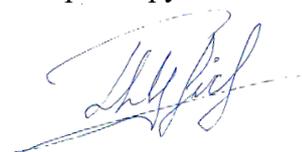


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО»
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи



ТОМИЛИН СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

МУЛЬТИРЕЗОНАНСНЫЕ МАГНИТОПЛАЗМОННЫЕ КОМПОЗИТЫ И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Бержанский Владимир Наумович

Симферополь

2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Методы получения плазмонных покрытий и наноструктур	15
1.2 Плазмонные колебания и плазмонный резонанс	23
1.3 Локализованные плазмонные состояния	26
1.4 Поверхностные плазмонные состояния	34
1.5 Таммовские плазмонные состояния	45
1.6 Плазмонное усиление магнитооптических эффектов	48
1.7 Сенсорное применение плазмонного резонанса	50
Краткие выводы.	54
Глава 2 ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА	55
2.1 Синтез плазмонных покрытий и функциональных слоёв	55
2.1.1 Вакуумное напыление	55
2.1.2 Контроль толщины	57
2.2 Синтез градиентных покрытий и слоёв	61
2.2.1 Метод «тонкой заслонки»	61
2.2.2 Неоднородное напыление	64
2.2.3 Неоднородное травление	69
2.3 Синтез плазмонных наночастиц и композитов	71
2.3.1 Принцип «снизу-вверх»	71
2.3.2 Принцип «сверху-вниз»	72
2.4 Исследование морфологии. Методы микроскопии	73
2.5 Исследование оптических, магнитооптических и плазмонных свойств	74
2.5.1 Спектрофотометрия	74
2.5.2 Магнитополяриметрия	75
2.5.3 Эллипсометрия и угловая рефлектометрия	77
2.5.4 Спектроскопия тлеющего разряда	79
2.6 Моделирование структур и процессов	80
2.6.1 Моделирование поверхностных плазмонов	80
2.6.2 Моделирование локализованных плазмонов	81

2.6.3 Моделирование диффузионных процессов	85
Краткие выводы.	87
Глава 3 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ПОКРЫТИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЁВ	89
3.1 Структурные особенности при напылении	89
3.2 Структурные особенности при грануляции	95
3.3 Структурные особенности при травлении	102
3.4 Структура интерфейса	105
Краткие выводы.	110
Глава 4 КОМПОЗИТЫ И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ	112
4.1 Плазмонные наночастицы и композиты на их основе	112
4.2 Многорезонансные структуры с локализованными плазмонами	119
4.3 Магнитоплазмонные эффекты на локализованных плазмонах	129
4.4 Сенсорные приложения локализованного плазмонного резонанса	137
Краткие выводы.	146
Глава 5 ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ	148
5.1 Особенности поверхностного плазмонного резонанса в наноплёнках	148
5.2 Многорезонансные структуры с поверхностными плазмонами	152
5.3 Магнитоплазмонные эффекты на поверхностных плазмонах	160
5.4 Сенсорные приложения поверхностного плазмонного резонанса	163
5.5 Элементы плазмонной логики	175
Краткие выводы.	180
Глава 6 ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ТАММОВСКИМИ ПЛАЗМОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ	182
6.1 Особенности Таммовского плазмонного резонанса	182
6.2 Многорезонансные структуры с Таммовскими плазмонами	187
6.3 Магнитоплазмонные эффекты на Таммовских плазмонах	196
6.4 Сенсорные приложения Таммовского плазмонного резонанса	207
Краткие выводы.	208
Глава 7 МАГНИТОПЛАЗМОННЫЕ ЭФФЕКТЫ	210
7.1 Плазмонное усиление эффекта Фарадея	210
7.2 Асимметричное магнитооптическое вращение	223
7.3 Гибридизация резонансных мод	229

Краткие выводы.	233
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	235
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	238
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	251
БЛАГОДАРНОСТИ	260

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АМОВ – асимметрия магнитооптического вращения
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВУП-15 – вакуумный универсальный пост, модель 2015 года
- ВЧ – высокочастотный
- ЕПП (англ. RIU) – единица показателя преломления
- ИЛО – импульсное лазерное осаждение (англ. LPD – laser pulse deposition)
- КФК-3 – спектрофотометр (номер модели)
- ЛПР (англ. LPR, LSP) – локализованный плазмонный резонанс
- ЛЭФ-3М-1 – лазерный эллисометр фотометр, третья модель, модернизированная
- МБС-200 – оптический металлографический микроскоп
- МВУ ТМ Плазма 06 – малогабаритная вакуумная установка для ионного травления
- МИИ-4 – микро-интерференционный измеритель толщины, четвёртая модель
- МНЧ – металлическая наночастица
- МО – магнитооптический
- МОПГ – магнитооптическая петля гистерезиса
- МФК – магнитофотонный кристалл
- НИЦ – научно-исследовательский центр
- ОЛН – ось лёгкого намагничивания
- ОТН – ось трудного намагничивания
- ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия
- ПВО – полное внутреннее отражение (англ. TIR – total internal reflection)
- ППР (англ. SPP) – поверхностный плазмон-поляритонный резонанс
- ППРМ – микроскопия на поверхностном плазмонном резонансе
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- ТАГ – термоактивированная грануляция
- ТПР (англ. TPR) – Таммовский плазмонный резонанс
- УНТ – углеродная нанотрубка
- УРМ-3279014 – установка резистивного и магнетронного напыления, модель 3279014
- ФЗЗ (англ. PBG) – фотонная запрещённая зона
- ФП (англ. FP) – резонанс Фабри-Перо

ЭЛИ – электронно-лучевое испарение (англ. EBS – electronic beam sputtering)

ЭЛИМ ТМ-5 – установка электронно-лучевого и магнетронного напыления

ЭПФГ – эпитаксиальная плёнка феррит-граната

ЭФ – эффект Фарадея

BiIG (BIG) – висмут-замещённый феррит-гранат

FDTD – метод конечных разностей во временной области

GGG – галлий-гадолиниевый гранат (англ. Gallium-Gadolinium Garnet)

M1–M3 – магнитооптические материалы со структурой феррит-граната.

PVD – физическое осаждение из паровой фазы (англ. Physical Vapor Deposition)

ТМОКЕ – экваториальный эффект Керра

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена фундаментальным и прикладным исследованиям в рамках общего направления мультрезонансной плазмоники и магнитоплазмоники, а в частности, особенностям возбуждения резонансных состояний разного порядка и типа. В работе представлены результаты синтеза и исследования мультрезонансных плазмонных нанокомпозитов и гетероструктур. Предложены, изготовлены и исследованы структуры, в которых помимо оптических резонансных состояний также реализуются локализованные, поверхностные и Таммовские плазмонные колебания. Исследована возможность совмещения и гибридизации резонансных мод различных типов и одного типа разных порядков. Также исследованы особенности резонансного усиления магнитооптических эффектов различными модами в мультрезонансных композитах и гетероструктурах. Рассмотрены и исследованы особенности применения мультрезонансных плазмонных композитов и гетероструктур в качестве сенсоров разного типа. Приведено математическое обоснование и интерпретация основных магнитоплазмонных эффектов наблюдаемых экспериментально. Таким образом, результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие научного направления плазмоники и магнитоплазмоники в части создания и исследования мультрезонансных плазмонных композитов и гетероструктур.

Актуальность работы.

