником призводить до збільшення інтенсивності ФЛ. Очевидно, це пов'язано з підсиленням випромінювання світла молекулами барвника та їх агрегатами у плазмонному полі НЧ Au. Відношення інтенсивностей ФЛ плівки шелак-барвник з НЧ Au та без них дає коефіцієнт підсилення ФЛ шаром НЧ – він збільшується з 1,9 до 3,4 зі зменшенням товщини від 47 до 8 нм (сині квадрати на Рис. 4.4(а)). Таким чином, спостерігається помірне підсилення, що цілком очікувано. Можна помітити, що низькоенергетичне крило спектру (смуга А) в спектрі ФЛ є інтенсивнішим для плівки шелак-барвник з НЧ Au, ніж без НЧ. Це пов'язано з підсиленням ФЛ на довжинах хвилі ППР в НЧ Au (590 – 645 нм залежно від товщини плівки). Проте ця зміна форми спектрів ФЛ не є суттєвою.

Різкі зміни в поведінці спектрів ФЛ при зміні товщини прошарку спостерігаються для зразка з моношаром НЧ Au та плівкою шелак-барвник при поєднанні з плівкою Au (Рис. 4.3(в)).

- По-перше, збільшення інтегральної інтенсивності ФЛ зі зменшенням товщини прошарку є сильнішим для системи з плівкою Au.
- По-друге, хоча для товщини плівки > 20 нм спектри ФЛ містять обидві смуги М і А, проте для прошарків тонше 20 нм відбувається значна трансформація спектрів ФЛ. А саме: сильне збільшення інтенсивності смуги А призводить до зникнення смуги М зі спектрів.
- Крім того, при зменшенні товщини шару шелак-барвник з 47 до 8 нм спостерігається значний червоний зсув смуги А в бік довжини хвилі щілинної моди, Рис. 4.4(в). Очевидно, сильне збільшення інтенсивності смуги А та її зсув пов'язані з підсиленням ФЛ цієї смуги полем плазмонної щілинної моди, збудженої в просторовій області, де розміщена плівка шелак-барвник, тобто в щілині між шаром НЧ та плівкою металу.

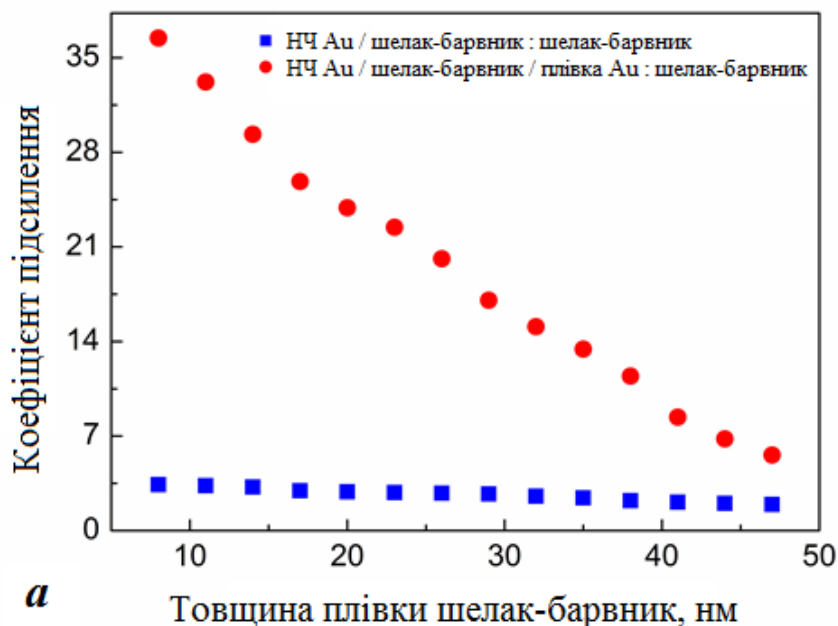
Оскільки довжина хвилі смуги А є резонансною з довжиною хвилі щілинної моди, посилення взаємодії у вузькій щілині призводить до значного підсилення плазмонного поля у цій області та червоного зсуву щілинної моди – ефектів, що призводять до спостережуваної трансформації спектрів ФЛ від області, покритої плівкою Au.

Відношення інтенсивностей ФЛ, отриманих від системи «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» та плівки шелак-барвник дає коефіцієнт підсилення ФЛ щілинною модою. Цей коефіцієнт зростає з 5,6 до 36,5 зі зменшенням товщини плівки з 47 до 8 нм, тобто максимальне підсилення досягається при найменшій товщині плівки, Рис.4.4(а) – червоні кола .

Щоб виділити підсилення, спричинене саме впливом плівки Au (ефект взаємодії), із сумарного ефекту, було знайдено відношення коефіцієнтів підсилення ФЛ для області з плівкою Au та без неї:

$$\eta_{\text{НЧ Au - шелак-барвник-плівка Au}} / \eta_{\text{НЧ Au - шелак-барвник}}$$

де η_i – коефіцієнт підсилення для i -ї області. Отримана залежність від товщини прошарку показана на Рис. 4.4(б) – видно зростання від 3 до 11 зі зменшенням товщини щілини з 47 до 8 нм. Таке зростання пов'язане з підсиленням плазмонної взаємодії при зближенні металевої плівки та шару металевих НЧ, як обговорювалося вище. Таким чином, коефіцієнт підсилення на порядок вищий для системи з плівкою Au, ніж без плівки Au. Отже, можна зробити висновок, що досліджувана плазмонна резонаторна наноструктура діє як ефективний підсилювач випромінювання світла від джерел, розташованих у щілині між шаром НЧ і металевою плівкою, що узгоджується з даними інших авторів [10], [30], [43], [106].



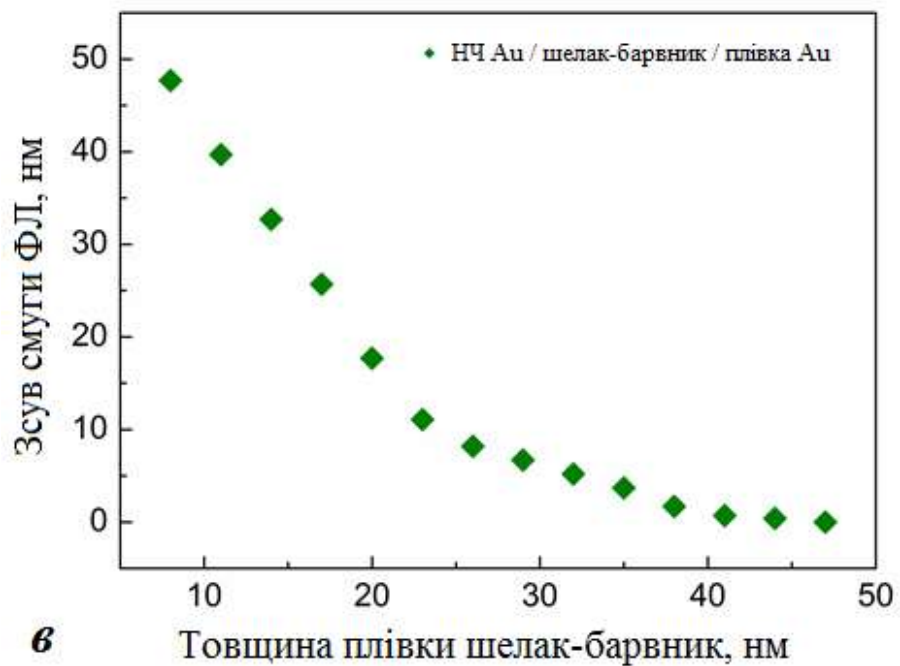
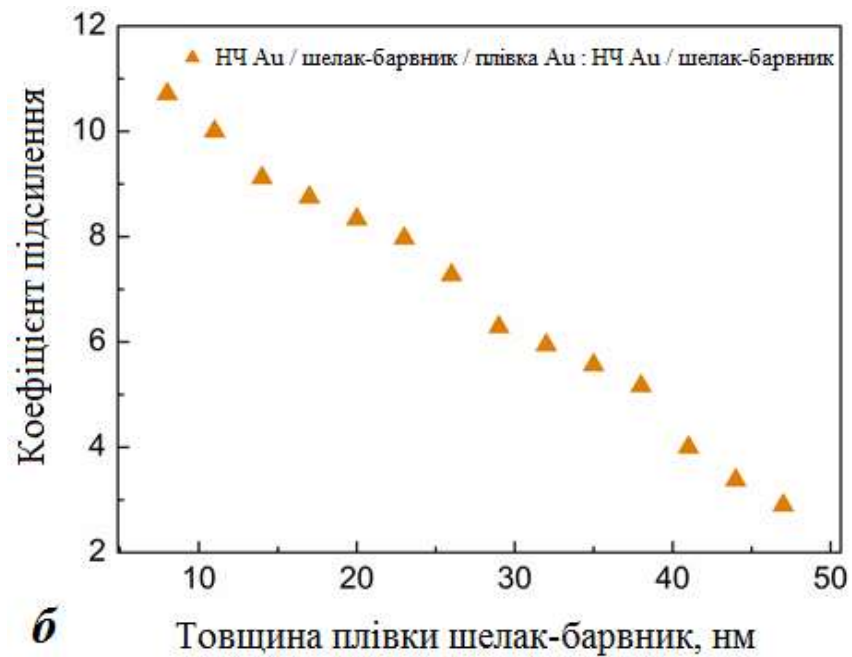


Рис. 4.4. Коефіцієнти підсилення ФЛ барвника в системах «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» і «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник» відносно чистої плівки шелак-барвник (а), «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» відносно «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник» (б) та залежність спектрального зсуву смуги ФЛ барвника в системі «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» відносно плівки шелак-барвник (в) від товщини прошарку шелак-барвник.

Як і в розділі 3, для аналізу та перевірки припущень про фізичну природу спостережуваних перетворень спектрів екстинкції та ФЛ було виконано комп'ютерні розрахунки за методом скінченних різниць в часовій області (FDTD) [81], [82], адже алгоритм дозволяє розрахувати компоненти електричного та магнітного полів навколо елементарної комірки ґратки, яка становить обчислювальну область FDTD.

Використовуючи отримані FDTD-дані, можна пояснити роль щілинної моди в підсиленні ФЛ молекул та агрегатів барвника, розташованих між шаром НЧ Au і плівкою Au.

При розрахунках вважалося, що падаюча ЕМХ лінійно поляризована з вектором електричного поля, спрямованим вздовж осі x , паралельно шару НЧ Au та плівці Au (площина xy на Рис. 2.3). Розмір НЧ було взято рівним 66 нм, періодичність масиву НЧ (відстань між центрами НЧ в моношарі) – 271 нм, що відповідає відстані 205 нм між поверхнями НЧ Au. Оптичні константи для золота взято з літератури [88], показник заломлення шелаку було взято рівним 1,52. На Рис. 4.5(а) показана розрахована спектральна залежність квадрата напруженості електричного поля $|E|^2(\lambda)$ щілинної плазмонної моди у площині xy , розташованій посередині плівки шелак-барвник, як функції відстані між моношаром НЧ Au і плівкою Au в діапазоні 5 – 60 нм. Видно, що при зменшенні відстані між НЧ Au та плівкою Au відбувається значне (в 13 разів) збільшення величини $|E|^2(\lambda)$.

У той же час, крім зростання інтенсивності поля, відбувається червоний зсув піку щілинної моди на 45 нм. Як вже було сказано вище, таке зростання та червоний зсув свідчать про підсилення поля щілинної моди зі зменшенням товщини щілини, що є наслідком посилення взаємодії між шаром НЧ та плівкою Au.

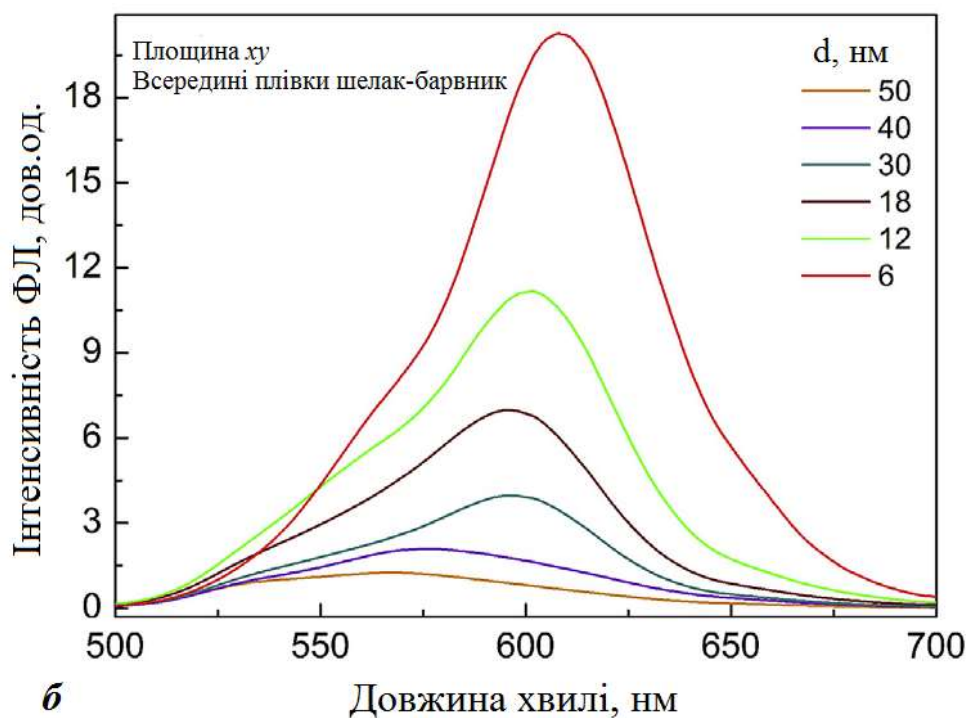
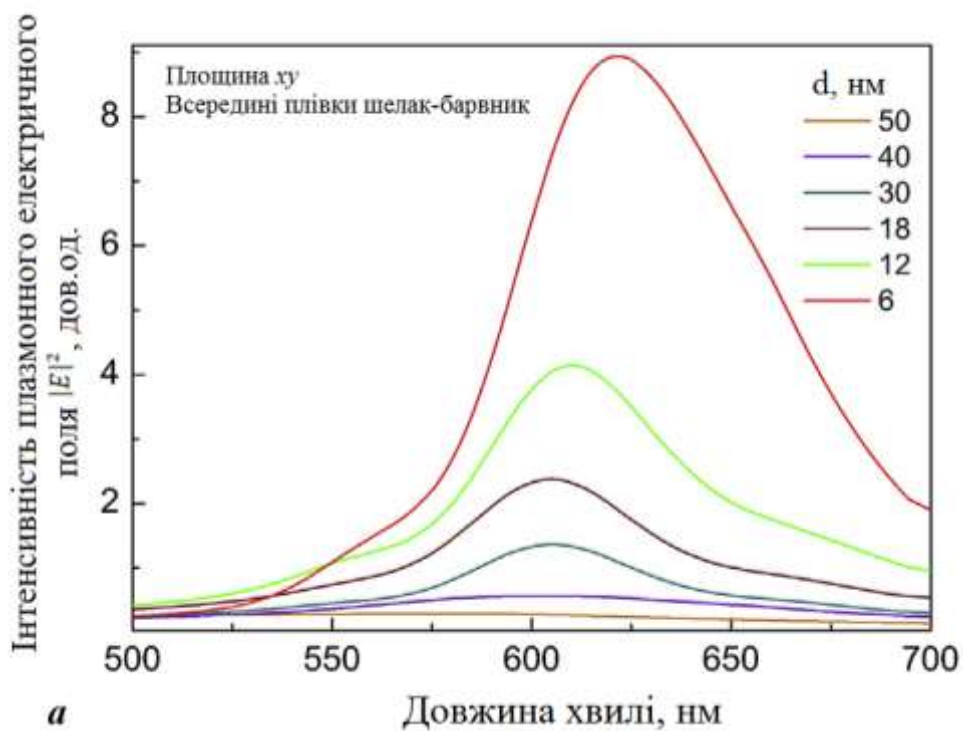
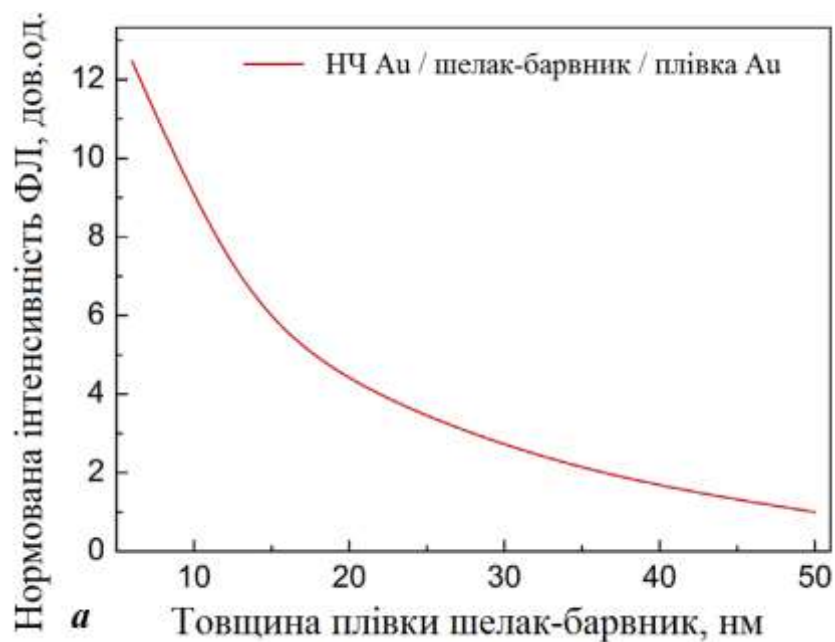


Рис. 4.5. (а) – середня інтенсивність локального електричного поля $|E|^2(\lambda)$ всередині плівки шеллак-барвник (площина $xу$) у наноструктурі «моношар НЧ Au / плівка шеллак-барвник / плівка Au» залежно від товщини плівки шеллак-барвник, розрахована FDTD-методом. (б) – спектри ФЛ наноструктури «моношар НЧ Au / плівка шеллак-барвник / плівка Au», отримані з використанням FDTD-розрахунків.