Плазмоника в последнее время приобретает всё более широкое распространение не только как альтернатива классической полупроводниковой электронике, но и как самостоятельное научно-инженерное направление со своим специфическим кругом направлений, задач и приложений, таких как обработка сигналов на оптических частотах, спектроскопия поверхностей, датчики физических величин, и др. Так плазмонные нанокомпозиты и наноструктуры, содержащие металлические плёнки и наночастицы широко применяются в фотонных и магнитофотонных устройствах для ближнепольного усиления оптических эффектов (фильтры, нелинейные фазовые дисперсионные среды, метаматериалы и т.д.) и магнитооптических эффектов (Фарадея, Керра, Коттона-Мутона), при конструировании плазмонных сенсоров и биосенсоров.

Уникальные функциональные возможности имеют фотонные кристаллы с плазмонными свойствами. Среди таких структур выделяют Таммовские структуры, которые позволяют усилить амплитуду электромагнитной волны в активном слое,

размещённом на границе фотонного кристалла и металла и возбудить плазмон-поляритоны распространяющиеся на дальнейшее расстояние.

Принципиально новые возможности могут иметь мультирезонансные (многомодовые) системы, в том числе многослойные структуры, в которых возможно возбуждение различных типов резонансов, перекрытие которых приводит к появлению новых связанных и гибридных мод плазмонных колебаний. Гибридизация двух и более разных резонансных состояний предполагает образование смешанного состояния, обладающего как одновременно характеристиками, присущими каждому из состояний в отдельности, так и новыми уникальными характеристиками. Подобные многорезонансные структуры позволят существенно расширить спектр применения поверхностного, локализованного и таммовского плазмонного резонансов. В частности, повысить чувствительность и стабильность сенсорных систем на их основе за счёт применения дифференциальных измерений при сравнении различных мод.

Очевидно, что новые смешанные и гибридные резонансные состояния способны порождать новые эффекты в фотонике и магнитоплазмонике. Исследование подобных эффектов позволит как расширить фундаментальные знания в области мультирезонансной магнитоплазмоники и сенсорики, так и увеличить возможный спектр практического применения таких мультирезонансных композитов и гетероструктур.

В связи с этим очевидно, что поиск и синтез новых современных мультирезонансных функциональных наноматериалов, композитов и структур, а также глубокое исследование их физических свойств является приоритетной научно-технической задачей в области плазмоники. Поэтому **основным научным направлением в настоящей работе является развитие направления мультирезонансной плазмоники, включающее комплексное исследование различных мультирезонансных плазмонных и магнитоплазмонных нанокompозитов и гетероструктур**, в которых реализуются все основные типы плазмонных резонансных мод (локализованные, поверхностные и Таммовские). В работе исследованы эффекты гибридизации различных резонансных мод, а также обнаружены и исследованы новые магнитооптические эффекты и приведено их математическое обоснование.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа соответствует основным направлениям научной деятельности кафедры экспериментальной физики и Научно-исследовательского центра функциональных материалов и нанотехнологий Физико-технического института ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского» (КФУ им. В.И. Вернадского) и выполнена в рамках следующих тем:

1. Внутренний грант КФУ им. В.И. Вернадского №ВГ22/2018, «Синтез и исследование перспективных наноматериалов и нанокомпозитов на их основе»;
2. Грант РФФИ № 19-72-20154 «Поверхностные и объёмные плазмон-поляритоны в металл-диэлектрических наноразмерных элементах и структурах»;
3. Мегагранта МОН РФ № 075-15-2019-1934 «Нанофотоника феррит-гранатовых плёнок и структур для нового поколения квантовых устройств».

Цель диссертационной работы состояла в развитии физических принципов направления мультрезонансной плазмоники и магнитоплазмоники на базе нанокомпозитов и гетероструктур, в которых помимо оптических резонансных состояний, реализуются также локализованные, поверхностные и Таммовские плазмонные моды, а также в систематическом исследовании происходящих в таких структурах процессов и анализе наблюдаемых эффектов.

Для достижения поставленной цели, решались следующие **задачи**:

1. Исследовать структурные особенности функциональных слоёв, тонких плёнок и массивов наночастиц, входящих в состав мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных нанокомпозитов и гетероструктур. Проанализировать особенности формирования наноструктурированных и пространственно-неоднородных слоёв, а также исследовать свойства межслойных интерфейсов.
2. Исследовать физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных нанокомпозитов и гетероструктур, в которых реализуются локализованные плазмонные состояния. Исследовать влияние индивидуальных, связанных и гибридных мод локализованного плазмонного резонанса на усиление магнитооптических эффектов. Исследовать сенсорное применение нанокомпозитов и гетероструктур с локализованными плазмонами.
3. Исследовать физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных гетероструктур, в которых реализуются поверхностные плазмонные состояния. Исследовать влияние поверхностного плазмонного резонанса на усиление магнитооптических эффектов. Исследовать сенсорное применение мультрезонансных гетероструктур с поверхностными плазмонами.
4. Исследовать физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных гетероструктур, в которых реализуются Таммовские плазмонные состояния. Исследовать влияние оптических, Таммовских и гибридных мод на усиление магнитооптических эффектов. Исследовать сенсорное применение мультрезонансных гетероструктур с Таммовскими плазмонами.

5. Исследовать физические механизмы влияния плазмонных резонансных мод на усиление магнитооптических эффектов, исследовать явления асимметричного магнитооптического вращения и гибридизации резонансных мод, а также построить соответствующие математические модели.

Объект исследования – мультрезонансные плазмонные и магнитоплазмонные наноконпозиты и гетероструктуры.

Предмет исследования – физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных наноконпозитов и гетероструктур, а также происходящие в них процессы и эффекты.

Методы исследования – комплекс математических и физических методов, который включает: математическое моделирование объектов исследования и их свойств; оригинальные экспериментальные методы и методики синтеза пространственно-неоднородных функциональных слоёв, плёнок и массивов наночастиц; а также исследование их физических свойств методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, спектрофотометрии, магнитополяриметрии и эллипсометрии.

Научная новизна полученных результатов.

1. **Впервые** выполнен термодинамический анализ прямого (при конденсации) и обратного (при грануляции) перколяционных переходов в тонких плазмонных слоях как фазового перехода второго рода, а также построена модель и выполнен анализ вклада ионно-стимулированной диффузии в распределение химических элементов в области межслойных интерфейсов.

2. **Впервые** исследована возможность и продемонстрировано одновременное возбуждение различных мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе мод связанных колебаний, в магнитоплазмонных наноконпозитах, исследовано влияние мод высших порядков, а также связанных мод на усиление магнитооптического эффекта Фарадея, получено рекордное усиление фарадеевского вращения в 21 раз.

3. **Впервые** обнаружен и исследован эффект вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса в окрестности мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе моды связанных колебаний, в магнитоплазмонных наноконпозитах. Предложена феноменологическая модель интерпретации эффекта вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса на основании эффекта Коттона-Мутона.

4. **Впервые** исследованы мультрезонансные структуры, в которых одновременно реализуются несколько мод поверхностного плазмонного резонанса, предложена и исследована гетероструктура, в которой возможно возбуждение

поверхностного плазмонного резонанса как по механизму Кретчманна, так и по механизму Отто на противоположных поверхностях плазмонного слоя. Исследованы особенности использования данной структуры в качестве плазмонного сенсора.

5. **Впервые** исследованы физические принципы возбуждения и взаимодействия различных резонансных мод в мультрезонансных гетроструктурах на основе многослойных магнитофотонных кристаллов с плазмонным покрытием в которых реализуются Таммовские плазмонные состояния, предложена и изготовлена пространственно-неоднородная плазмонная гетроструктура, в которой Таммовская резонансная мода гибридизируется с тремя микрорезонаторными модами Фабри-Перро. Предложена модель гибридизации мод Фабри-Перро и Таммовского плазмонного резонанса за счёт формирования связанного состояния, обусловленного формированием стоячих волн при синфазных и противофазных колебаниях.