Також було розраховано спектри ФЛ барвника в резонаторній наноструктурі в залежності від товщини щілини шляхом множення розрахованої методом FDTD залежності інтенсивності поля щілинної моди при заданій товщині l ($|E|^2(\lambda, l)$) та експериментального спектру ФЛ чистої плівки шелак-барвник тієї ж товщини $I_0(\lambda, l)$. Отриману залежність розрахованих спектрів підсиленої ФЛ барвника $I(\lambda, l) = I_0(\lambda, l)|E|^2(\lambda, l)$ від товщини щілини показано на Рис. 4.5 (б). Видно, що поведінка розрахованих спектрів ФЛ зі зміною товщини прошарку шелак-барвник відтворює відповідну поведінку інтенсивності електричного поля $|E|^2$ плазмонної щілинної моди (Рис. 4.5(а)) та поведінку експериментальних спектрів ФЛ барвника в планарній плазмонній порожнинній наноструктурі «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» (Рис. 4.3(в)).

Для кількісного відображення залежності спектральних характеристик смуги ФЛ барвника від товщини прошарку шелак-барвник на Рис. 4.6 наведено розраховані залежності нормованої інтенсивності (Рис. 4.6(а)) і спектрального зсуву (Рис. 4.6(б)), отримані зі спектрів (Рис. 4.5(б)), розрахованих методом FDTD. Видно, що розрахунки передбачають 13-кратне збільшення інтенсивності та червоний зсув смуги ФЛ барвника на 45 нм при зменшенні товщини щілини з 50 до 6 нм.



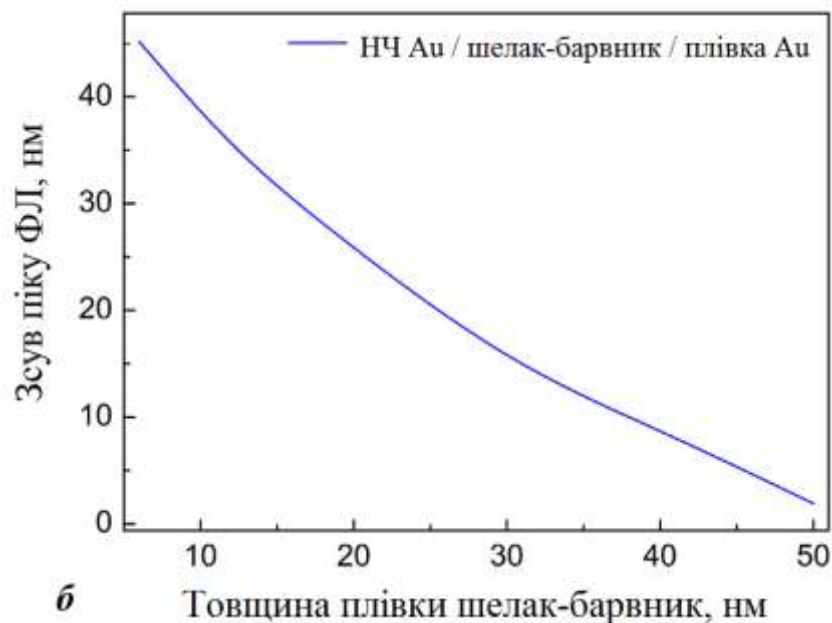


Рис. 4.6. Розраховані залежності спектральних характеристик смуги ФЛ барвника в наноструктурі «моношар НЧ Au / плівка шелак-барвник / плівка Au» від товщини прошарку шелак-барвник: (а) – нормована інтегральна інтенсивність та (б) – спектральний зсув. Обидві характеристики взяті відносно відповідних значень для плівки шелак-барвник товщиною 50 нм.

Щоб проілюструвати природу щілинної моди, яка спричиняє підсилення і спектральний зсув спектру ФЛ, на Рис. 4.7(а) наведено локальну напруженість поля $|E_z|^2$ в просторовій області щілини товщиною 12 нм для $\lambda = 630$ нм. Було обрано саме E_z , оскільки ця компонента поля відсутня в падаючій хвилі, поляризованій в напрямку осі x , а отже є прямим результатом взаємодії поля з НЧ Au. На Рис. 4.7(а) зображено розподіл інтенсивності в одній елементарній комірці в плівці шелак-барвник, що є паралельною площині xy . Подвійний просторовий пік $|E_z|^2$ зосереджений безпосередньо під НЧ Au, тобто підсилення відбувається в просторі щілини, що характерно для щілинної моди. Роздвоєння піку є наслідком симетрії рівнянь Максвела відносно відображення x : симетричні компоненти E_x і H_y падаючої хвилі потребують антисиметричного E_z , щоб дорівнювати нулю в центрі симетрії. Рис. 4.7(б) демонструє інтенсивність поля в площині xz , що проходить через

центр НЧ. Тут $z = 0$ відповідає поверхні півки Au поблизу півки шелак-барвник. Подвійний максимум з'являється з причини, описаної вище для роздвоєних піків і також локалізований безпосередньо під центром НЧ Au.

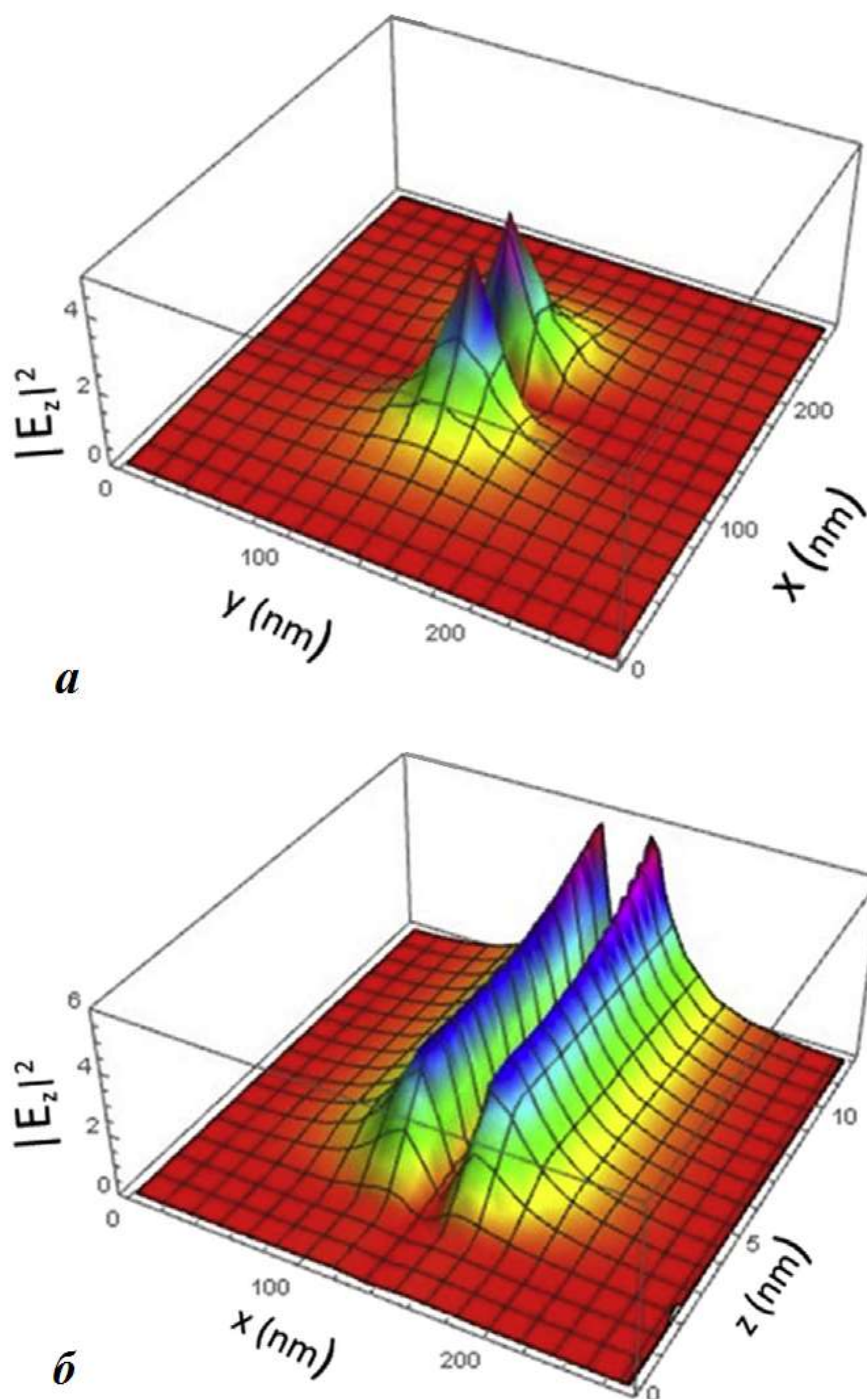


Рис.4.7. Просторовий розподіл $|E_z|^2$ -характеристики локального плазмонного поля у щілині між НЧ Au і півкою Au, розрахований методом FDTD: (а) – $|E_z|^2$ в центрі щілини товщиною $d = 12$ нм на площині xy при опроміненні світлом, поляризованим в напрямку осі x , на довжині хвилі щілинної моди

$\lambda = 630$ нм; (б) – $|E_z|^2$ в тій же щілині у площині xz , що проходить через центр НЧ ($z = 0$ відповідає границі розділу «шелак-барвник / плівка Au»). Зображено одну елементарну комірку в x і y -напрямах, яку можна нескінченно повторювати.

Порівняння результатів розрахунків із зазначеними вище експериментальними даними (11-кратне підвищення інтенсивності та червоний зсув смуги ФЛ барвника на 48 нм) демонструє хорошу кількісну узгодженість між експериментальними та розрахованими залежностями. Отримане співпадіння експерименту і теорії підтверджує ключову роль щілинної моди у підсиленні локального ЕМ-поля в плоских плазмонних нанорезонаторах типу дослідженого «моношар НЧ металу / плівка діелектрика / плівка металу».

Отже, планарні нанорезонаторні структури є перспективними для використання в новітніх нанофотонних пристроях. Варіювання товщини щілини дає можливість керувати налаштувати коефіцієнти підсилення та спектральний діапазон екстинкції та випромінювання світла молекулярними випромінювачами, розташованими в таких резонаторах. Наприклад, ці властивості можна використовувати для створення високочутливих детекторів молекул, зокрема біологічних.

Дані, що лягли в основу цього розділу опубліковані в статті [108].

Висновки до Розділу 4:

У цьому розділі дисертаційної роботи досліджено спектральні властивості молекулярних випромінювачів, розташованих в плазмонному резонаторі «моношар НЧ Au/ композитна плівка шелак-барвник/ плівка Au» та отримано такі результати:

- внаслідок плазмонної близькопольової взаємодії у плазмонному нанорезонаторі утворюється гібридизована плазмонна щілинна мода у проміжку між шаром НЧ та плівкою металу, що зумовлює підсиленні екстинкції світла;

- щілинна мода має ключову роль у підсиленні локального ЕМ-поля в плоских плазмонних нанорезонаторах типу дослідженого «моношар НЧ металу / плівка діелектрика / плівка металу»;
- плазмонне підсилення при зменшенні відстані між масивом НЧ та плівкою металу (товщини щілини) призводить до збільшення інтенсивності випромінювання світла молекулами барвника та їх агрегатами, розташованими у щілині.

РОЗДІЛ 5

ПЛАЗМОННЕ ПІДСИЛЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ БІОМОЛЕКУЛ МЕТАПОВЕРХНЯМИ НА ОСНОВІ ЛАЗЕРНО- ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СРІБНИХ СТРУКТУР ТА НЕСФЕРИЧНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

5.1. Підсилення фотолюмінесценції молекул аденозину (дАМФ) плазмонною метаповерхнею «лазерно-структурована поверхня Ag / наноциліндри Au»

Наносистема «наноциліндри Au / дАМФ / Ag ЛППС» досліджувалась різними спектроскопічними методами, а саме – поглинання (екстинкції), відбивання, фотолюмінесценції. Було виміряно спектри окремих її компонент, а також різних їх комбінацій.

На Рис. 5.1 зображено спектри оптичної густини колоїдного водного розчину наноциліндрів (НЦ) Au та їхньої суміші з дАМФ, а також відповідні спектри зі сферичними НЧ Au для порівняння. З рисунку видно, що спектр наноциліндрів (з середнім розміром – довжина $\langle l \rangle = 81$ нм, діаметр $\langle d \rangle = 14$ нм) містить два піки – на довжинах хвиль 517 нм та 935 нм, що відповідають поперечній (T – transversal) та поздовжній (L – longitudinal) модам ППР в наноциліндрах. На відміну від наноциліндрів, спектр сферичних НЧ золота (з середнім розміром $\langle d \rangle = 13$ нм) містить лише один пік ППР на 520 нм. Смуга поглинання на 260 нм відповідає поглинанню дАМФ.

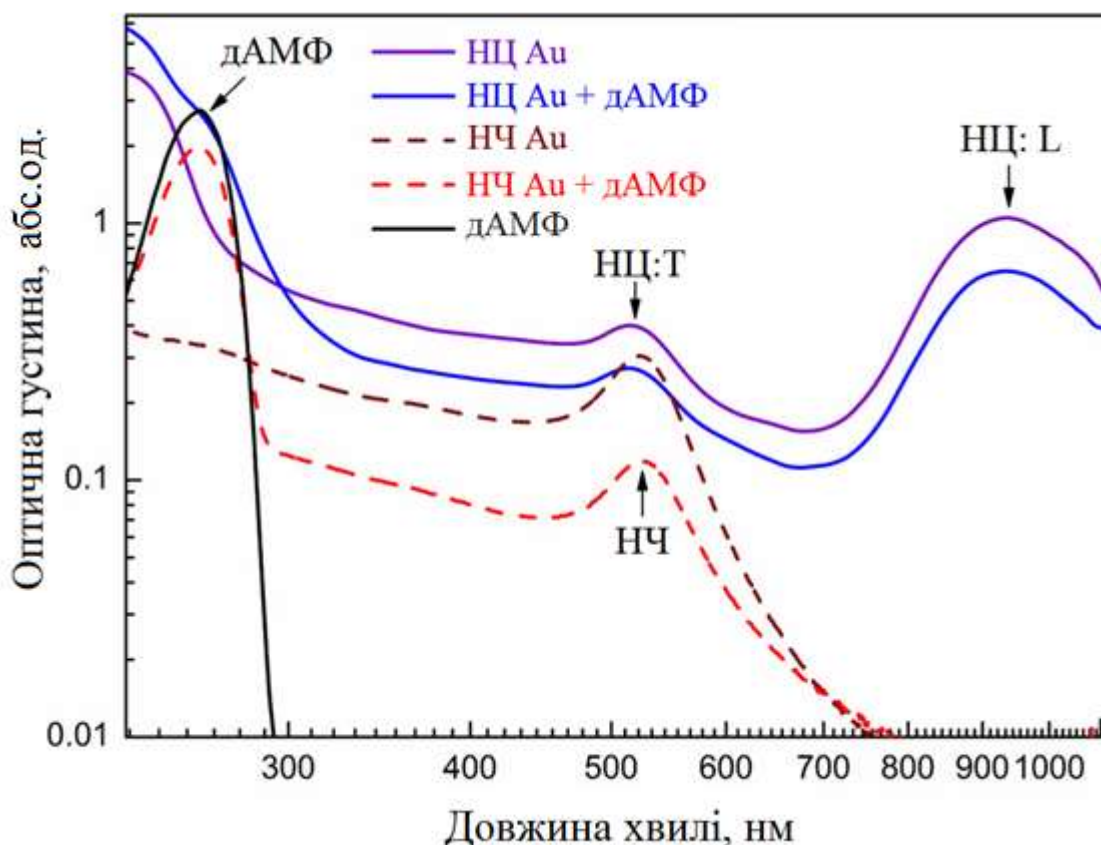


Рис. 5.1. Спектри оптичної густини колоїдного водного розчину наноциліндрів (НЦ) Au та сферичних НЧ Au, а також їхньої суміші з дАМФ. Піки НЦ: Т та L відповідають поперечній (Т – transversal) та поздовжній (L – longitudinal) модам ППР в наноциліндрах, пік НЧ – моді ППР в сферичних НЧ Au. Додатково наведено власний спектр поглинання дАМФ у водному розчині.

При поєднанні колоїдних розчинів НЧ з макроскопічними металевими поверхнями треба враховувати особливості їхньої взаємодії з падаючими фотонами. Зокрема, делокалізовані поверхневі плазмонні поляритони (ППП) на плоских металевих поверхнях мають нерадіаційний характер, адже їх збудження відбувається при виконанні закону збереження імпульсу, а саме:

$$q_x = k, \quad (5.1)$$

де q_x – проекція хвильового вектора падаючого фотона на металеву поверхню, k – модуль хвильового вектора поверхневого поляритона.

Тут:

$$q_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon'} \sin \varphi, \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'}}, \quad (5.2)$$

де ε та ε' – дійсна частина діелектричної проникності металу та оточуючого середовища відповідно, φ – кут падіння і ω – частота падаючої хвилі, c – швидкість світла. Оскільки поверхневі ЕМХ збуджуються при виконанні умови $\varepsilon \leq -\varepsilon'$, то

$$k^2 - q_x^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} - \varepsilon'\right) = -\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\varepsilon'^2}{\varepsilon + \varepsilon'} > 0. \quad (5.3)$$

У випадку плоскої поверхні металу $k > q_x$ і умова (5.1) не виконується, а отже ППП не можуть бути збуджені на гладкій поверхні плоскою хвилею. Однак якщо поверхня металу або фронт падаючої хвилі не є плоскими, а характеризується суттєвою кривизною, проекція q_x матиме невизначеність Δq_x :

$$q_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon'} \sin \varphi + \Delta q_x. \quad (5.4)$$

Якщо невизначеність Δq_x є достатньо великою, то виконання умови (5.1) стає можливим. Для періодично структурованої поверхні: $\Delta q_x = \frac{2\pi}{d} m$, де d – період структури, $m \in N$. Для шорсткої поверхні: $\Delta q_x = \frac{2\pi}{\langle d \rangle}$, де $\langle d \rangle$ – середній розмір нерівностей поверхні.

Таким чином, при наявності квазіперіодичних субмікронних та нанометрових нерівностей на металевій поверхні, яка має місце на лазерно-індукованих періодичних поверхневих структурах (ЛППС), на поверхні такої металевої структури є можливим збудження ППП (Рис.5.2. (б)). У той же час, на гладкій плівці ППП можна збудити хвилями з великою кривизною

хвильового фронту, наприклад розсіяними на НЧ, розташованих поблизу металевої поверхні (Рис.5.2(в,д)).

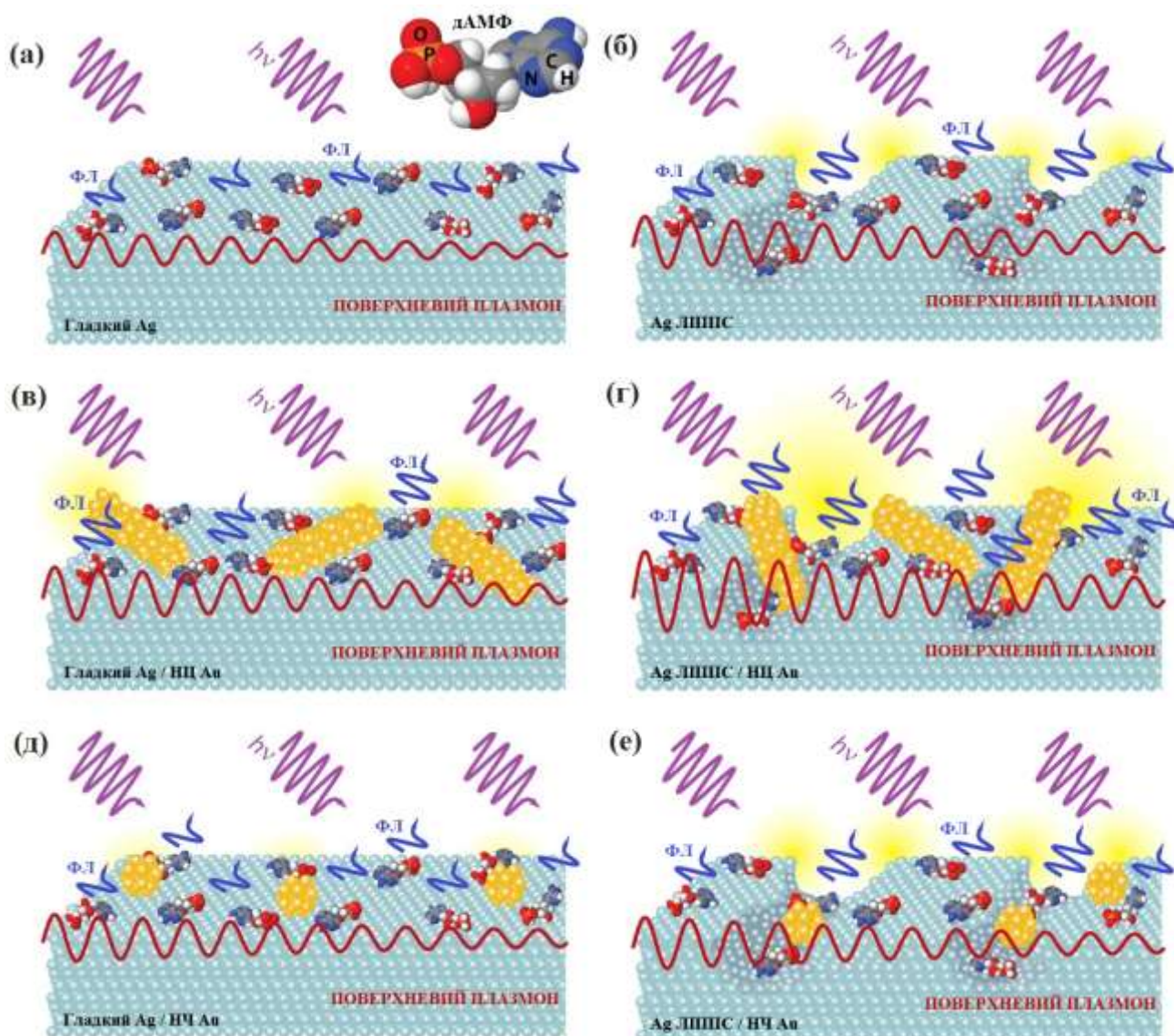


Рис. 5.2. Схематичне зображення наносистеми з молекулами дАМФ, нанесених на різні поверхні: (а) – плоска гладка поверхня Ag, (б) – поверхня Ag-ЛППС, (в) – плоска гладка поверхня Ag з нанесеними наноциліндрами Au, (г) – поверхня Ag-ЛППС з нанесеними наноциліндрами Au, (д) – плоска гладка поверхня Ag з нанесеними НЧ Au та (е) – поверхня Ag-ЛППС з нанесеними сферичними НЧ Au. Також на рисунку схематично представлено розподіл гарячих точок, збудження ППП (а,б) та формування щілинної моди (в-е). Додатково у частині (а) зображено просторову структурну формулу молекули дАМФ.

При поєднанні ЛППС з НЧ сферичної чи несферичної форми (Рис.5.2(г,е)) обидва описані механізми спрацьовують і зумовлюють збудження ППП. ЛППС являють собою субмікронні періодичні поверхневі структури на поверхні Ag, на яких додатково є ще нанорозмірні дефекти – виступи та заглиблення. Аналіз морфології ЛППС дозволяє вважати спостережувані дефекти важливою частиною системи для ефективного радіаційного збудження делокалізованих ППП, адже на них генеруються додаткові гарячі точки, що сприяють протіканню деяких фізичних процесів, зокрема ФЛ.

Спектральні прояви збудження ППП в досліджуваних структурах видно в спектрах відбивання (Рис. 5.3). Виміри проводились в p -поляризованому світлі, оскільки при цьому вектор \mathbf{E} падаючої світлової хвилі має обидві компоненти, необхідні для збудження ППП. Якщо використовувати s -поляризоване світло, то збудження поляритона є неможливим. Виразні провали в спектрі відбивання свідчать про збудження делокалізованих плазмонних мод в зразках: Ag-ЛППС, плоска Ag-поверхня з наноциліндрами Au, Ag-ЛППС з наноциліндрами Au, а також в аналогічних Ag-системах зі сферичними НЧ Au.

Аналіз спектрів відбивання показує, що найглибші провали спостерігаються для зразків, що поєднують ЛППС та шар наноциліндрів або сферичних наночастинок, середні – для чистих ЛППС (без нанесених НЧ), та найменші – для гладких поверхонь. Такі дані доводять значно вищу ефективність збудження делокалізованих поверхневих плазмонних мод комбінованими структурами з ЛППС та НЧ. Вказаний ефект є результатом синергетичного впливу лазерно-індукованої квазі-ґратки на поверхні Ag та розсіюючих НЧ при збудженні плазмонних поляритонів. У системах, що містять НЧ, внаслідок взаємодії між масивом металевих НЧ та металевію поверхні збуджується щілинна мода, яка є колективною модою щілинного плазмонного нанорезонатора. Варто відзначити, що збудження щілинної моди

відбувається ефективніше у системах, які містять несферичні НЧ, порівняно зі системами, що містять сферичні НЧ (Рис.5.2 (г)).

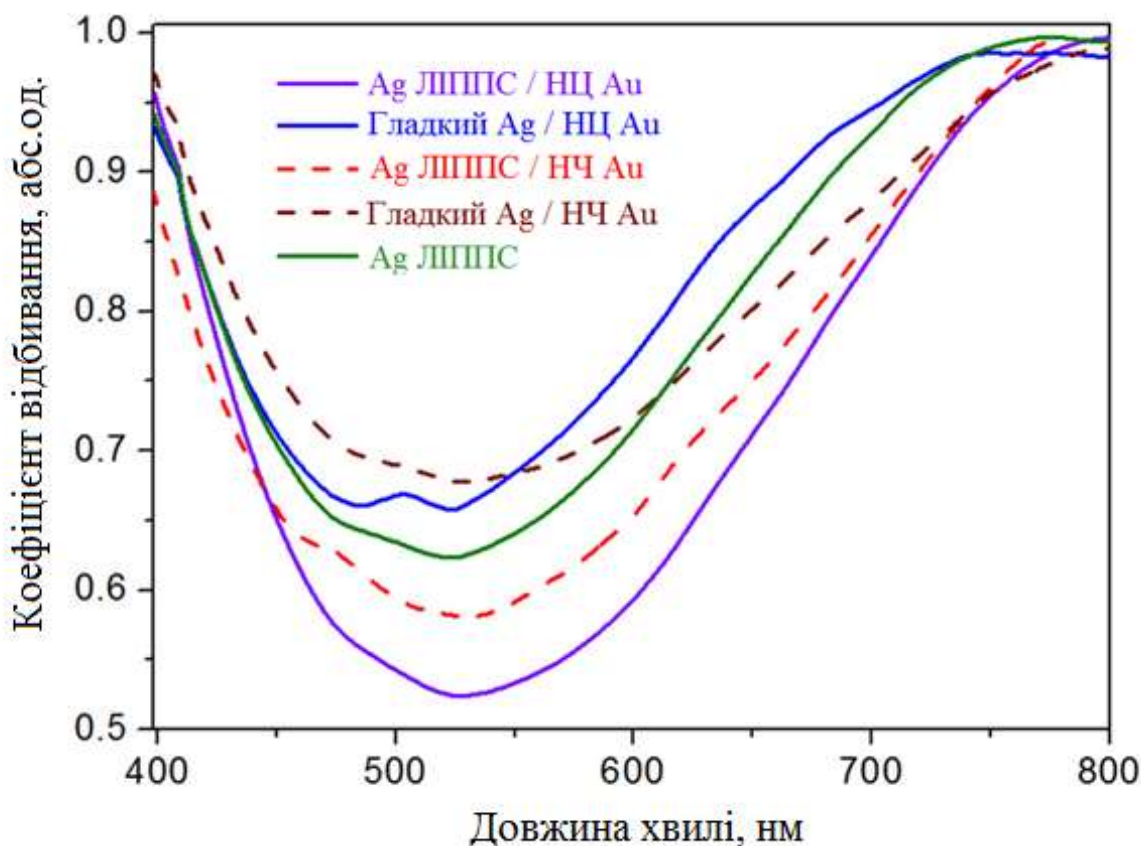
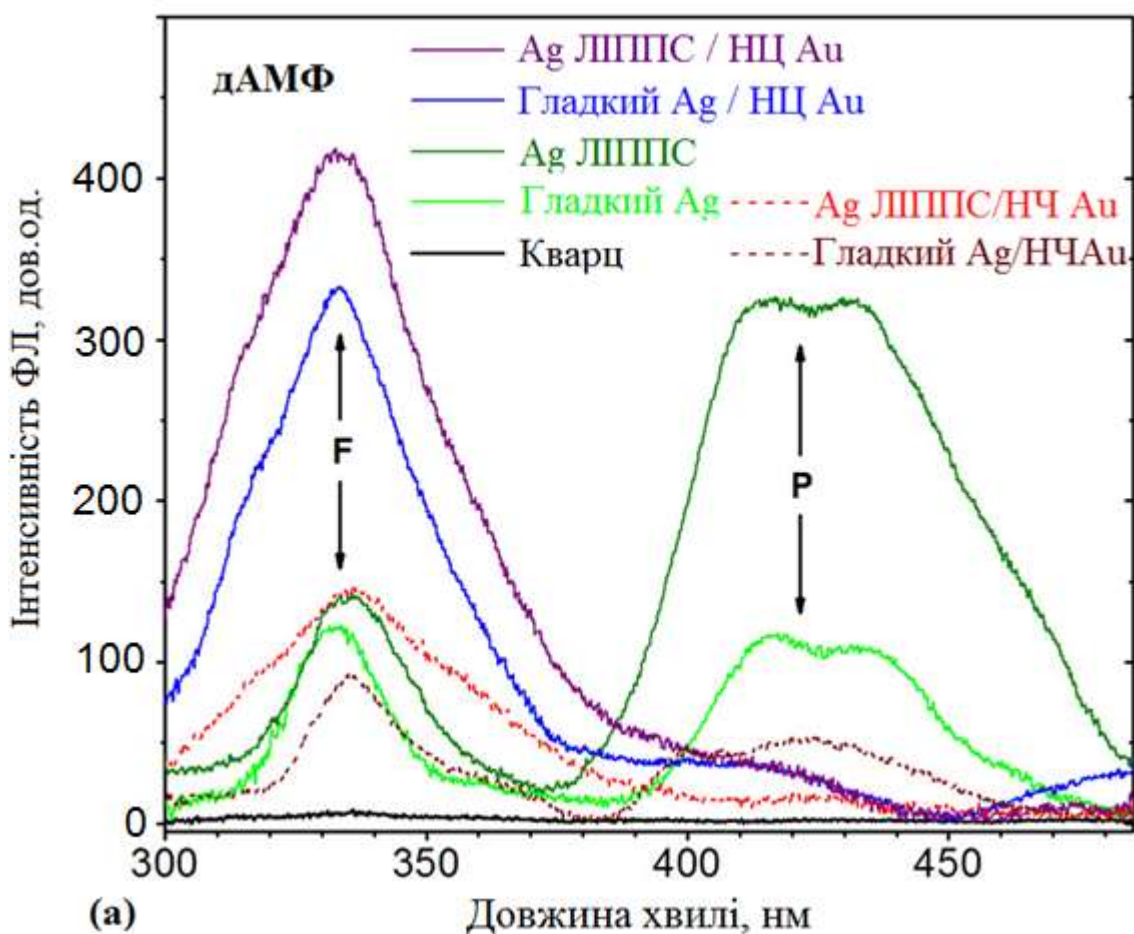


Рис. 5.3. Спектри відбивання лазерно-структурованої поверхні Ag і плазмонної метаповерхні на її основі (Ag-ЛППС з наночиліндрами Au). Дані для різних комбінацій з гладкою поверхнею Ag та сферичними НЧ Au наведено для порівняння. Спектри виміряно в *p*-поляризованому світлі.