6. При анализе тензора эффективной диэлектрической проницаемости магнитоплазмонного композита **впервые** обнаружено, что помимо усиления эффекта Фарадея на резонансных длинах волн локализованного плазмонного резонанса, имеет место также ослабление магнитооптического вращения в области коротких, относительно резонанса, длин волн, при этом аргумент комплексного индекса гирации описывает спектральное поведение знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса.

Научная и практическая значимость работы.

В диссертационной работе приведены обобщённые результаты по моделированию, разработке, изготовлению и исследованию мультрезонансных плазмонных нанокompозитов и гетроструктур, в которых реализуются различные фотонные, локализованные, поверхностные и Таммовские плазмонные состояния. Выявлены фундаментальные закономерности возбуждения, взаимодействия и гибридизации различных фотонных и плазмонных мод, а также влияния различных резонансных мод, в том числе гибридизированных, на усиление магнитооптических эффектов. Продемонстрирована возможность использования мультрезонансных плазмонных нанокompозитов и гетроструктур в качестве сенсоров. Основываясь на полученных данных, можно проектировать и изготавливать мультрезонансные плазмонные нанокompозиты и гетроструктуры с заранее заданными характеристиками.

Научные результаты диссертационной работы, можно рекомендовать для использования в научных учреждениях РАН и МОН РФ, в лабораториях и на предприятиях, которые занимаются созданием и исследованием свойств плазмонных материалов, композитов и гетроструктур, разработкой фотонных устройств, в частности,

в подразделениях Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, в Севастопольском государственном университете, Южном федеральном университете, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте физики металлов имени М.Н. Михеева, Институте физики им. Л.В. Киренского, Санкт-Петербургском национальном исследовательском Академическом университете имени Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербургском физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, на АО «Завод «Фиолент», АО «Пневматика», ООО «Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий» и т.д.. Описанные в работе методические подходы и экспериментальные методы и методики используются при изучении спецкурсов: физика твёрдого тела, нанотехнологии, прикладная магнитооптика и фотоника, прикладные аспекты физики функциональных материалов, современные направления материаловедения и др.

По результатам исследований соискатель удостоен премии им. Н.В. Багрова (КФУ им. В.И. Вернадского) за проект «Синтез и исследование наноматериалов и нанокompозитов».

Положения, выносимые на защиту:

1. При конденсации плазмонных плёнок из паровой фазы (перколяция) и при самоорганизации плазмонных наночастиц в результате термической грануляции плёнок (деперколяция) вторая производная от полного термодинамического потенциала претерпевает разрыв, при этом энергия активации барьерной проводимости и дипольный момент на межчастичных барьерах могут выступать в качестве параметра порядка.

2. При ионной бомбардировке тонких плёнок и многослойных структур на межслойном интерфейсе возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, приводящая к проникновению элементов бомбардируемого слоя в нижележащую область структуры и, как следствие, к асимметричному размытию границы интерфейса.

3. В мультрезонансных магнитоплазмонных нанокompозитах помимо собственных локализованных плазмонных мод разного порядка возможно также возникновение мод связанных плазмонных колебаний. Наличие мод связанных плазмонных колебаний, как и собственных локализованных мод, приводит к усилению магнитооптических эффектов.

4. В магнитоплазмонных нанокompозитах в окрестности мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе мод связанных колебаний, наблюдается асимметричное магнитооптическое вращение, которое проявляется как вертикальный сдвиг магнитооптической петли гистерезиса, спектральное изменение такого сдвига определяется резонансной линией локализованной плазмонной моды.

5. Возможно совмещение в одной гетероструктуре двух мод поверхностного плазмонного резонанса, возбуждаемых в одном плазмонном слое на противоположных его поверхностях по схемам Отто и Кретчманна. При сенсорном применении такой гетероструктуры резонанс по Кретчманну является сенсорным (реагирует на изменение окружающей среды), а резонанс по Отто является опорным (практически не реагирует на изменение окружающей среды).

6. В магнитофотонных кристаллах с плазмонным покрытием при спектральном сближении плазмонной Таммовской и оптической микрорезонаторной мод происходит их гибридизация, которая проявляется в аномальном усилении оптического пропускания и «расталкивании» (отсутствии спектрального совмещения) резонансных пиков, что свидетельствует об образовании связанной колебательной системы с двумя собственными модами. Все резонансные моды, в том числе гибридизованные моды, в магнитоплазмонных Таммовских структурах приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея. Эффективность усиления фарадеевского вращения в значительной мере зависит от удалённости области пространственной локализации резонансной моды относительно магнитооптического слоя.

7. Усиление магнитооптического эффекта Фарадея за счёт мод локализованного плазмонного резонанса обусловлено воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом и описывается спектральной зависимостью модуля комплексного индекса гирации в недиагональных членах эффективного тензора диэлектрической проницаемости, при этом, помимо усиления эффекта Фарадея на резонансных длинах волн локализованного плазмонного резонанса, наблюдается также его ослабление в области коротких, относительно резонансных, длин волн. Аргумент комплексного индекса гирации описывает спектральную зависимость знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса.

Достоверность научных положений и выводов, представленных в диссертационной работе, подтверждается воспроизводимостью полученных результатов, использованием современного оборудования и методик для исследований, согласованием с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты исследований, полученные и описанные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях:

1. XXIV, XXV, XXVI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» ВИП-2019, ВИП-2021, ВИП-2023 (Москва, РФ, 2019, 2021, 2023);
2. IV, V научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, РФ, 2018, 2019);
3. VI, VII, VIII школа-конференция с международным участием «Saint-Petersburg OPEN» (Санкт-Петербург, РФ, 2019, 2020, 2021);
4. XVII, XVIII, XIX Международная конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» (Алушта, РФ, 2018, 2020, 2022);
5. Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ – 25» (Севастополь, РФ, 2019);
6. Международная конференция «Функциональные материалы» ICFM-2021, ICFM-2023 (Алушта, РФ, 2021, 2023).

Личный вклад автора является лидирующим в рамках развиваемого направления мультirezонансной плазмоники и заключается в формировании концепции и постановке задач исследований, руководстве процессами синтеза и исследования всех без исключения мультirezонансных плазмонных нанокompозитов и подавляющего большинства многослойных гетероструктур. Соискатель лично предложил все представленные в работе математические модели и руководил их анализом и интерпретацией полученных результатов. Соискатель лично принимал участие в синтезе плазмонных и функциональных слоёв, проведении лабораторных исследований структурных, морфологических, оптических и магнитооптических свойств мультirezонансных плазмонных нанокompозитов и гетероструктур.

Публикации.

По материалам диссертационной работы опубликовано 57 научных трудов, из которых: 1 монография, 20 статей в рецензируемых научных журналах, 6 патентов, 1 ноу-хау и 29 тезисов докладов в сборниках научных конференций. Полный список публикаций приведен в конце работы.

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из вступления, литературного обзора по теме исследования (Глава 1), описания экспериментальных методов и методик (Глава 2), пяти оригинальных глав, которые посвящены основным результатам работы, выводов и списка использованных источников, который включает 161 библиографическую ссылку. Диссертация изложена на 260 страницах текста, содержит 139 рисунков и 2 таблицы.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы получения плазмонных покрытий и наноструктур

Плазмонные покрытия и наноструктуры как правило представляют собой тонкие плёнки, либо ансамбли наночастиц (самоорганизующихся или упорядоченных) из, так называемых, «плазмонных» металлов (Al, Cu, Ag, Au, Pt) и их сплавов, осаждённых на диэлектрический носитель-подложку [1, 2]. Помимо плазмонных покрытий важным элементом композитов и гетероструктур являются также функциональные слои различных прозрачных диэлектриков, магнитооптических материалов, материалов с фазовыми переходами и т.д.