Відстань між НЧ та ЛППС можна оцінити, відштовхуючись від товщини захисного шару сурфактанта на наночиліндрах Au – близько 1 нм. Збудження плазмонної щільної моди призводить до виникнення у цьому дуже вузькому проміжку надзвичайно інтенсивного електромагнітного поля сильно локалізованого в просторі, існування якого зумовлює явище гігантського підсилення ФЛ молекул дАМФ, що знаходяться у цьому проміжку.

Було досліджено спектри ФЛ молекул дАМФ, нанесених на згадані вище плазмонні метаповерхні та для порівняння – на поліровану кварцову пластинку. У спектрі дАМФ (Рис.5.4(a)) спостерігаються дві окремі смуги – високоенергетична F-смуга з максимумом на 335 нм відповідає ультрафіолетовій флюоресценції молекул дАМФ, низькоенергетична Р-смуга з дублетною структурою і максимумами на 410 і 433 нм відповідає фосфоресценції дАМФ [45]. Щоб перевірити походження цих піків, було виміряно спектри збудження ФЛ структури дАМФ / Ag-ЛППС / наноциліндри Au на довжинах хвиль 335, 410 та 433 нм, Рис.5.5. На всіх спектрах присутня смуга на довжині хвилі 260 нм, що є смугою поглинання молекул дАМФ, а отже виміряні спектри ФЛ належать молекулам дАМФ. Люмінесценція дАМФ, нанесеного на досліджувані Ag-метаповерхні, значно підсилюється, у той час як на гладкій кварцовій підкладці (чорна крива на Рис.5.4 (a)) спектр дуже слабкий і містить лише смугу флюоресценції.



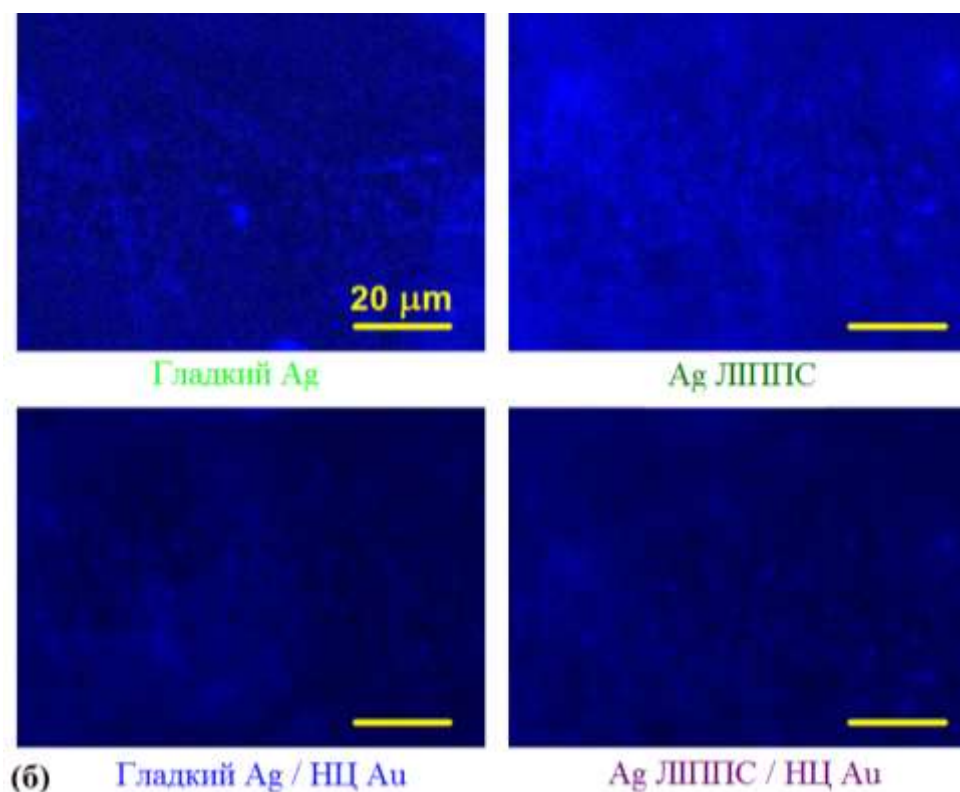


Рис. 5.4. (а) – Спектри фотолюмінесценції молекул дАМФ на різних підкладках: полірована кварцова пластинка, полірована пластинка Ag, Ag-ЛППС, плазмонні метаповерхні «гладка Ag-поверхня / наноциліндри Au», «Ag-ЛППС / наноциліндри Au», «гладка Ag-поверхня / НЧ Au» та «Ag-ЛППС / сферичні НЧ Au». (б) – Відповідні зображення люмінесцентної мікроскопії різних зразків. Спектри вимірювались при кімнатній температурі.

Додатково було зроблено фотолюмінесцентну мікроскопію дАМФ, нанесеного на різні зразки, у видимому спектральному діапазоні (Рис.5.4(б)): на метаповерхнях зареєстровано інтенсивний сигнал в блакитному світлі, на кварці ФЛ не детектується. З інших досліджень відомо, що квантовий вихід ФЛ дАМФ становить 7×10^{-5} при кімнатній температурі [46, 109]. Причиною низької ефективності фосфоресценції дАМФ є захоплення більшості триплетних збуджень оточуючими молекулами кисню, що знаходяться в основному триплетному стані.

Можливі фізичні механізми підсилення люмінесценції молекул дАМФ досліджуваними метаповерхнями наступні. Спостережуване підсилення ФЛ

на гладкій поверхні Ag (салатова крива на Рис. 5.4(a)) та на поверхнево-структурованій (зелена крива на Рис. 5.4(a)) є результатом підсилення локального електромагнітного поля поблизу поверхні внаслідок збудження ППП. На плоскій поверхні ППП генеруються хвилями, які в ближньому полі випромінюють молекули дАМФ. На ЛППС є ще додатковий механізм – пряме збудження ППП на поверхневій квазігратці (Рис. 1.16), структура якої робить можливим виконання умов перетину кривих дисперсії фотона та поверхневого поляритона. Тому, для дАМФ на ЛППС експериментально спостерігається більше підсилення люмінесценції, порівняно з гладкою підкладкою (Рис. 5.4 (a)).

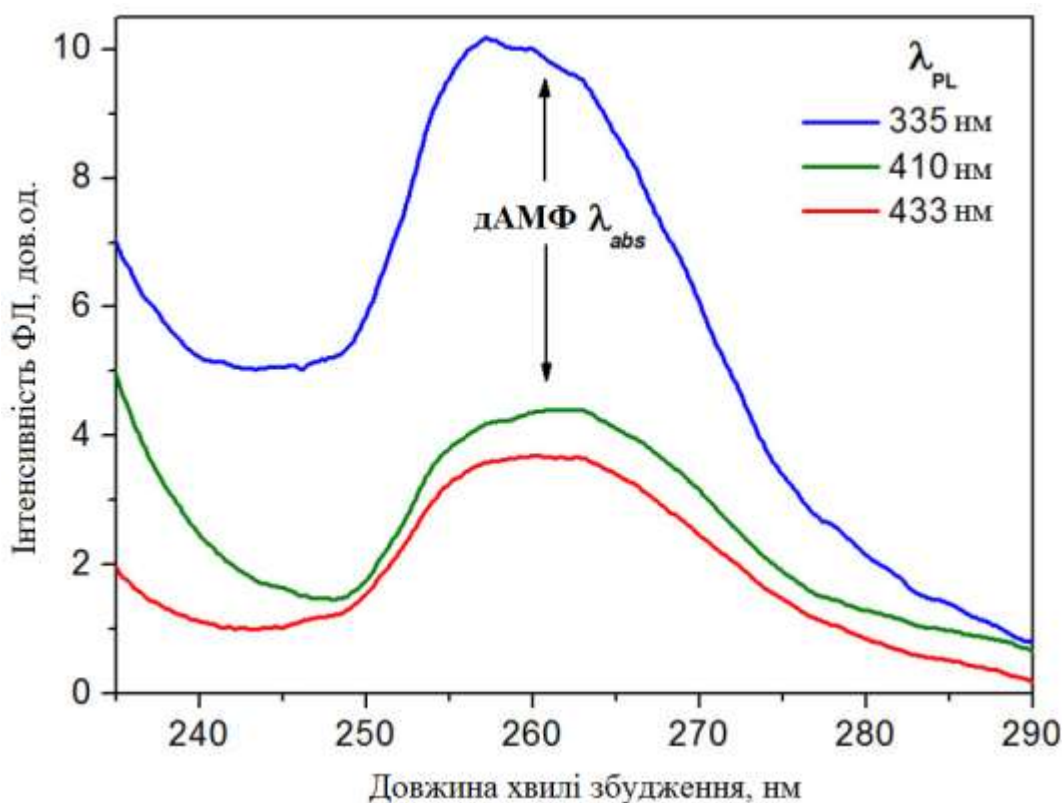


Рис. 5.5. Спектри збудження фотолюмінесценції дАМФ, нанесених на метаповерхню «Ag-ЛППС / наноциліндри Au» на довжинах хвиль 335 нм (F-смуга), 410 та 433 нм (дві компоненти Р-смуги). Виміри проводились при кімнатній температурі.

Окремо варто відзначити, що інтенсивність смуги флуоресценції значно переважає для молекул дАМФ на підкладці ЛППС порівняно з неструктурованою (гладкою) поверхнею, а інтенсивності смуги флуоресценції майже співпадає. Найімовірніша причина більш ефективного підсилення ЛППС-структурою саме флуоресценції – близьке спектральне розташування цієї смуги до спектрального діапазону плазмонного поляритона (Рис.5.3). Благородні метали мають плазмонний відгук у видимому діапазоні спектру, де і знаходиться флуоресценція дАМФ (380 – 480 нм). Флуоресценція ж зсунута в область ультрафіолету (280 – 370 нм), спектрально не перекриваючись з поверхневими поляритонами, а отже практично не відчуває їх впливу.

Спектри ФЛ молекул дАМФ, нанесених на різні метаповерхні з наноциліндрами Au, також демонструють значне підсилення інтенсивності (Рис.5.4(a)). Наявність циліндричних наночастинок призводить до виникнення плазмонної близькопольової взаємодії між локалізованими плазмонними модами в наноциліндрах Au та делокалізованими поверхневими поляритонами на поверхні Ag, що в результаті проявляється як виникнення колективної плазмонної моди щілинного нанорезонатора тобто щілинної моди [14, 22]. Збуджена плазмонна щілинна мода генерує інтенсивне електромагнітне поле в щілині між НЧ та металевою поверхнею, де знаходиться люмінофор, що й пояснює вище підсилення ФЛ метаповерхнею з наночастинками. У той же час, метаповерхні зі сферичними НЧ Au забезпечують менше підсилення, що демонструє ключову роль гарячих точок на кінцях наноциліндрів у явищі плазмонного підсилення (розрахований розподіл електричного поля поблизу поверхні наноциліндрів наведено на Рис.(2.6(г))). Окремо варто зауважити, що при наявності в системі сферичних НЧ чи наноциліндрів флуоресценція переважає над флуоресценцією.

Щоб зробити висновки про наслідки нанесення металевих наночастинок на поверхні Ag на вплив на спектральні властивості системи, було знайдено коефіцієнт підсилення ФЛ як відношення повної інтегральної інтенсивності

ФЛ дАМФ на плазмонній підкладці до відповідного значення на кварцовій пластині. Через різницю діелектричних проникностей, просторовий розподіл поля випромінювання від люмінесціюючих центрів на кварці може відрізнитись від аналогічного на Ag-метаповерхні [110], внаслідок чого може змінюватись ефективність детектування сигналу флюориметром. Тому отримані коефіцієнти, строго кажучи, не є коефіцієнтами зростання квантового виходу ФЛ молекул дАМФ.

Кількісні характеристики експериментально спостережуваного та представленого Рис.5.4 ефекту підсилення наведено в Таблиці 5.1.

	Кварц	Гладка поверхня Ag	Ag ЛППС	Гладка поверхня Ag / НЦ Au	Ag ЛППС / НЦ Au	Гладка поверхня Ag / НЦ Au	Ag ЛППС / НЦ Au
Флюоресценція	1	108	143	850	1050	154	366
Фотолюмінесценція (флюоресценція + фосфоресценція)	1	295	808	938	1220	296	430

Таблиця 5.1. Коефіцієнти підсилення флюоресценції та повної фотолюмінесценції (флюоресценція + фосфоресценція) молекул дАМФ на різних підкладках.

З таблиці видно, що отримані коефіцієнти підсилення флюоресценції лежать в межах від 108 (гладка Ag-підкладка) до 1050 (плазмонна метаповерхня «Ag-ЛППС / наноциліндри Au»), а коефіцієнти підсилення ФЛ – в межах від 295 до 1220 відповідно. Ці дані підкреслюють особливу роль щільної моди, а отже і плазмонної близькопольової взаємодії в збільшенні інтенсивності випромінювання люмінофорів. Окремо варто порівняти коефіцієнти для системи з ЛППС в поєднанні зі сферичними наночастинками Au та наноциліндрами Au: несферичні частинки забезпечують втричі більше підсилення, що можна пояснити більшою концентрацією гарячих точок.

Найефективнішим є комбінування лазерно-структурованої поверхні Ag з несферичними НЧ (наноциліндрами Au), що забезпечує підсилення люмінесценції аденіну в 1220 разів, що в 15 разів більше за отриманий авторами [57] результат з використанням масиву НЧ Al. Ключовими причинами отриманого нами настільки значного підсилення (більш ніж на 3 порядки) є: (I) найсильніша плазмонна близькопольова взаємодія, яка зумовлює виникнення щілинної моди, існує на метаповерхнях з ЛППС-підкладкою; (II) висока концентрація гарячих точок на текстурованій металевій поверхні та кінчиках несферичних НЧ.

5.2 Підсилення фотолюмінесценції молекул аденозину (дАМФ) плазмонною метаповерхнею «лазерно-структурована поверхня Ag / нанопризми Ag»

Було досліджено вплив плазмонної метаповерхні «Ag-ЛППС / нанопризми Ag» на спектральні властивості молекул дАМФ, нанесених на неї (геометрія зразка зображена на Рис.2.8 (д)). Для цього було досліджено спектри екстинкції, відбивання та ФЛ. На Рис. 5.6 представлені спектри поглинання колоїдного водного розчину нанопризм Ag (синя лінія) і суміші водних розчинів нанопризм Ag та дАМФ (червона лінія). Ag-нанопризми мають три поверхневі плазмонні моди, спектрально розташовані на 335, 495 і 602 нм. Пік поглинання дАМФ знаходиться на 260 нм.

Спектральні прояви збудження делокалізованих поверхневих плазмонних поляритонів було отримано в спектрах відбивання (Рис.5.7), де $R = I_{meta}(\lambda)/I_{smooth}(\lambda)$, а $I_{meta}(\lambda)$ та $I_{smooth}(\lambda)$ – інтенсивності світла, відбитого метаповерхнею та гладкою поверхнею Ag відповідно. Наявні провали свідчать про збудження плазмонних мод в системах: Ag-ЛППС, гладка поверхня Ag / нанопризми Ag, Ag-ЛППС / нанопризми Ag.

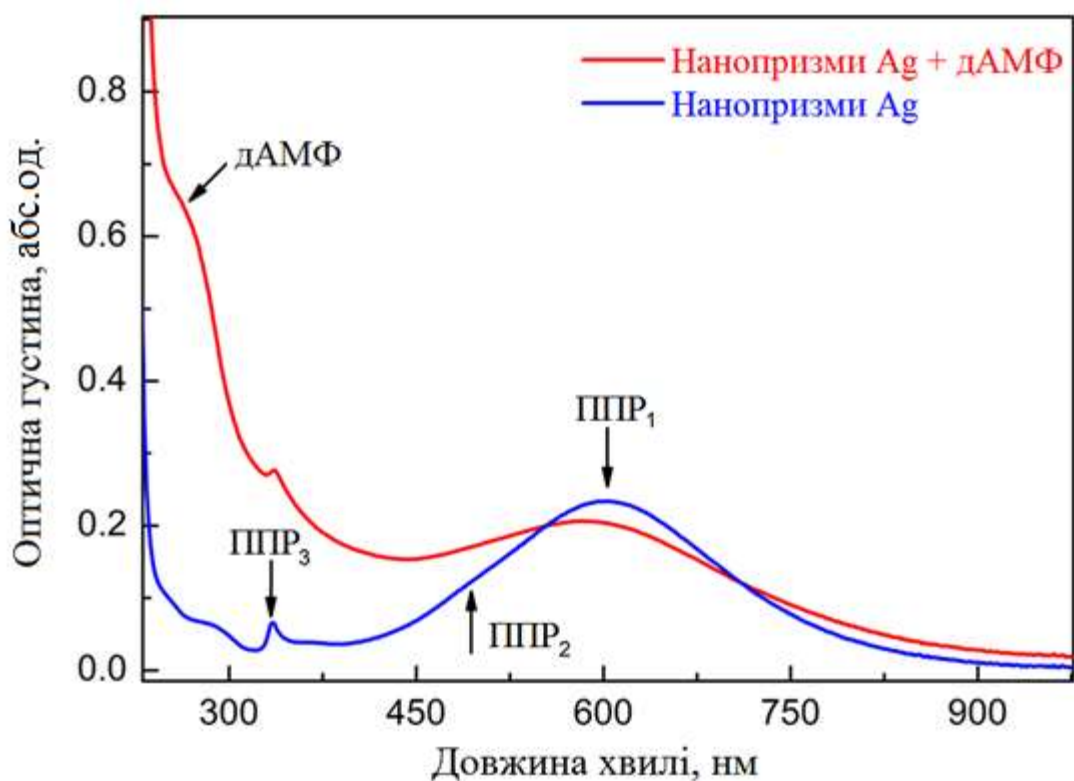


Рис. 5.6. Спектри екстинкції колоїдного водного розчину нанопризм Ag (синя лінія) і суміші водних розчинів нанопризм Ag та дАМФ (червона лінія). Позначено піки, що відповідають різним ППР-модам в нанопризмах, та пік поглинання молекул дАМФ.

Добре відомо, що моди поверхневих плазмонних поляритонів на плоских поверхнях розділу є нерадіаційними. Для метаповерхонь з ЛППС умова прямого збудження фотоном поверхневого поляритона виконується внаслідок існування квазіперіодичних мікронних та субмікронних шорсткостей поверхні, тобто має місце ґраткове збудження ППП (Рис.2.8 (б)). Також на металевій поверхні збудження поляритонів можуть здійснювати ЕМ-хвилі з великою кривизною хвильового фронту, наприклад розсіяні на НЧ, розташованих у безпосередній близькості від поверхні металу (Рис.2.8 (в)). При поєднанні металевих ЛППС та наночастинок (зокрема нанопризм) мають місце обидва ефекти (Рис. 2.8 (г)).

На Рис.5.7 видно, що глибина провалів у спектрах відбивання Ag-ЛППС та системи «гладка Ag-поверхня / нанопризми Ag» приблизно однакова, а отже ефективності процесів збудження є близькими. В той же час, провал у спектрі системи «Ag-ЛППС / нанопризми Ag» є значно суттєвішим, що пояснюється вищою ефективністю збудження делокалізованих плазмонних поляритонів, внаслідок поєднання дії ЛППС та НЧ, що було зазначено у попередньому параграфі.

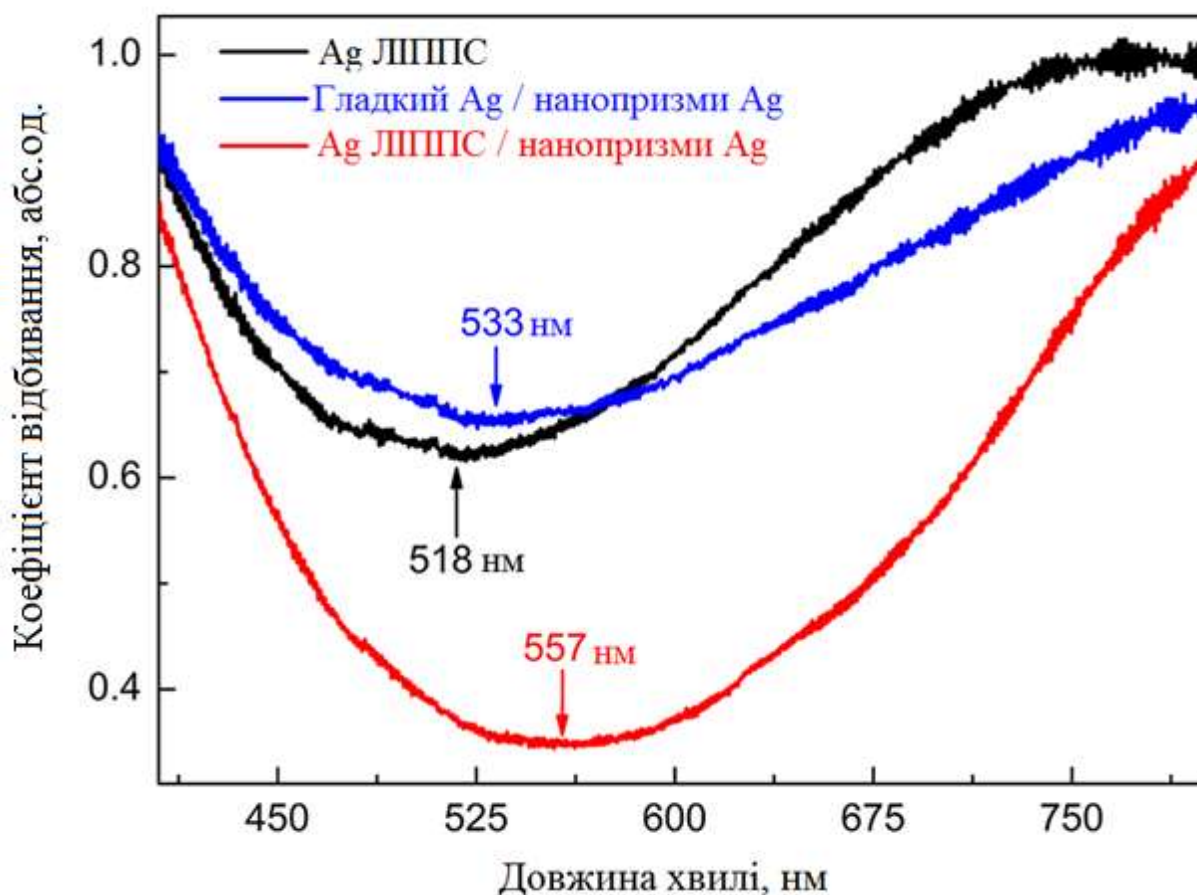


Рис. 5.7. Спектри відбивання Ag-ЛППС (чорна лінія) та плазмонних резонаторних структур «гладка Ag-поверхня / нанопризми Ag» (синя лінія) та «Ag-ЛППС / нанопризми Ag» (червона лінія). Спектри вимірювались в *p*-поляризованому світлі.

У плазмонних структурах з щілиною-резонатором «гладка Ag-поверхня / нанопризми Ag» та «Ag-ЛППС / нанопризми Ag» відбувається збудження колективної плазмонної щілинної моди високої інтенсивності в проміжку між Ag та наночастинками. Ширину щілини можна визначити як товщину захисного шару сурфактанта на нанопризмах Ag – 1 нм. Внаслідок дуже малої ширини цього проміжку у ньому формується дуже інтенсивне електромагнітне поле – гаряча точка. Визначальний внесок у підсилення ФЛ, як й інших оптичних процесів, дають гарячі точки, локалізовані в цих щілинах.

Існування близькопольової плазмонної взаємодії між Ag-підкладкою та Ag-нанопризми підтверджується спостереженням червоного зсуву положення мінімуму інтенсивності в спектрах відбивання. Як і в інших дослідженнях [8, 21], величина зсуву залежить від сили взаємодії і становить 15 нм для метаповерхонь «гладка Ag-поверхня / нанопризми Ag» та 39 нм для «Ag-ЛППС / нанопризми Ag» відносно спектрального положення мінімуму 518 нм для структури без нанопризм Ag.

Особливий інтерес представляють спектри ФЛ, наведені на Рис.5.8. У спектрі фотолюмінесценції дАМФ присутні кілька смуг – високоенергетична F-смуга (335 нм), що відповідає флюоресценції, та низькоенергетична P-смуга з дублетною структурою (410 і 433 нм), що відповідає фосфоресценції. Для з'ясування походження цих смуг було також досліджено спектри збудження ФЛ на довжинах хвиль 335, 410 та 433 нм зразка «Ag-ЛППС / нанопризми Ag / дАМФ» (Рис.5.9). Видно, що незалежно від довжини хвилі збудження, спектр збудження має максимум на 260 нм тобто там, де поглинає молекула дАМФ. Тому можна стверджувати, що спектри на Рис.5.8. є спектрами ФЛ саме молекул дАМФ.

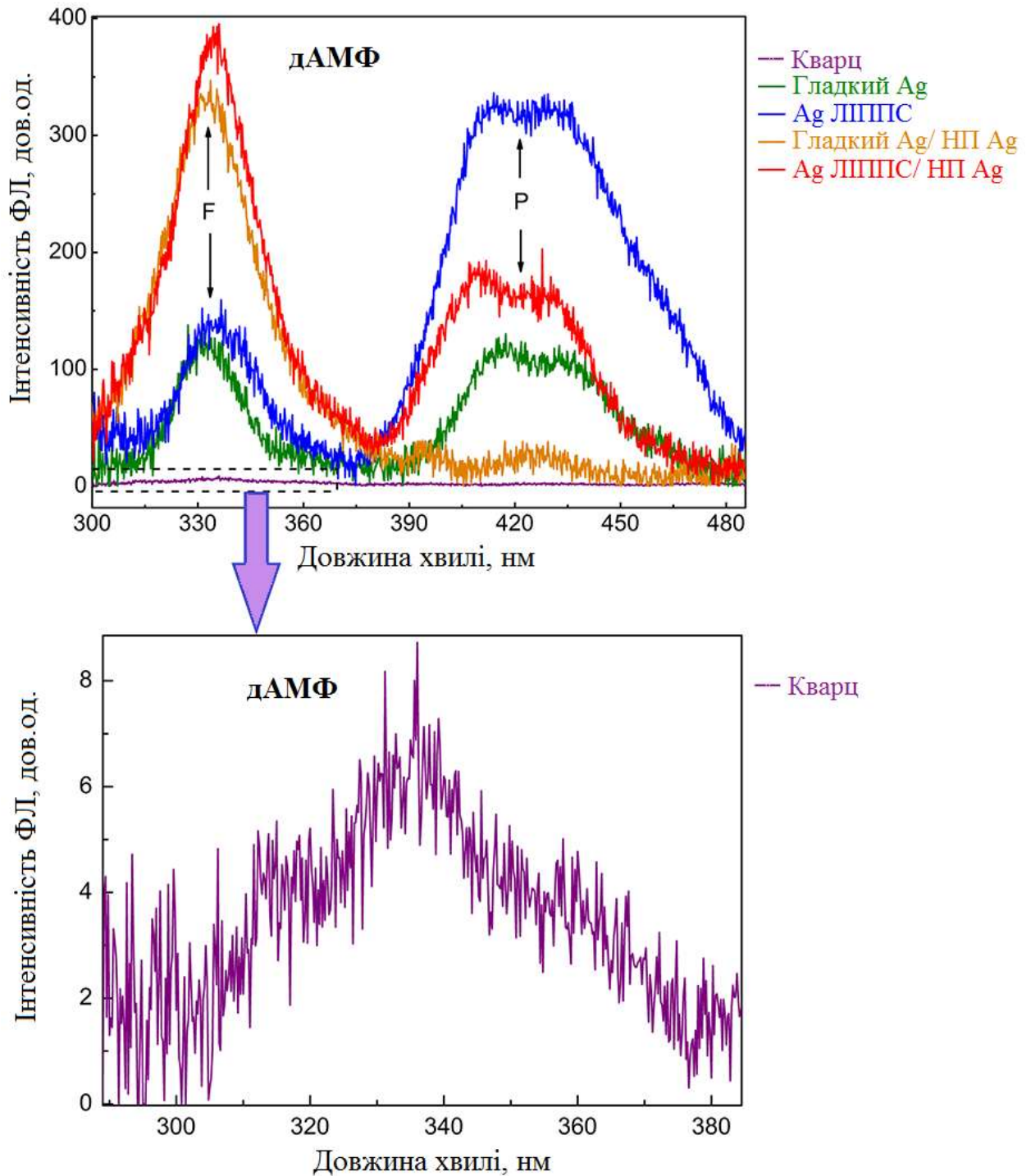


Рис. 5.8. Спектри фотолюмінесценції молекул дАМФ на різних підкладках: кварцова пластинка, гладка полірована пластинка Ag, Ag-ЛППС, плазмонні резонаторні структури «гладка Ag-поверхня / нанопризми Ag», «Ag-ЛППС / нанопризми Ag». Спектри виміряні при кімнатній температурі. Частина спектру дАМФ на кварці подана в збільшеному вигляді через малу інтенсивність сигналу.

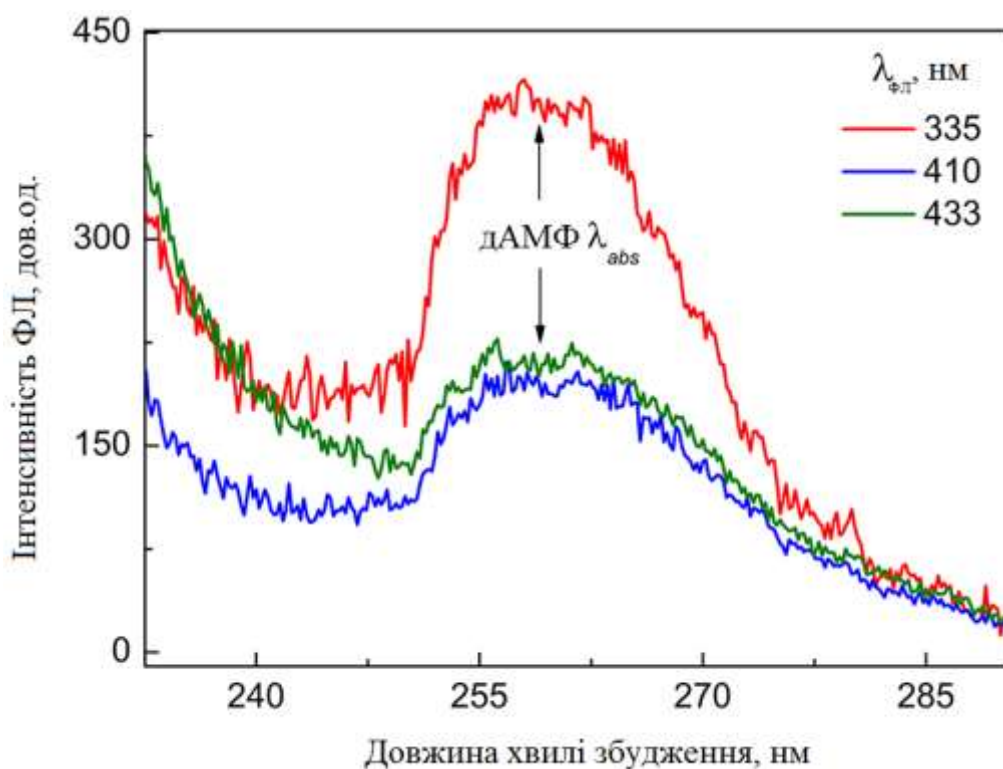


Рис. 5.9. Спектри збудження ФЛ молекул дАМФ, нанесених на метаповерхню «Ag-ЛППС / нанопризми Ag», виміряні на довжинах хвиль 335, 410 та 433 нм.