Существуют разные физико-химические и механические способы синтеза плазмонных покрытий и функциональных слоёв. Среди них наиболее универсальными, позволяющими получать покрытия высокой чистоты и структурного совершенства, являются методы вакуумного напыления [3–8].

Методы вакуумного напыления или как их часто называют PVD (от англ. Physical vapor deposition – физическое осаждение из паровой фазы), предполагают конденсацию материала на подложке из паровой фазы, в результате чего образуется плёнка (слой конденсата). Таким образом, весь процесс вакуумного напыления можно разделить на несколько последовательных стадий: генерация потока парообразного вещества, пролёт вещества в вакууме или заданной среде и конденсация вещества на носителе-подложке. В зависимости от способа генерации паровой фазы различают несколько видов вакуумного напыления [4].

Наиболее простой способ генерации паровой фазы, это собственно термическое испарение вещества (в некоторых случаях применяется сублимация). При термическом испарении распыляемый материал «помещают» в нагреватель (испаритель) и расплавляют до температуры активного парообразования. Термин «помещают» здесь весьма условный, поскольку способ расположения испаряемой загрузки относительно испарителя определяется конструкцией самого испарителя. Как правило испарители делятся на тигельные и бестигельные, а по способу подвода энергии на резистивные и индукционные. Бестигельные испарители в основном изготавливаются из проволоки, фольги или их комбинации [4].

На рис. 1.1 показаны конструкции основных типов термических испарителей. В проволочных испарителях (рис. 1.1а-в) испаряемый материал загружается в виде внешней навески. Испаритель типа «конусообразная спираль» (рис. 1.1г) является, как бы, переходным между проволочными испарителями с внешней навеской и испарителями типа лодочка (рис. 1.1д-ж) или тигель (рис. 1.1и-л) с внутренней загрузкой.

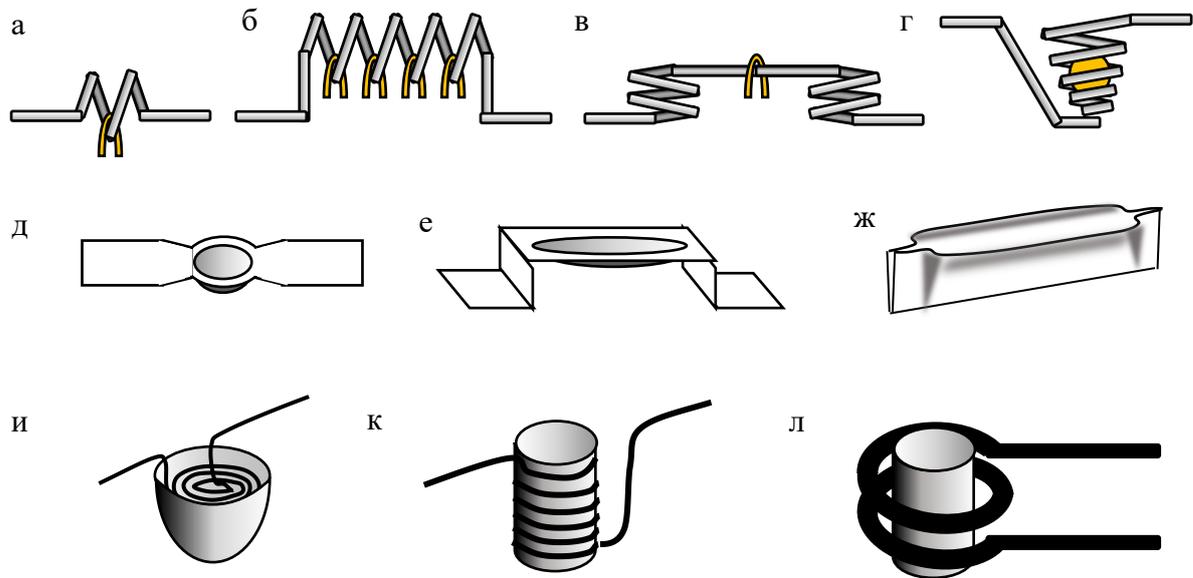


Рис. 1.1. Различные конструкции испарителей для термического напыления:
а – петля с навеской, б – спираль с навесками, в – испаритель с двумя буферными спиралями, г – конусообразная спираль, д – лодочка со сферическим углублением, е – лодочка с протяжённым углублением, ж – лодочка типа «каноз», и – тигель с внутренним нагревателем, к – тигель с внешним нагревателем, л – тигель в индукторе.

Материал испарителей и тиглей также должен иметь особые физико-химические свойства. В частности, он должен обладать максимально низким давлением насыщенного пара при рабочей температуре испарения. Для хорошей теплопередачи и формирования однородного потока материала испаряемого вещества должен смачивать поверхность испарителя. Вещество испарителя не должно образовывать химических соединений либо легкоплавких эвтектических сплавов с испаряемым веществом во избежание загрязнения конденсируемого покрытия. Подобным требования в большей мере соответствуют тугоплавкие материалы (вольфрам, молибден, тантал, графит). В качестве материала для тиглей чаще всего используют спечённые окислы (ThO_2 , BeO , ZrO_2 стабилизированный HfO или CaO , Al_2O_3 , MgO , стекловидный SiO_2 , TiO_2) [4].

Для получения плёнок распыляемое вещество помещают в испаритель, создают в системе вакуум, а потом постепенно начинают нагревать до рабочей температуры испарения, при которой начинается активный процесс генерации паровой фазы распыляемого вещества. Формирование тонкоплёночного покрытия происходит в результате конденсации паров материала на поверхности подложки (или нескольких подложек). Расстояние от подложки до испарителя подбирается в зависимости от необходимой скорости осаждения и конечной толщины покрытия. Общая схема метода термического напыления показана на рис. 1.2 [3].

Количество материала, как правило, рассчитывают таким образом, чтобы при полном испарении получить плёнку определённой толщины [3]. Подобная методика может использоваться для контроля толщины осаждаемых покрытий в качестве самостоятельного метода, либо в сочетании с иными методами контроля.

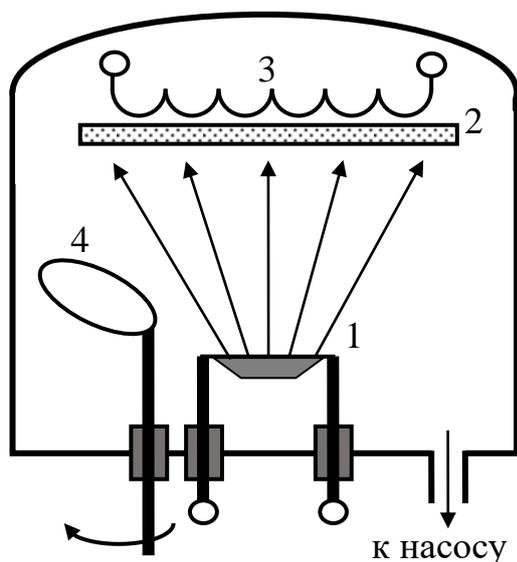


Рис. 1.2. Схематический рисунок вакуумной камеры для термического напыления плёнок:

1 – испаритель, 2 – столик с подложкой, 3 – нагрев столика, 4 – экран-заслонка.