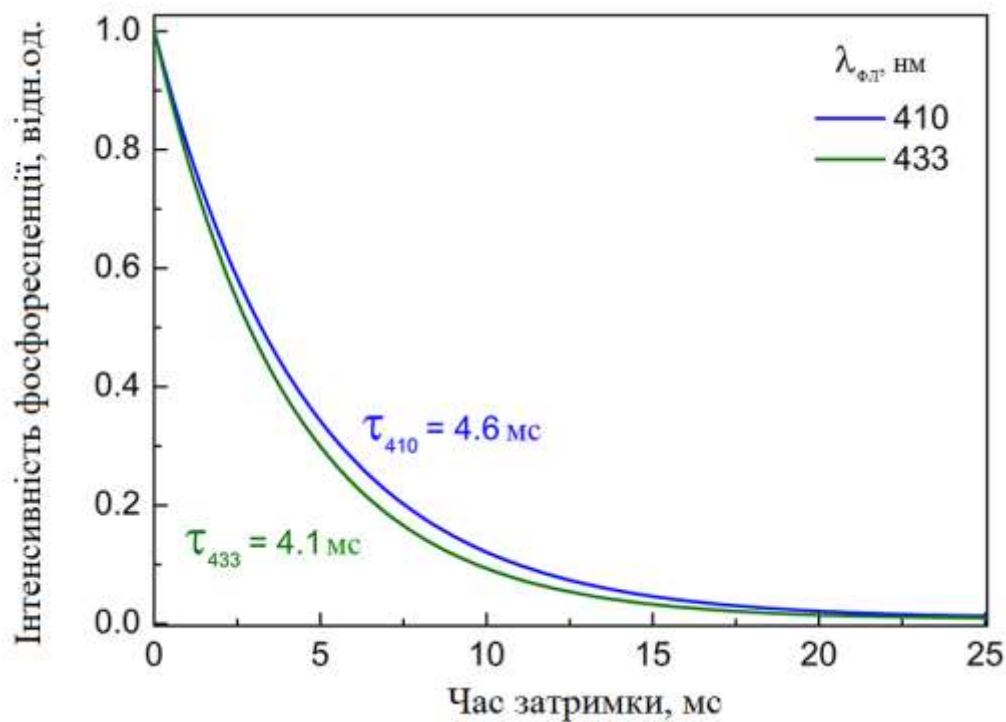


Рис. 5.10. Кінетика загасання фосфоресценції (Р-смуга). Виміри проводились за кімнатної температури.

Також було виконано часово-роздільні вимірювання ФЛ (довжина хвилі збудження 260 нм) зразка «Ag-ЛППС / нанопризми Ag / дАМФ», отримані криві зображено на Рис.5.10. Було визначено наступні часи загасання ФЛ: 4,6 мс для компоненти 410 нм і 4,1 мс для компоненти 433 нм Р-смуги, для F-смуги час не вдалось виміряти, оскільки він становить менше ніж 1 мкс (нижня межа вимірювань часу загасання спектрофлюориметром). Отримана різниця часів загасання доводить припущення про походження смуг ФЛ дАМФ – флюоресценція (F-смуга) та фосфоресценція (Р-смуга).

На кварцовій підкладці дАМФ практично не люмінесціює (фіолетова лінія на Рис.5.8) – вдалося зареєструвати лише флюоресценцію, інтенсивність фосфоресценції занадто мала. Це відбувається тому, що більшість триплетних збуджень в молекулі дАМФ перехоплюються оточуючими молекулами кисню, які знаходяться в основному триплетному стані. Низький квантовий вихід ФЛ дАМФ при кімнатній температурі (7×10^{-5}) було отримано й іншими авторами [46, 109]. Зміна кварцової підкладки на срібну суттєво підсилює ФЛ (Рис.5.8).

Рис.2.8. схематично демонструє фізичні механізми підсилення ФЛ на всіх досліджених Ag-метаповерхнях. Основним фактором, що впливає на випромінювання світла молекулами дАМФ на гладкій поверхні Ag (зелена лінія на Рис.5.8) та на лазерно-структурованій Ag-поверхні (синя лінія на Рис.5.8), є підсилення локального електромагнітного поля поблизу поверхні внаслідок збудження ППП. На плоскій поверхні поляритони збуджуються у ближньому полі люмінесцентними хвилями, які випромінюють молекули дАМФ. На ЛППС поверхневі поляритони збуджуються і випромінюванням дАМФ, і безпосередньо на квазіперіодичних структурах на поверхні, адже для металевої дифракційної ґратки виконуються умови прямого перетворення фотона у поверхневий поляритон [7]. Отже, на ЛППС підсилення ФЛ повинно відбуватись ефективніше, що й спостерігається експериментально. Варто зауважити, що значна різниця спостерігається для підсилення смуги фосфоресценції, у той час як для флюоресценції зміни незначні. Таку

відмінність можна пояснити спектральною близькістю ППП та смуги флюоресценції.

Цікаві ефекти спостерігаються для зразків з плазмонними щілинними метаповерхнями – гладкою Ag-поверхнею чи Ag-ЛППС та нанопризмами Ag. Такі структури демонструють ще більше підсилення внаслідок близькопольової взаємодії локалізованих поверхневих плазмонів в нанопризмах та делокалізованих плазмонних поляритонів на поверхні Ag. Як результат – утворення колективної щілинної моди плазмонного резонатора [8, 21, 25]. Збудження щілинної моди спричиняє формування високоінтенсивного електромагнітного поля в просторовому проміжку між НЧ та поверхнею Ag, де розташовані молекули люмінофору, що і є причиною більшого підсилення ФЛ за наявності нанопризм Ag (Рис.5.8. та 5.11).

Також, подібно до поверхонь Ag без НЧ, для Ag-поверхонь з нанопризмами спостерігається відчутна різниця в рівнях підсилення флюоресценції та фосфоресценції для гладкої поверхні та структурованої. Але є суттєва відмінність – у присутності нанопризм інтенсивність смуги флюоресценції значно перевищує інтенсивність смуги фосфоресценції. Для цього є декілька причин: як видно з Рис.5.6, в нанопризмах збуджується три ППР-моди, одна з яких (високоенергетична ППР₃-мода на 335 нм) є резонансною зі смугою флюоресценції дАМФ, що забезпечує резонансне підсилення. Інші ж моди (ППР₁ на 602 нм і ППР₂ на 495 нм) не є резонансними зі смугами ФЛ дАМФ. Ще одним чинником може бути ефект Парселла [10, 41]. У плазмонному нанорезонаторі локальна густина станів ЕМ-поля значно зростає, що призводить до істотного збільшення імовірності спонтанних переходів в молекулярних випромінювачах, які знаходяться всередині нанорезонатора. Ефект Парселла має виражений резонансний характер і добре спрацьовує саме для резонансної смуги флюоресценції.

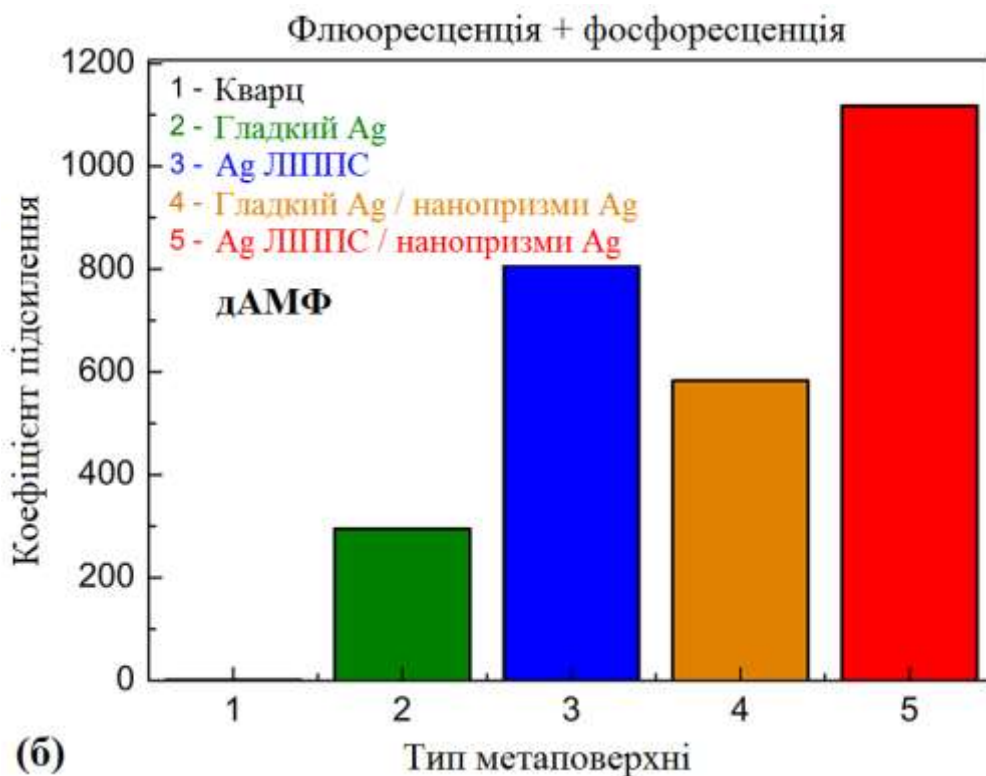
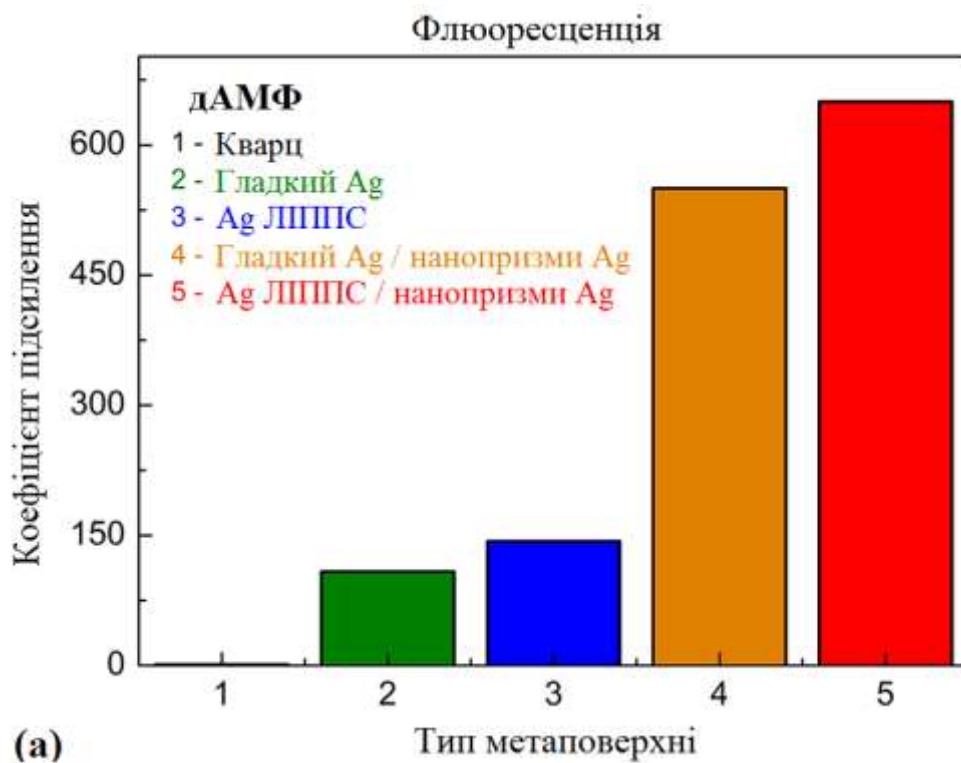


Рис.5.11. Коефіцієнти підсилення флюоресценції (а) та повної фотолюмінесценції (б) молекул дАМФ на різних поверхнях.

Щоб провести кількісне порівняння, було знайдено коефіцієнт підсилення ФЛ для дАМФ на різних поверхневих структурах. Для кожної метаповерхні це – відношення інтегральної інтенсивності ФЛ дАМФ на цій поверхні до відповідної інтенсивності на кварцовій підкладці. На Рис.5.11(а) наведено діаграму коефіцієнтів підсилення флюоресценції – вони змінюються в межах від 108 для дАМФ на гладкій поверхні Ag до 650 для дАМФ на метаповерхні з Ag-ЛППС та нанопризмами Ag. Той факт, що найбільше підсилення досягається в зразку з поєднанням НЧ та структурованої підкладки, підтверджує критично важливу роль щілинної моди та гарячих точок поблизу гострих країв нанопризми та особливостей рельєфу ЛППС у підсиленні флюоресценції.

На Рис.5.11(б) подано діаграму коефіцієнтів підсилення повної ФЛ (флюоресценція + фосфоресценція) дАМФ, які варіюються в межах від 295 для гладкої Ag-поверхні до 1117 для метаповерхні з Ag-ЛППС та нанопризмами. Однак тут особливий внесок дає саме рельєфність поверхні, стрибок підсилення спостерігається для ЛППС-підкладки без та з нанопризмами. Як наслідок поєднання сильної плазмонної близькопольової взаємодії, і, як результат, ефективного збудження щілинної моди і високої концентрації гарячих точок у системі «Ag-ЛППС / нанопризми Ag / дАМФ» було досягнуто дуже значного підсилення в 1117 разів, що більш ніж на порядок перевищує результати інших авторів [57]. Можна оцінити отриманий квантовий вихід ФЛ дАМФ як $7 \times 10^{-5} \times 1117 \approx 8 \times 10^{-2}$, що дозволяє реєструвати ФЛ молекул аденіну достатньої інтенсивності при кімнатній температурі.

Дані, що лягли в основу цього розділу опубліковані в статтях: [111, 112].

Висновки до Розділу 5:

У цьому розділі дисертаційної роботи досліджено плазмонне підсилення фотолюмінесценції біомолекул дАМФ метаповерхнями на основі лазерно-індукованих періодичних срібних структур в комбінації з несферичними металевими НЧ та отримано такі результати:

- зареєстровано значне зростання інтенсивності фотолюмінесценції біомолекул дАМФ плазмонними метаповерхнями за кімнатної температури;
- показано, що близькопольова взаємодія між поверхневими плазмонами в наночастинках та делокалізованими поверхневими поляритонами на поверхні Ag у поєднанні з високою інтенсивністю поля поблизу гострих країв несферичних частинок та поверхневих текстур дозволяє отримати максимальне підсилення при комбінуванні лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур Ag з несферичними наночастинками - нанопризмами Ag чи наноциліндрами Au;
- отримано різні коефіцієнти підсилення компонент люмінесценції – інтенсивність фосфоресценції дАМФ на ЛППС-підкладці значно вища порівняно з гладкою, в той час як інтенсивність флюоресценції слабо відрізняється, що є результатом більшого спектрального перекриття смуги поверхневих плазмонів зі смугою фосфоресценції.

ВИСНОВКИ

У результаті проведення дисертаційного дослідження проаналізовано вплив близькопольової взаємодії на оптичні властивості плазмонних резонаторних наноструктур типу «моношар НЧ металу / діелектричний прошарок / поверхня металу», виготовлених на основі металів Au, Ag, Al, Ni, що дозволило сформулювати такі основні висновки:

1. Показано, що варіювання розмірів наночастинок, міжчастинкової відстані та товщини діелектричного прошарку в планарній плазмонній резонаторній наноструктурі (плазмонній метаповерхні) «моношар наночастинок Au / прошарок шелаку / плівка Al» дає можливість плавної контрольованої зміни спектрів екстинкції світла, що важливо для різноманітних застосувань таких структур у нанофотоніці. Зокрема, при зменшенні товщини прошарку шелаку з 200 нм до 3 нм було виявлено немонотонний зсув плазмонного піку екстинкції, зокрема різкий блакитний зсув на 40 нм при зміні товщини від 32 до 15 нм, та нелінійну зміну його інтенсивності з максимумом при товщині прошарку близько 80 нм.

2. Виявлено спектральні прояви гібридизації поверхневої плазмонної моди шару наночастинок металу та плазмонної поляритонної моди плівки металу для системи «моношар наночастинок Au / прошарок шелаку / плівка Al». Показано, що при товщині прошарку шелаку (щілини) < 30 нм у спектрах екстинкції з'являється новий низькоенергетичний пік, зумовлений збудженням колективної моди плазмонного резонатора, так званої щілинної плазмонної моди.

3. Виявлено суттєву залежність спектрів екстинкції плазмонної метаповерхні «моношар наночастинок Au / прошарок шелаку / плівка Al» від поляризації та кута падіння світлового пучка. На метаповерхні, утвореній моношаром наночастинок Au розміром 90 нм, прошарком шелаку товщиною 10 нм та плівкою Al товщиною 5 нм відбувається збудження трьох

плазмонних мод: колективної моди шару наночастинок та двох щілинних мод G^+ і G^- . На основі даних кутових та поляризаційних вимірів було показано, що розщеплення щілинної моди на дві компоненти зумовлене різною орієнтацією плазмонного дипольного моменту відносно щілини (площини метаповерхні) – перпендикулярною та паралельною відповідно.

4. Показано, що в резонаторних наноструктурах, що містять наночастинок Ni, збуджуються дві ППР-моди, а варіювання товщини діелектричного прошарку в системі "моношар наночастинок Ni/ плівка шелаку/ плівка Au (Ni)" дає можливість плавної контрольованої зміни спектрів екстинкції світла. При зміні товщини плівки шелаку від 43 нм до 12 нм відбувається підсилення плазмонної взаємодії між шаром НЧ та металевою плівкою, що проявляється в зростанні інтенсивності (в 3,4 рази з плівкою Au та в 2,1 рази з плівкою Ni) та блакитному зсуві піків екстинкції.

5. Встановлено, що зменшення ширини щілини планарного плазмонного нанорезонатора «моношар наночастинок Au / композитний прошарок шелак-барвник / плівка Au» призводить до суттєвого зростання інтенсивності фотолюмінесценції молекул барвника, розташованих у прошарку між шаром металевих наночастинок та плівкою металу – в 36 разів порівняно з власною інтенсивністю випромінювання барвника без плазмонного резонатора. Отримане хороше кількісне узгодження експериментальних даних та даних теоретичних розрахунків вказує на ключову роль плазмонної щілинної моди у підсиленні локального електромагнітного поля в планарних плазмонних нанорезонаторах.

6. Показано, що варіювання ширини щілини у резонаторній наноструктурі «моношар наночастинок Au / композитний прошарок шелак-барвник / плівка Au» дає можливість керувати налаштувати коефіцієнт підсилення та спектральний діапазон екстинкції та випромінювання світла молекулярними випромінювачами, розташованими в таких нанорезонаторах. Таким чином, планарні плазмонні резонаторні наноструктури є перспективними для використання в новітніх нанофотонних пристроях.

7. Доведено високу ефективність комбінації несферичних металевих наночастинок з квазіперіодичними лазерно структурованими металевими поверхнями в планарних плазмонних метаповерхнях для підсилення фотолюмінесценції біомолекул, нанесених на такі метаповерхні. Зроблено висновок про визначальну роль плазмонної щілинної моди та гарячих точок поблизу гострих країв несферичних металевих наночастинок та текстур рельєфу структурованих металевих поверхонь у підсиленні фотолюмінесценції.

8. Використання метаповерхонь на основі структурованих Ag-поверхонь з Au-наноциліндрами і Ag-нанопризмами дозволило при кімнатних температурах досягти плазмонного підсилення фотолюмінесценції біомолекул дАМФ, нанесених на такі метаповерхні, в 1220 та 1117 разів, відповідно. Таким чином було доведено перспективність використання таких плазмонних метаповерхонь для високочутливого люмінесцентного детектування біомолекул за кімнатних температур без додавання люмінесцентних міток.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] О. А. Єщенко, *Plasmonics*. Київ: Київ: Фенікс, 2013.
- [2] A. Sommerfeld, “Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik,” *Zeitschrift for Physik*, 1928, doi: 10.1007/bf01391055.
- [3] A. Sommerfeld, “The theory of electronic semi-conductors,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1931, doi: 10.1098/rspa.1931.0162.
- [4] E. H. Sondheimer, “Advances in Physics The mean free path of electrons in metals,” *Advances in Physics*, 1952.
- [5] Maier, *Plasmonics*. 2007.
- [6] W. Hergert and T. Wriedt, “The Mie Theory,” *The Mie Theory: Basics and Applications*, 2012.
- [7] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 2nd ed. Wiley-VCH, 1998.
- [8] T. Maurer, P. M. Adam, and G. Lévêque, “Coupling between plasmonic films and nanostructures: From basics to applications,” *Nanophotonics*, vol. 4, no. 1, pp. 363–382, 2015, doi: 10.1515/nanoph-2014-0015.
- [9] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, and H. A. Atwater, “Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.193408.
- [10] A. Li, S. Isaacs, I. Abdulhalim, and S. Li, “Ultrahigh Enhancement of Electromagnetic Fields by Exciting Localized with Extended Surface Plasmons,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 33, pp. 19382–19389, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05830.
- [11] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, and J. Gómez Rivas, “Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas,” *Nano Letters*, 2007, doi: 10.1021/nl0715847.
- [12] K. Sugawa *et al.*, “Metal-enhanced fluorescence platforms based on plasmonic

- ordered copper arrays: Wavelength dependence of quenching and enhancement effects,” *ACS Nano*, 2013, doi: 10.1021/nn403925d.
- [13] C. Ciraci *et al.*, “Probing the Ultimate Limits of Plasmonic Enhancement,” *Science*, vol. 337, p. 1072, 2012, doi: 10.1126/science.1224823.
- [14] A. Sobhani *et al.*, “Pronounced Linewidth Narrowing of an Aluminum Nanoparticle Plasmon Resonance by Interaction with an Aluminum Metallic Film,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 10, pp. 6946–6951, Oct. 2015, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.5B02883.
- [15] J. J. Mock, R. T. Hill, A. Degiron, S. Zauscher, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Distance-dependent plasmon resonant coupling between a gold nanoparticle and gold film,” *Nano Letters*, 2008, doi: 10.1021/nl080872f.
- [16] P. Bermel *et al.*, “Design and global optimization of high-efficiency thermophotovoltaic systems,” *Optics Express*, 2010, doi: 10.1364/oe.18.00a314.
- [17] G. M. Akselrod *et al.*, “Large-Area Metasurface Perfect Absorbers from Visible to Near-Infrared,” *Advanced Materials*, 2015, doi: 10.1002/adma.201503281.
- [18] M. J. Rozin, D. A. Rosen, T. J. Dill, and A. R. Tao, “Colloidal metasurfaces displaying near-ideal and tunable light absorbance in the infrared,” *Nature Communications*, 2015, doi: 10.1038/ncomms8325.
- [19] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander, “Plasmon-induced hot carrier science and technology,” *Nature Nanotechnology*. 2015, doi: 10.1038/nnano.2014.311.
- [20] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, and M. H. Whangbo, “Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles,” *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012, doi: 10.1039/c2cp40823f.
- [21] J. J. Baumberg, J. Aizpurua, M. H. Mikkelsen, and D. R. Smith, “Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps,” *Nature Materials*, vol. 18, no. 7, pp. 668–678, Jul. 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0290-y.
- [22] Y. Huang, L. Ma, M. Hou, J. Li, Z. Xie, and Z. Zhang, “Hybridized plasmon

- modes and near-field enhancement of metallic nanoparticle-dimer on a mirror,” *Scientific Reports*, vol. 6, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep30011.
- [23] D. Y. Lei *et al.*, “Revealing plasmonic Gap modes in particle-on-film systems using dark-field spectroscopy,” *ACS Nano*, 2012, doi: 10.1021/nn204190e.
- [24] Z. Q. Wu *et al.*, “Gap-Mode Surface-Plasmon-Enhanced Photoluminescence and Photoresponse of MoS₂,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 27, Jul. 2018, doi: 10.1002/adma.201706527.
- [25] G. C. Li, Y. L. Zhang, and D. Y. Lei, “Hybrid plasmonic gap modes in metal film-coupled dimers and their physical origins revealed by polarization resolved dark field spectroscopy,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 13, pp. 7119–7126, Apr. 2016, doi: 10.1039/c5nr09260d.
- [26] L. Zhang, C. Jiang, and Z. Zhang, “Graphene oxide embedded sandwich nanostructures for enhanced Raman readout and their applications in pesticide monitoring,” *Nanoscale*, 2013, doi: 10.1039/c3nr00631j.
- [27] C. Ciraci *et al.*, “Film-coupled nanoparticles by atomic layer deposition: Comparison with organic spacing layers,” *Applied Physics Letters*, 2014, doi: 10.1063/1.4861849.
- [28] X. Li, W. C. H. Choy, X. Ren, D. Zhang, and H. Lu, “Highly intensified surface enhanced raman scattering by using monolayer graphene as the nanospacer of metal film-metal nanoparticle coupling system,” *Advanced Functional Materials*, 2014, doi: 10.1002/adfm.201303384.
- [29] S. Mubeen *et al.*, “Plasmonic properties of gold nanoparticles separated from a gold mirror by an ultrathin oxide,” *Nano Letters*, 2012, doi: 10.1021/nl300351j.
- [30] R. Fernandez-Garcia *et al.*, “Use of a gold reflecting-layer in optical antenna substrates for increase of photoluminescence enhancement,” *Optics Express*, vol. 21, no. 10, p. 12552, May 2013, doi: 10.1364/oe.21.012552.
- [31] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [32] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*.

- 2013, doi: 10.1038/nature12385.
- [33] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, "2D materials and van der Waals heterostructures," *Science*, 2016, doi: 10.1126/science.aac9439.
- [34] M. L. Tsai *et al.*, "Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells," *ACS Nano*, 2014, doi: 10.1021/nn502776h.
- [35] Y. Li, D. Li, D. Zhou, C. Chi, S. Yang, and B. Huang, "Efficient, Scalable, and High-Temperature Selective Solar Absorbers Based on Hybrid-Strategy Plasmonic Metamaterials," *Solar RRL*, 2018, doi: 10.1002/solr.201800057.
- [36] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, "Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂," *Nature Nanotechnology*, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.100.
- [37] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, "Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, 2012, doi: 10.1021/ja302846n.
- [38] R. Chikkaraddy *et al.*, "Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities," *Nature*, 2016, doi: 10.1038/nature17974.
- [39] R. Chikkaraddy *et al.*, "Mapping Nanoscale Hotspots with Single-Molecule Emitters Assembled into Plasmonic Nanocavities Using DNA Origami," *Nano Letters*, 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b04283.
- [40] A. Rose *et al.*, "Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas," *Nano Letters*, 2014, doi: 10.1021/nl501976f.
- [41] A. E. Krasnok *et al.*, "An antenna model for the Purcell effect," *Scientific Reports*, 2015, doi: 10.1038/srep12956.
- [42] G. M. Akselrod, M. C. Weidman, Y. Li, C. Argyropoulos, W. A. Tisdale, and M. H. Mikkelsen, "Efficient Nanosecond Photoluminescence from Infrared PbS Quantum Dots Coupled to Plasmonic Nanoantennas," *ACS Photonics*, 2016, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b00357.
- [43] C. Lumdee, B. Yun, and P. G. Kik, "Gap-Plasmon Enhanced Gold

- Nanoparticle Photoluminescence,” *ACS Photonics*, vol. 1, no. 11, pp. 1224–1230, Nov. 2014, doi: 10.1021/ph500304v.
- [44] Y. Zhao *et al.*, “A platinum-porphine/poly(perfluoroether) film oxygen tension sensor for noninvasive local monitoring of cellular oxygen metabolism using phosphorescence lifetime imaging,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 269, pp. 88–95, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.04.154.
- [45] M. Guéron, J. Eisinger, and R. G. Shulman, “Excited states of nucleotides and singlet energy transfer in polynucleotides,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, p. 4077, 1967, doi: 10.1063/1.1701580.
- [46] D. Onidas, D. Markovitsi, S. Marguet, A. Sharonov, and T. Gustavsson, “Fluorescence properties of DNA nucleosides and nucleotides: A refined steady-state and femtosecond investigation,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, p. 11367, 2002, doi: 10.1021/jp026063g.
- [47] S. Golovynskyi *et al.*, “Optical windows for head tissues in near-infrared and short-wave infrared regions: Approaching transcranial light applications,” *Journal of Biophotonics*, vol. 11, p. 201800141, 2018, doi: 10.1002/jbio.201800141.
- [48] R. Yi *et al.*, “Fluorescence enhancement of small squaraine dye and its two-photon excited fluorescence in long-term near-infrared I&II bioimaging,” *Optics Express*, vol. 27, pp. 12360–12372, 2019, doi: 10.1364/oe.27.012360.
- [49] J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury, and J. R. Lakowicz, “Metal-enhanced single-molecule fluorescence on silver particle monomer and dimer: Coupling effect between metal particles,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 2101–2107, Jul. 2007, doi: 10.1021/nl071084d.
- [50] L. Zhang *et al.*, “Switching off the SERS signal for highly sensitive and homogeneous detection of glucose by attenuating the electric field of the tips,” *Applied Surface Science*, vol. 493, pp. 423–430, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.053.
- [51] J. Munárriz, A. V. Malyshev, V. A. Malyshev, and J. Knoester, “Optical nanoantennas with tunable radiation patterns,” *Nano Letters*, 2013, doi:

10.1021/nl303815a.

- [52] E. Fort and S. Grésillon, “Surface enhanced fluorescence,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 013001, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/1/013001.
- [53] M. H. Chowdhury, K. Ray, M. L. Johnson, S. K. Gray, J. Pond, and J. R. Lakowicz, “On the feasibility of using the intrinsic fluorescence of nucleotides for DNA sequencing,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 16, pp. 7448–7461, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp911229c.
- [54] J. Ziegler, M. Djiango, C. Vidal, C. Hrelescu, and T. A. Klar, “Gold nanostars for random lasing enhancement,” *Optics Express*, 2015, doi: 10.1364/oe.23.015152.
- [55] G. Jalani and M. Cerruti, “Nano graphene oxide-wrapped gold nanostars as ultrasensitive and stable SERS nanoprobe,” *Nanoscale*, 2015, doi: 10.1039/c4nr07473d.
- [56] F. Hao, C. L. Nehl, J. H. Hafner, and P. Nordlander, “Plasmon resonances of a gold nanostar,” *Nano Letters*, 2007, doi: 10.1021/nl062969c.
- [57] S. K. Jha, N. Mojarad, M. Agio, J. F. Löffler, and Y. Ekinici, “Enhancement of the intrinsic fluorescence of adenine using aluminum nanoparticle arrays,” *Optics Express*, vol. 23, no. 19, p. 24719, Sep. 2015, doi: 10.1364/oe.23.024719.
- [58] D. O. Sigle, E. Perkins, J. J. Baumberg, and S. Mahajan, “Reproducible deep-UV SERRS on aluminum nanovoids,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, doi: 10.1021/jz4004813.
- [59] H. Sugimoto, S. Yashima, and M. Fujii, “Hybridized Plasmonic Gap Mode of Gold Nanorod on Mirror Nanoantenna for Spectrally Tailored Fluorescence Enhancement,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 8, pp. 3421–3427, 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b00693.
- [60] L. Novotny and N. Van Hulst, “Antennas for light,” *Nature Photonics*, 2011, doi: 10.1038/nphoton.2010.237.
- [61] C. Koechlin *et al.*, “Total routing and absorption of photons in dual color

- plasmonic antennas,” *Applied Physics Letters*, 2011, doi: 10.1063/1.3670051.
- [62] Z. Wu and Y. Zheng, “Radiative Enhancement of Plasmonic Nanopatch Antennas,” *Plasmonics*, 2016, doi: 10.1007/s11468-015-0043-y.
- [63] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, “Laser-induced periodic surface structure. I. Theory,” *Physical Review B*, vol. 27, no. 2, p. 1141, Jan. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.1141.
- [64] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger, “On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses,” *Citation: J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 104910, 2009, doi: 10.1063/1.3261734.
- [65] I. Gnilitskyi, V. Gruzdev, and N. M. Bulgakova, “Mechanisms of high-regularity periodic structuring of silicon surface by sub-MHz repetition rate ultrashort laser pulses,” vol. 143101, 2016, doi: 10.1063/1.4963784.
- [66] H. Messaoudi *et al.*, “Femtosecond laser induced nanostructuring for surface enhanced Raman spectroscopy,” <https://doi.org/10.1117/12.2037052>, vol. 8972, pp. 61–68, Mar. 2014, doi: 10.1117/12.2037052.
- [67] S. Hamad, G. K. Podagatlapalli, M. A. Mohiddon, and V. R. Soma, “Cost effective nanostructured copper substrates prepared with ultrafast laser pulses for explosives detection using surface enhanced Raman scattering,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 26, p. 263104, Jun. 2014, doi: 10.1063/1.4885763.
- [68] A. A. Ionin *et al.*, “Local field enhancement on metallic periodic surface structures produced by femtosecond laser pulses,” *Quantum Electronics*, vol. 43, no. 4, pp. 304–307, Apr. 2013, doi: 10.1070/QE2013V043N04ABEH015105.
- [69] V. G. Ivanov *et al.*, “Surface-enhanced Raman scattering activity of niobium surface after irradiation with femtosecond laser pulses,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 20, Nov. 2015, doi: 10.1063/1.4936363.
- [70] H. W. Chang, Y. C. Tsai, C. W. Cheng, C. Y. Lin, Y. W. Lin, and T. M. Wu, “Nanostructured Ag surface fabricated by femtosecond laser for surface-

- enhanced Raman scattering,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 360, no. 1, pp. 305–308, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.JCIS.2011.04.005.
- [71] R. Santillan, A. Wong, P. Segovia, M. Camacho-Lopez, and S. Camacho-Lopez, “Femtosecond laser-induced periodic surface structures formation on bismuth thin films upon irradiation in ambient air,” *Optical Materials Express*, 2020, doi: 10.1364/ome.384019.
- [72] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, and J. Kruger, “Laser-Induced Periodic Surface Structures-A Scientific Evergreen,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [73] Z. Zhou *et al.*, “Surface-enhanced raman scattering substrate fabricated by femtosecond laser induced co-deposition of silver nanoparticles and fluorescent molecules,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, doi: 10.1143/JJAP.49.022703.
- [74] S. R. Beeram and F. P. Zamborini, “Selective attachment of antibodies to the edges of gold nanostructures for enhanced localized surface plasmon resonance biosensing,” *Journal of the American Chemical Society*, 2009, doi: 10.1021/ja904387j.
- [75] A. Fang, S. White, P. K. Jain, and F. P. Zamborini, “Regioselective plasmonic coupling in metamolecular analogs of benzene derivatives,” *Nano Letters*, 2015, doi: 10.1021/nl503960s.
- [76] N. Berezovska *et al.*, “Sub-micron and nanosized features in laser-induced periodic surface structures,” *Indian Journal of Physics*, vol. 93, no. 4, pp. 495–502, Apr. 2019, doi: 10.1007/S12648-018-1323-0.
- [77] Y. X *et al.*, “Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives,” *ACS nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2804–2817, Mar. 2012, doi: 10.1021/NN300315J.
- [78] W. Wan, Y. Chong, L. Ge, H. Noh, A. D. Stone, and H. Cao, “Time-reversed lasing and interferometric control of absorption,” *Science*, vol. 331, no. 6019, pp. 889–892, Feb. 2011, doi: 10.1126/SCIENCE.1200735/SUPPL_FILE/WAN.SOM.PDF.