Напыление многокомпонентных плёнок, как правило, осуществляют с применением нескольких независимых испарителей (например, метод молекулярно-пучковой эпитаксии, англ. МВЕ) [6]. Непосредственно метод термического испарения чаще всего используют для получения покрытий из однокомпонентных (одноэлементных) материалов, реже из простых химических соединений с прочной ковалентной связью. Это обусловлено сложностью обеспечения сохранения стехиометрии химической структуры и элементного состава для многокомпонентных веществ.

Отдельно следует выделить методы электронно-лучевого испарения (ЭЛИ, англ. EBS – electronic beam sputtering) и импульсного лазерного осаждения (ИЛО, англ. LPD – laser pulse deposition). В данных методах распыление материала, как следует из названия, происходит вследствие локального разогрева поверхности испаряемой загрузки (мишени) под действием пучка электронов высокой энергии или лазерных импульсов большой мощности, соответственно. Участок поверхности под воздействием электронного или фотонного луча локально разогревается и вещество переходит в паровую фазу, затем конденсируясь на подложку [7].

Группа ионно-плазменных и ионно-реактивных методов напыления плёнок основана на общем принципе генерации паровой фазы посредством распыления ионами аргона поверхности мишени. Мишень изготавливается из необходимого вещества, либо образующих компонентов (например, при напылении гранатов). Паровая фаза распылённого вещества состоит из частиц и кластеров, выбитых плазмой с поверхности мишени. Полученный таким образом поток частиц конденсируется на поверхность подложки в виде тонкой плёнки [7]. При ионно-реактивном распылении в состав плазмы помимо инертных входят ионы химически активных газов (азота, кислорода, ацетилена и т.д.). В результате химического взаимодействия активных газов с распыляемым веществом образуются новые соединения (продукт реакции), которые при конденсации формируют плёнку. Введение в реакционный объём активных газов применяется не только в ионно-плазменных методах, оно позволяет получать новые типы покрытий в виде химических соединений, которые нельзя получить с помощью непосредственно термического напыления [7].

Частным случаем ионно-плазменного распыления является магнетронное распыление (рис. 1.3) [8]. Магнетронная распылительная установка представляет собой, по сути, ячейку Пеннинга со скрещенными электрическим и магнитным полями, в которой поддерживается тлеющий плазменный разряд. Ионы инертного газа, сгенерированные в тлеющем разряде, бомбардируют поверхность мишени, состоящей из распыляемого материала, которая же является катодом. Выбитые при этом с поверхности мишени атомы, молекулы и кластеры составляют паровую фазу напыляемого вещества. В зависимости от: типа используемого электрического поля магнетронные распылительные установки бывают на постоянном токе и высокочастотного типа; конфигурации магнитного поля – на постоянных магнитах, на электромагнитах, сбалансированные и разбалансированные; конфигурации зоны распыления (эрозии) и формы мишени – кольцевые и протяжённые.

Ионно-плазменные и ионно-реактивные методы напыления обеспечивают высокую скорость напыления и хорошую адгезию (прилипание) плёнки к подложке, позволяют распылять практически все типы материалов (вплоть до некоторых видов органики), однако метод предполагает наличие плазмы и поэтому не может быть реализован в глубоком и сверхглубоком вакууме, что сказывается на структурных особенностях конденсата. Получаемые таким методом плёнки имеют худшую однородность и большую зернистость по сравнению с термическими методами.

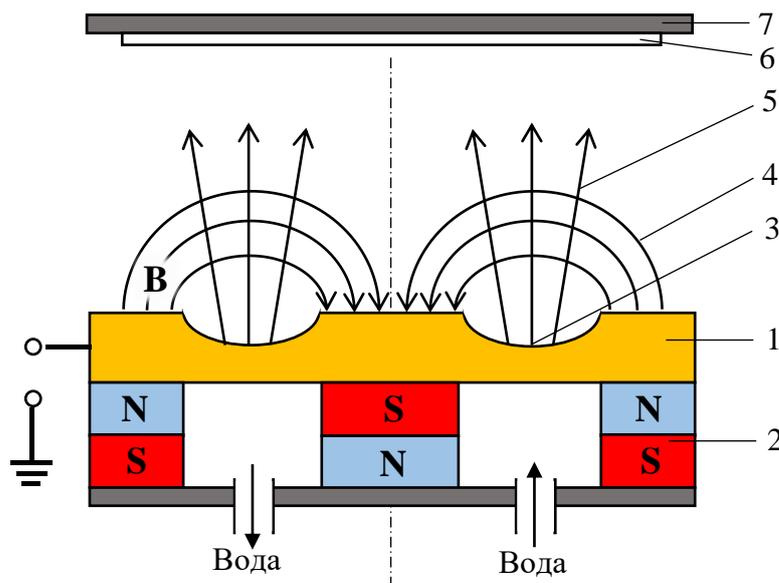


Рис. 1.3. Схема магнетронной системы распыления:

- 1 – мишень; 2 – магнитная система; 3 – зона распыления; 4 – магнитные силовые линии;
5 – поток распыляемого вещества; 6 – подложка; 7 – подложкодержатель.

Все методы получения наночастиц и наноструктур по принципу их формирования можно условно разделить на несколько типов. Первый тип называется «сверху-вниз» (англ. «top-down») и предполагает, что наночастицы получают посредством измельчения макроматериала. Наиболее эффективным методом измельчения макроматериала до наносостояния является метод ультразвукового и/или лазерного диспергирования [9, 10]. Подобное диспергирование осуществляется в водных или органических коллоидных растворах [11–16]. Возможны два варианта применения: для уменьшения размеров «крупных» nano и микрочастиц и для разделения сложных агломератов на отдельные частицы и кластеры (деагломерация).

Диспергирование и деагломерация, реализуемые при помощи ультразвуковой обработки, являются результатом эффекта ультразвуковой кавитации. Акустическая

кавитация приводит к преобразованию звуковых волн с низкой плотностью энергии в локализованные области с высокой плотностью энергии за счёт схлопывания кавитационных пузырьков [17].

При лазерном диспергировании в среде жидкого растворителя происходит абляция материала с последующим формированием коллоидной взвеси. На рис. 1.4 показаны изображения (просвечивающая электронная микроскопия ПЭМ и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения ПЭМВР, электронная дифракция) образцов наночастиц Cu приготовленных методом лазерного диспергирования в различных растворителях: этаноле, гликоле и ацетоне [15].

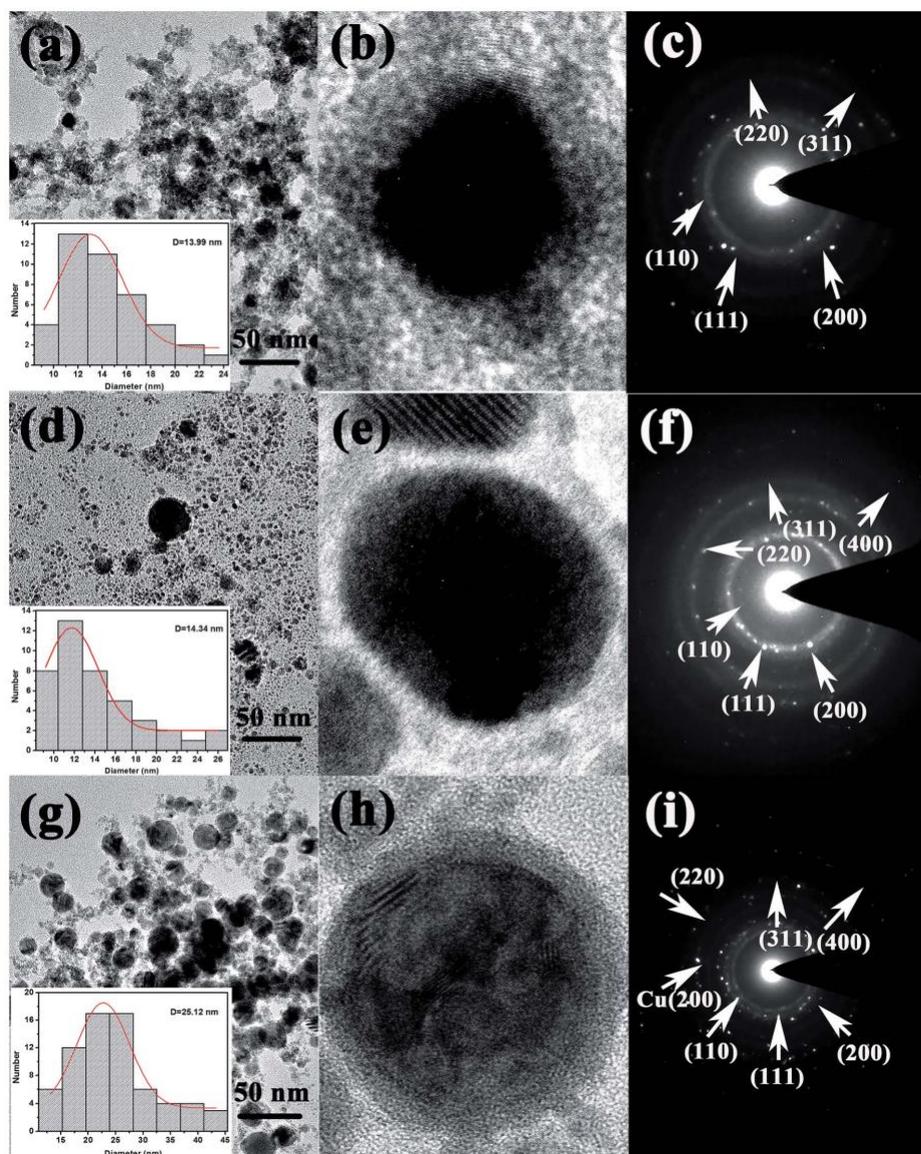


Рис. 1.4. Изображения (ПЭМ и ПЭМВР, электронная дифракция) образцов наночастиц Cu приготовленных методом лазерного диспергирования в этаноле (а–с), гликоле (d–f) и ацетоне (g–i) соответственно [15]. На вставках – распределение частиц по размерам.

На вставках к снимкам ПЭМ показано соответствующее распределение частиц по размерам, наиболее вероятный диаметр наночастиц D составил, соответственно, 14 нм, 14.3 нм и 25.1 нм (для сравнения, при диспергировании в воде $D = 37.3$ нм). Очевидно, что разница в размерах получаемых наночастиц обусловлена кинетическими (динамическая вязкость) и термодинамическими (теплопроводность) параметрами применяемого растворителя.

Наночастицы, получаемые методом диспергирования ультразвуком и лазерным излучением, отличаются высокой механической стабильностью и малым статистическим разбросом по размерам. Однако данные методы не позволяют формировать упорядоченные массивы металлических наночастиц (МНЧ).

Ещё одним методом синтеза наночастиц по принципу «сверху-вниз» является метод термической грануляции (или термический отжиг) сверхтонких плёнок. Режимы грануляции, такие как температура и время имеют определяющее влияние на параметры получаемых МНЧ. Формирование самоорганизующихся МНЧ происходит в результате коагуляции материала плёнки в островки под действием термоактивированной поверхностной диффузии [А3].

Подобное изменение структуры плёнки со сплошной на островковую, по сути, является обратным перколяционным переходом (деперколяцией). Деперколяция представляет собой структурный фазовый переход второго рода в результате самоорганизации из метастабильной фазы «сплошная плёнка» в стабильную фазу «ансамбль наночастиц», где в роли обратной связи выступает минимизация полной энергии системы. Данная самоорганизация реализуется в результате релаксации объёмных напряжений (англ. volume stress) в плёнке и напряжений поверхностных состояний: на поверхности плёнки (англ. surface stress) и на интерфейсе плёнки и подложки (англ. interface stress). Релаксация напряжения поверхности осуществляется за счёт механизма поверхностной самодиффузии, в результате чего атомы с поверхности плёнки переходят в объём островков (система стремится к минимуму энергии). Напряжение на интерфейсе релаксирует под действием объёмной самодиффузии, которая приводит к разрывам в плёнке и уменьшению площади интерфейса.

Таким образом, методы формирования наночастиц металлов по принципу «сверху-вниз» являются весьма эффективными и позволяют получать достаточно большое количество требуемого материала. Однако существует задачи, которые не позволяют использовать методы «сверху-вниз», например, синтез сверхмалых частиц, или частиц определённой формы и пространственного распределения, частиц с неоднородной

структурой (например, «ядро в оболочке», англ. «core-shell») и т.д. Для этих целей существуют другие методы и подходы.

Второй тип методов получения наночастиц и наноструктур называется «снизу-вверх» (англ. «bottom-up»), данный тип обобщает методы синтеза, в которых МНЧ собираются из отдельных структурных элементов (атомов, кластеров).

К таким методам, например, относится группа «золь-гель» методов. Суть данных методов состоит в получении МНЧ на основе перехода из гомогенного раствора в золь, а затем в гель. Золь (англ. sol от лат. solutio – раствор) представляет собой высокодисперсную коллоидную систему с жидкой (лиоозоль) или газообразной (аэрозоль) средой, в объёме которой распределена иная (дисперсная) фаза в виде частиц размером от 1 до 100 нм. Так в работах [18–20] описаны оптические свойства золь-гель покрытий с наночастицами Ag и Au, а в работе [21] описан синтез составных частиц Au-Ag и Au-Cu, в работе [22] описаны наночастицы оксидов большого количества металлов, полученных методом безводной золь-гель технологии.

Метод синтеза наночастиц по принципу «снизу-вверх» может быть реализован и при конденсации металла на подложке непосредственно при напылении. Известно, что на начальном этапе роста плёнки её структура всегда является островковой, что обусловлено поверхностной миграцией адсорбированных атомов до установления теплового равновесия с подложкой. Таким образом, в сверхтонких островковых плёнках (ниже порога перколяции) их структура представляет собой ансамбль самоорганизующихся дискретных наночастиц.

В последнее время всё чаще в качестве обособленного типа рассматриваются методы нанолитографии. Суть данных методов заключается в получении МНЧ за счёт создания шаблонов (англ. template) методом литографии (ультрафиолетовая, рентгеновская, электронная) [23–31], либо методом наногравировки сфокусированным ионным пучком [32–36]. Отдельно можно выделить метод ионного обмена в стёклах [37]

На рис. 1.5 показаны РЭМ-снимки морфологии поверхности массива наночастиц Au на подложке из кварца, полученных методом электронной литографии [30]. Видно, что частицы (диски) диаметром 150 нм упорядочены на поверхности подложки в «квадратную сетку» с периодом трансляции 400 нм.

Таким образом методы нанолитографии позволяют получать массивы пространственно упорядоченных плазмонных МНЧ, что кардинально отличает их от остальных методов, и является их бесспорным преимуществом. Однако методы литографии имеют и ряд недостатков. Например, данными методами невозможно получать сверхмалые наночастицы (порядка единиц нанометров). Также данные методы

не позволяют создавать макрообразцы, а реализуются лишь на относительно малом участке поверхности (не более 1 мм^2), и чем меньше топология МНЧ, тем меньшая область может быть обработана. Кроме того, методы нанолитографии являются планарными и потому задача создания трёхмерных плазмонных структур сопряжена с дополнительными технологическими трудностями и реализуется в основном послойно.