- [79] M. W. Chu, V. Myroshnychenko, C. H. Chen, J. P. Deng, C. Y. Niou, and F. J. G. De Abajo, “Probing Bright and Dark Surface-Plasmon Modes in Individual and Coupled Noble Metal Nanoparticles Using an Electron Beam,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 399–404, Jan. 2008, doi: 10.1021/NL803270X.
- [80] A. Moreau *et al.*, “Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas,” *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 86–89, Dec. 2012, doi: 10.1038/NATURE11615.
- [81] R. Rajeswari and R. Jothilakshmi, “Modeling and Simulation of Plasmonic Nanoparticles Using Finite-Difference Time-Domain Method: A Review,” *Materials Science Forum*, vol. 781, pp. 33–44, 2014, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.781.33.
- [82] A. Taflove and S. C. Hagness, “Finite-Difference Time-Domain Solution of Maxwell’s Equations,” *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, pp. 1–33, May 2016, doi: 10.1002/047134608X.W8303.
- [83] P. T. Bowen and D. R. Smith, “Coupled-mode theory for film-coupled plasmonic nanocubes,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 90, no. 19, p. 195402, Nov. 2014, doi: 10.1103/PHYSREVB.90.195402/FIGURES/9/MEDIUM.
- [84] M. I. Haftel, C. Schlockermann, and G. Blumberg, “Enhanced transmission with coaxial nanoapertures: Role of cylindrical surface plasmons,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 74, no. 23, 2006, doi: 10.1103/PHYSREVB.74.235405.
- [85] B. S. Dennis, V. Aksyuk, M. I. Haftel, S. T. Koev, and G. Blumberg, “Enhanced coupling between light and surface plasmons by nano-structured Fabry–Pérot resonator,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, p. 066102, Sep. 2011, doi: 10.1063/1.3638127.
- [86] J. B. Cole, “Generalized nonstandard finite differences and physical applications,” *Computers in Physics*, vol. 12, no. 1, p. 82, Aug. 1998, doi: 10.1063/1.168639.
- [87] K. S. Yee, “Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving

- Maxwell's Equations in Isotropic Media," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966, doi: 10.1109/TAP.1966.1138693.
- [88] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Physical Review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, Dec. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [89] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, "Optical Properties of Aluminum," *Physical Review*, vol. 132, no. 5, p. 1918, Dec. 1963, doi: 10.1103/PhysRev.132.1918.
- [90] O. A. Yeshchenko, A. V Tomchuk, V. V Kozachenko, R. J. Knize, M. Haftel, and A. O. Pinchuk, "Angle and polarization dependent coupling of surface plasmon and gap modes in plasmonic gap metasurfaces," *Optical Materials*, vol. 132, no. August, p. 112884, 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112884.
- [91] D. Egorov, B. S. Dennis, G. Blumberg, and M. I. Haftel, "Two-dimensional control of surface plasmons and directional beaming from arrays of subwavelength apertures," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 2–5, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.033404.
- [92] R. D. Rakić, "Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum," *Applied Optics*, vol. 34(22), pp. 4755–67, 1995, doi: 10.1364/AO.34.004755.
- [93] O. A. Yeshchenko, V. V. Kozachenko, A. V. Tomchuk, M. Haftel, R. J. Knize, and A. O. Pinchuk, "Plasmonic Metasurfaces with Tunable Gap and Collective Surface Plasmon Resonance Modes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 20, pp. 13057–13062, May 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02515.
- [94] O. A. Yeshchenko *et al.*, "Gold nanoparticle plasmon resonance in near-field coupled Au NPs layer/Al film nanostructure: Dependence on metal film thickness," *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 29, pp. 1–7, May 2018, doi: 10.1016/J.PHOTONICS.2017.12.005.
- [95] B. G. Ershov, "Aqueous solutions of colloidal nickel: Radiation-chemical

- preparation, absorption spectra, and properties,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 49, no. 10, pp. 1715–1721, 2000, doi: 10.1007/BF02496340.
- [96] T. Isobe, S. Y. Park, R. A. Weeks, and R. A. Zuhr, “The optical and magnetic properties of Ni⁺-implanted silica,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 189, no. 1–2, pp. 173–180, Aug. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00230-8.
- [97] H. Amekura *et al.*, “Dual surface plasmon resonances in Zn nanoparticles in SiO₂: an experimental study based on optical absorption and thermal stability,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 39, p. 395707, Sep. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/39/395707.
- [98] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd,” *Physical Review B*, vol. 9, no. 12, p. 5056, Jun. 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.9.5056.
- [99] O. A. Yeshchenko, V. V. Kozachenko, Y. F. Liakhov, A. V. Tomchuk, M. Haftel, and A. O. Pinchuk, “Surface plasmon resonance in electrodynamically coupled Au NPs monolayer/dielectric spacer/Al film nanostructure: Tuning by variation of spacer thickness,” *Materials Research Express*, vol. 4, no. 10, pp. 1–9, Oct. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa8c3a.
- [100] O. A. Yeshchenko, V. V. Kozachenko, and A. V. Tomchuk, “Surface plasmon resonance in ‘monolayer of Ni nanoparticles/dielectric spacer/Au (Ni) film’ nanostructure: Tuning by variation of spacer thickness,” *Ukrainian Journal of Physics*, vol. 63, no. 5, pp. 386–395, Jul. 2018, doi: 10.15407/ujpe63.5.386.
- [101] A. Qin and B. Z. Tang, “Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications,” *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications*, vol. 1–2, pp. 1–699, Sep. 2013, doi: 10.1002/9781118735183.
- [102] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 11, pp. 5361–5388, Oct. 2011, doi: 10.1039/C1CS15113D.
- [103] Chris Geddes, *Surface Plasmon Enhanced, Coupled and Controlled Fluorescence*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- [104] S. J. Ding *et al.*, “Plasmon-Modulated Excitation-Dependent Fluorescence

- from Activated CTAB Molecules Strongly Coupled to Gold Nanoparticles,” *Scientific Reports* 2017 7:1, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep43282.
- [105] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. Berlin ;;New York: Springer, 1995.
- [106] O. A. Yeshchenko, V. V. Kozachenko, N. I. Berezovska, and Y. F. Liakhov, “Photoluminescence of Fullerene C60 Thin Film in Plasmon-Coupled Monolayer of Au Nanoparticles – C60 Film – Al Film Nanostructure,” *Plasmonics*, vol. 13, no. 4, pp. 1325–1333, Aug. 2018, doi: 10.1007/S11468-017-0636-8.
- [107] X. F. Zhang, Q. Xi, and J. Zhao, “Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: Controlled formation and photosensitizing properties,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 32, pp. 6726–6733, Aug. 2010, doi: 10.1039/C0JM00695E.
- [108] O. A. Yeshchenko *et al.*, “Planar plasmonic nanocavity for efficient enhancement of photoluminescence of molecular emitters,” *Optical Materials*, vol. 94, no. May, pp. 348–355, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.06.015.
- [109] C. E. Crespo-Hernández and B. Kohler, “Influence of secondary structure on electronic energy relaxation in adenine homopolymers,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, p. 11182, 2004, doi: 10.1021/jp0496046.
- [110] Z. Shen, K. Zhu, and D. M. O’Carroll, “Aperiodic Porous Metasurface-Mediated Organic Semiconductor Fluorescence,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 4, pp. 1215–1227, Apr. 2018, doi: 10.1021/ACSPHOTONICS.7B00722/SUPPL_FILE/PH7B00722_SI_001.PDF.
- [111] O. A. Yeshchenko *et al.*, “Laser-Induced Periodic Ag Surface Structure with Au Nanorods Plasmonic Nanocavity Metasurface for Strong Enhancement of Adenosine Nucleotide Label-Free Photoluminescence Imaging,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 23, pp. 14030–14039, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01433.
- [112] O. A. Yeshchenko *et al.*, “Plasmonic Nanocavity Metasurface Based on Laser-

Structured Silver Surface and Silver Nanoprisms for the Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 11, pp. 7152–7161, Nov. 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b01673.

ДОДАТОК 1

Список опублікованих праць за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

(1) Yeshchenko, O. A.; Kozachenko, V. V.; Liakhov, Y. F.; **Tomchuk, A. V.**; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Surface Plasmon Resonance in Electrostatically Coupled Au NPs Monolayer/Dielectric Spacer/Al Film Nanostructure: Tuning by Variation of Spacer Thickness. *Materials Research Express* 2017, 4 (10), 1–9. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8c3a>. (Scimago: Q1)

(2) Yeshchenko, O. A.; Kozachenko, V. V.; **Tomchuk, A. V.** Surface Plasmon Resonance in “Monolayer of Ni Nanoparticles/Dielectric Spacer/Au (Ni) Film” Nanostructure: Tuning by Variation of Spacer Thickness. *Ukrainian Journal of Physics* 2018, 63 (5), 386–395. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.5.386>. (Scimago: Q3)

(3) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Naumenko, A. P.; Slominskii, Y. L.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Planar Plasmonic Nanocavity for Efficient Enhancement of Photoluminescence of Molecular Emitters. *Optical Materials* 2019, 94 (May), 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.015>. (Scimago: Q2)

(4) Yeshchenko, O. A.; Kozachenko, V. V.; **Tomchuk, A. V.**; Haftel, M.; Knize, R. J.; Pinchuk, A. O. Plasmonic Metasurfaces with Tunable Gap and Collective Surface Plasmon Resonance Modes. *Journal of Physical Chemistry C* 2019, 123 (20), 13057–13062. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02515>. (Scimago: Q1)

(5) Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Y.; **Tomchuk, A. V.**; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Teselko, P. O.; Golovynskiy, S.; Xue, B.; Qu, J. Plasmonic Nanocavity Metasurface Based on Laser-Structured Silver Surface and Silver Nanoprisms for the Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence.

ACS Applied Nano Materials 2019, 2 (11), 7152–7161.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01673>. (Scimago: Q1)

(6) Yeshchenko, O. A.; Golovynskyi, S.; Kudrya, V. Y.; **Tomchuk, A. V.**; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Teselko, P. O.; Zhou, T.; Xue, B.; Golovynska, I.; Lin, D.; Qu, J. Laser-Induced Periodic Ag Surface Structure with Au Nanorods Plasmonic Nanocavity Metasurface for Strong Enhancement of Adenosine Nucleotide Label-Free Photoluminescence Imaging. ACS Omega 2020, 5 (23), 14030–14039. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01433>. (Scimago: Q1)

(7) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Angle and Polarization Dependent Coupling of Surface Plasmon and Gap Modes in Plasmonic Gap Metasurfaces. Optical Materials 2022, 132 (August), 112884. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112884>. (Scimago: Q2)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

(1) **Tomchuk, A.V.**; Yeshchenko, O.A. Influence of dielectric film thickness on the surface plasmon resonance in the system of Au NPs monolayer/dielectric spacer/ Al film. Abstract book of the International Summer School "Nanotechnology: from fundamental reserarch to innovations", August 19-26, 2017, Migove, Ukraine, p.57.

(2) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.** Influence of dielectric film thickness on the surface plasmon resonance in the system Au NPs monolayer – dielectric spacer – Al film. Abstract book of the XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar, September 20-25, 2017, Kyiv, Ukraine, p.154.

(3) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Naumenko, A. P.; Slominskii, Yu. L.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Enhancement of photoluminescence and extinction of light in gold nanoparticles/shellac-dye/gold film planar plasmonic cavity. Abstract book of the XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar, August 25-30, 2019, Odesa, Ukraine, p.167.

(4) Yeshchenko, O. A.; **Tomchuk, A. V.**; Kozachenko, V. V.; Naumenko, A. P.; Slominskii, Yu. L.; Knize, R. J.; Haftel, M.; Pinchuk, A. O. Enhancement of photoluminescence and extinction of light in Au nanoparticles/shellac-dye/Au film planar plasmonic cavity. Abstract book of the 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019, August 27 – 30, 2019, Lviv, Ukraine, p.531.

(5) **Tomchuk, A. V.**; Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Yu.; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Teselko, P. O.; Golovinskyi, S.; Xue, B.; Qu, J. Plasmonic nanocavity metasurface based on laser-structured silver surface and silver nanoprisms for the enhancement of adenosine nucleotide photoluminescence. Abstract book of the XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" ICEPOM-12. June 1–5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, p.157.

(6) Yeshchenko, O. A.; Golovinskyi S.L; Kudrya, V. Yu.; **Tomchuk, A. V.**; Dmitruk, I. M.; Berezovska, N. I.; Xue, B.; Golovinska Iu.; Lin, D. Laser-induced periodic Ag surface structure with Au nanorods plasmonic nanocavity metasurface for strong enhancement of adenosine nucleotide label-free photoluminescence imaging. Abstract book of the 9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2021, August 25 - 27, 2021, Lviv, Ukraine, p.406.

(7) Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Yu.; **Tomchuk, A. V.**; Berezovska, N. I.; Dmitruk, I. M.; Teselko, P. O.; Golovinskyi S.L. Plasmonic Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence by Laser Induced Periodic Silver Metasurface with Silver Nanoprisms. Abstract book of the XXVth Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". September 21-24, 2021, Kyiv, Ukraine, p.161.

(8) Yeshchenko, O. A.; Kudrya, V. Yu.; **Tomchuk, A. V.**; Berezovska, N. I.; Dmitruk, I. M.; Teselko, P. O.; Golovinskyi S.L. Enhancement of Adenosine Nucleotide Photoluminescence by Plasmonic Cavity Metasurface based on Laser-

structured Silver Surface and Silver Nanoprisms. Abstract book of the 7th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects», October 4-8, 2021, Kharkiv, Ukraine, p.96.

(9) Berezovska, N.I.; Dmitruk, I.M.; Yeshchenko, O.A.; Kudrya, V. Yu.; Stanovyi, O.P.; **Tomchuk, A.V.**, Hrabovskyi, Yu. Ye.; Golovynskyi, S.L.; Xue, B.; Qu, J.; Dmytruk, A.M. Plasmonic nanocavity metasurfaces based on femtosecond laser-structured patterns perspective for the enhanced optical response of organic and biological molecules. Abstract book of the International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022). 25–27 August, 2022, Lviv, Ukraine, p.433.

Документ підписано у сервісі Вчасно (продовження)
Дисертація - Томчук .pdf

Документ відправлено: 16:25 04.11.2022

Власник документу

Електронний підпис

16:25 04.11.2022

Ідентифікаційний код: 3506200640

ТОМЧУК АНАСТАСІЯ ВІКТОРІВНА

Власник ключа: ТОМЧУК АНАСТАСІЯ ВІКТОРІВНА

Час перевірки КЕП/ЕЦП: 16:25 04.11.2022

Статус перевірки сертифікату: Сертифікат діє

Серійний номер: 248197DDFAB977E504000000B002DD00419DB703

Тип підпису: удосконалений