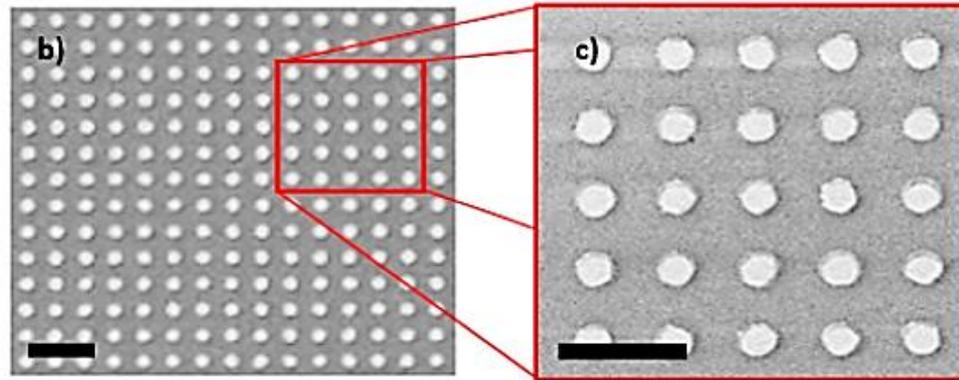


Рис. 1.5. РЭМ-изображение массива наночастиц Au на кварце диаметром 150 нм и высотой 5 нм. Масштабный отрезок 500 нм [30].

Таким образом, выбор того или иного метода определяется конечными задачами синтеза и требуемыми параметрами получаемых плазмонных материалов.

1.2 Плазмонные колебания и плазмонный резонанс

Оптические и плазмонные свойства металлов обусловлены наличием в их кристаллической решётке «свободных» электронов (электронной плазмы) [38, 39]. Металл, будучи помещённым во внешнее электрическое поле, взаимодействует с ним Кулоновскими силами, которые приводят свободные электроны в движение. В следствие этого, на противоположных границах проводника накапливаются заряды (рис. 1.6), поверхностная плотность которых описывается уравнением:

$$\sigma = -enx, \quad (1.1)$$

где e – заряд электрона, n – объёмная плотность электронов, x – величина смещения электронной плазмы относительно ионной решётки в металле (при переменном поле – глубина Дэбаевского экранирования).

Плотность этих зарядов такова, что поле $E = 4\pi\sigma/\varepsilon_0$, создаваемое ими, в точности равно по модулю полю внешнему и направлено в противоположную сторону, т.е. происходит экранирование внешнего поля внутри проводника.

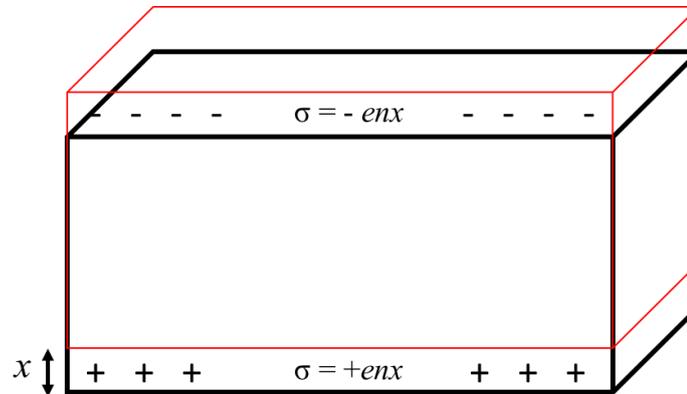


Рис. 1.6. Схема формирования нескомпенсированных зарядов на гранях проводника в электрическом поле.

Если внешнее поле отключить, то на заряды будет действовать возвращающая сила Кулона eE . В этом случае дифференциальное уравнение движения электрона массой m запишется как:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE = -4\pi \frac{ne^2}{\varepsilon_0} x. \quad (1.2)$$

Перепишем (1.2) в виде:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 4\pi \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} x = \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_p^2 x = 0, \quad (1.3)$$

где $\omega_p = \left(4\pi \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}\right)^{0.5}$ – собственная плазменная частота металла

Металлы имеют отрицательную диэлектрическую проницаемость на частотах внешнего поля, которые ниже собственной плазменной частоты в данном металле. Электромагнитное поле в этих диапазонах частот практически не проникает в глубину металла, но вызывает осцилляции электронов проводимости вблизи поверхности металла.

При наличии плоской границы раздела между плазмонной средой и окружающим диэлектриком возможно существование поверхностной плазмон-поляритонной моды. Её частота меньше собственной плазмонной частоты:

$$\omega_s = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_2}, \quad (1.4)$$

где ε_2 – диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

Теория Максвелла показывает, что электромагнитные поверхностные волны могут распространяться вдоль металлической поверхности или на металлических плёнках с широким спектром собственных частот от $\omega = 0$ до $\omega = \omega_p / \sqrt{2}$.

Таким образом взаимодействие электронной подсистемы твёрдого тела с переменным электрическим полем (в частном случае с оптическим излучением) приводит к возбуждению флуктуаций электронной плотности и, как следствие, к возникновению квазиупругих колебаний электронной плазмы. Кванты энергии таких плазменных колебаний носят название плазмоны [39].

Используя классическое гармоническое приближение для описания упругих свойств электронной плазмы, можно рассматривать плазмон как гармонический осциллятор. Таким образом существует два подхода к описанию плазменных эффектов: волновой (классический) и корпускулярный (квантовый). С точки зрения квантового подхода плазмон представляет собой квазичастицу с энергией $\hbar\omega$, и относится к бозонам, т.е. описывается статистикой Бозе–Эйнштейна. С точки зрения волнового подхода плазмон представляет собой бегущую волну $E(r,t) = E(r) \cdot \exp(-i\omega t)$ с волновым числом $k = 2\pi/\lambda = \omega/v$.

В случае, когда частота внешнего поля и собственная частота плазмонов совпадают, наступает плазмонный резонанс, который проявляется в резком усилении амплитуды и поля плазменных колебаний. В зависимости от типа плазменных осцилляций и способа их возбуждения различают разные типы резонансных плазменных состояний (мод).

В металлических изолированных наночастицах, размер которых меньше длины волны возбуждающего поля, реализуются локализованные плазмонные моды, обусловленные коллективными колебаниями электронной подсистемы. Вдоль плоских границ раздела металл-диэлектрик, в тонких плёнках и волноводах реализуются поверхностные «бегущие» плазмон-поляритонные состояния, связанные с изменением электронной плотности. В сложных периодических гетероструктурах типа фотонного

кристалла с плазмонным покрытием возможно существование Гаммовских плазмон-поляритонных мод.

1.3 Локализованные плазмонные состояния

Локализованный плазмонный резонанс – резонансные колебания электронов проводимости внутри металлической наночастицы (МНЧ) относительно ионной решётки под действием внешнего переменного электрического поля.

То есть, свободные электроны проводимости в металлических наночастицах смещаются в пространстве относительно положения ионной решётки под действием переменного электромагнитного поля оптического частотного диапазона (рис. 1.7).

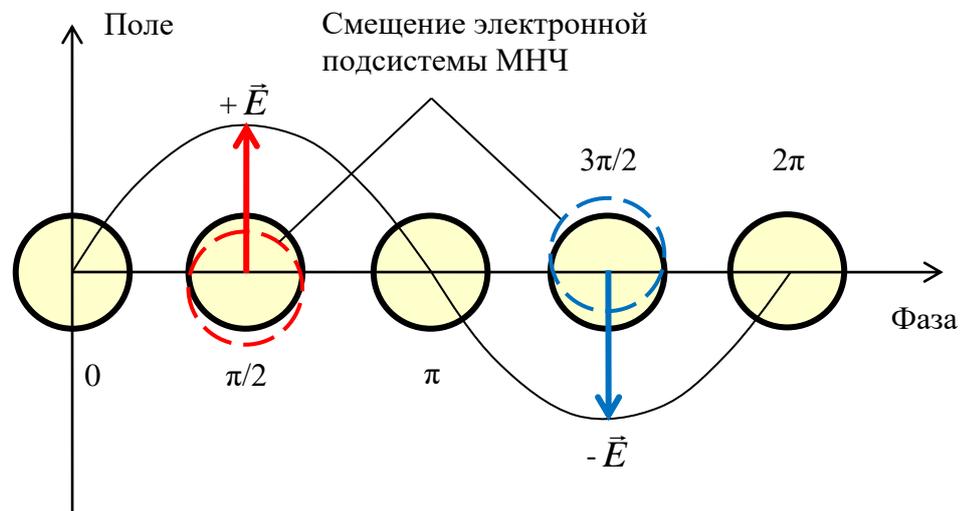


Рис. 1.7. Схема возбуждения электронной системы наночастицы и возникновения ЛППР.

Такое смещение в пределах частицы имеет коллективный характер и согласованно по фазе в том случае, если размер наночастицы в направлении вектора распространения излучения много меньше длины волны. В результате смещения между электронной и ионной подсистемами возникает сила Кулона, которая стремится вернуть систему в положение равновесия. Положим, что величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения (гармоническое приближение), тогда можно говорить о наличии собственной гармонической коллективных колебаний электронов в наночастице (по аналогии с классическим гармоническим осциллятором). Следовательно, локализованные плазмонные моды в наночастицах представляют собой наноосцилляторы. В случае совпадения частот внешнего возбуждающего излучения и собственной плазмонной

гармоники МНЧ будет наблюдаться эффект резонансного усиления колебаний, т.е. локализованный плазмонный резонанс (ЛПР).

Резонансное усиление плазмонных колебаний приводит к поглощению энергии возбуждающего излучения и на спектрах пропускания будет наблюдаться локальный минимум на резонансных частотах (на спектрах экстинкции соответственно будет максимум). На рис. 1.8 показаны спектры пропускания сплошной плёнки золота GGG/Au и плазмонных наночастиц GGG/Au_(NP).

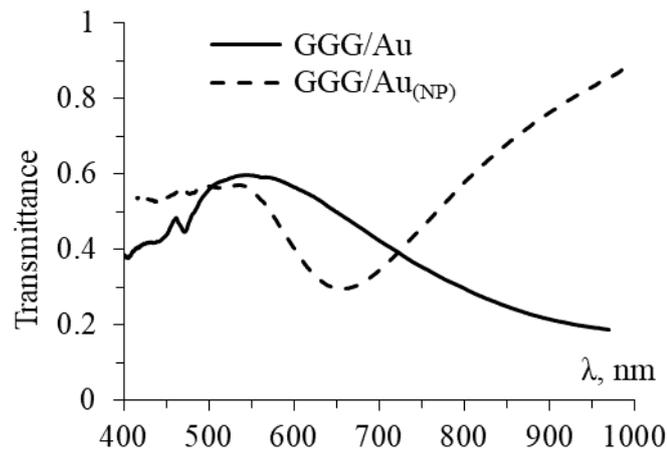


Рис. 1.8. Спектры пропускания сплошной плёнки золота GGG/Au (объёмное поглощение) и плазмонных наночастиц GGG/Au_(NP) (резонансное поглощение, ЛПР).

Спектр для сплошной плёнки имеет вид характерный для объёмного поглощения Au, а спектр для МНЧ имеет характерный минимум, который соответствует резонансному поглощению при возбуждении локализованного плазмонного резонанса. В данном случае резонансная длина волны света составляет 650 нм, что соответствует резонансной частоте примерно 460 ТГц.

Поскольку локализованные плазмонные колебания в МНЧ представляют собой наноосциллятор, который поляризуется при возникновении синхронного смещения электронной подсистемы относительно ионной решётки, то соответственно такие колебания помимо различных гармоник (колебаний на кратных частотах), способны также образовывать моды с различным типом полярности. Самой простой в этом смысле является дипольная мода, когда заряды разделяются в пространстве вдоль одного выделенного направления, образуя электрический диполь. Дипольная мода присутствует в МНЧ любого размера вплоть до субмикронного и является самой низкочастотной. В более крупных частицах (более 100 нм), частицах с анизотропией формы (стержни, эллипсоиды,

звёзды, тетраэдры и т.д.) и частицах неправильной формы могут образовываться моды высших порядков: квадрупольная, октапольная, гексадекапольная и т.д. (см. рис. 1.9) [40–43].

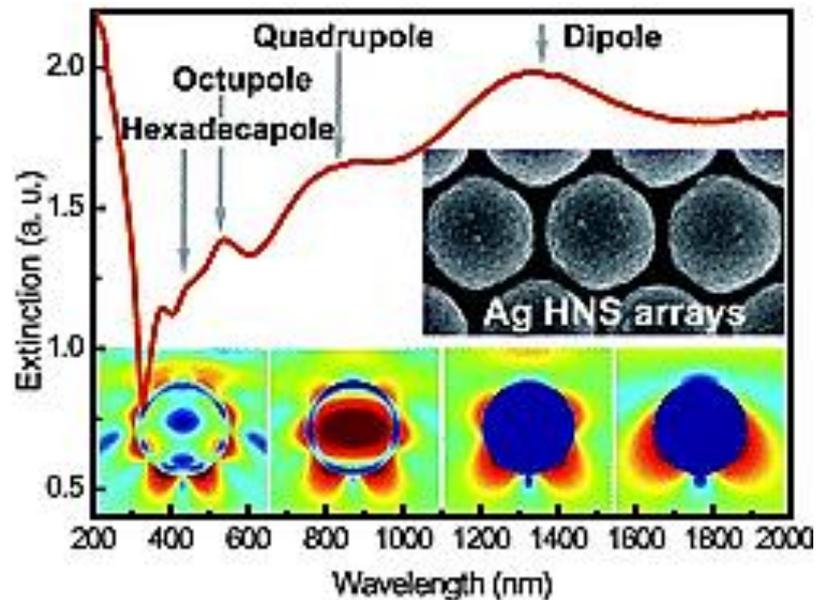


Рис. 1.9. Спектр пропускания и распределение поля в субмикронных частицах Ag при возбуждении различных мод ЛПР.

На рисунке 1.10 приведены результаты теоретического анализа [44] зависимости частоты $\omega_l(R)$ ($l = 1, 2, \dots, 7$) от радиуса частицы R для мультипольного локализованного плазмонного резонанса в сферических наночастицах Au. Расчёты выполнены для двух вариантов показателя преломления окружающей среды $n_{\text{out}} = 1$ и $n_{\text{out}} = 1.5$.

Как видно из рис. 1.10, увеличение радиуса наночастиц приводит к «красному» смещению резонансных частот ЛПР. При этом даже для наночастиц со сверхмалым размером существует максимальная частота резонанса. Увеличение показателя преломления окружающей среды приводит также к «красному» сдвигу частот всех резонансных мод ЛПР.

Таким образом видно, что в случае, если окружающая среда представляет собой диэлектрическую матрицу, в которой «погружены» МНЧ, то такая матрица будет иметь существенное влияние на резонансные плазмонные свойства всего металл-диэлектрического композита.

В общем случае резонансная частота собственных мод ЛПР определяется многими факторами, как внутренними (эффективная масса электронов и их концентрация, размер

наночастицы, её форма и структура), так и внешними (диэлектрическая проницаемость окружающей среды, взаимодействие между частицами).

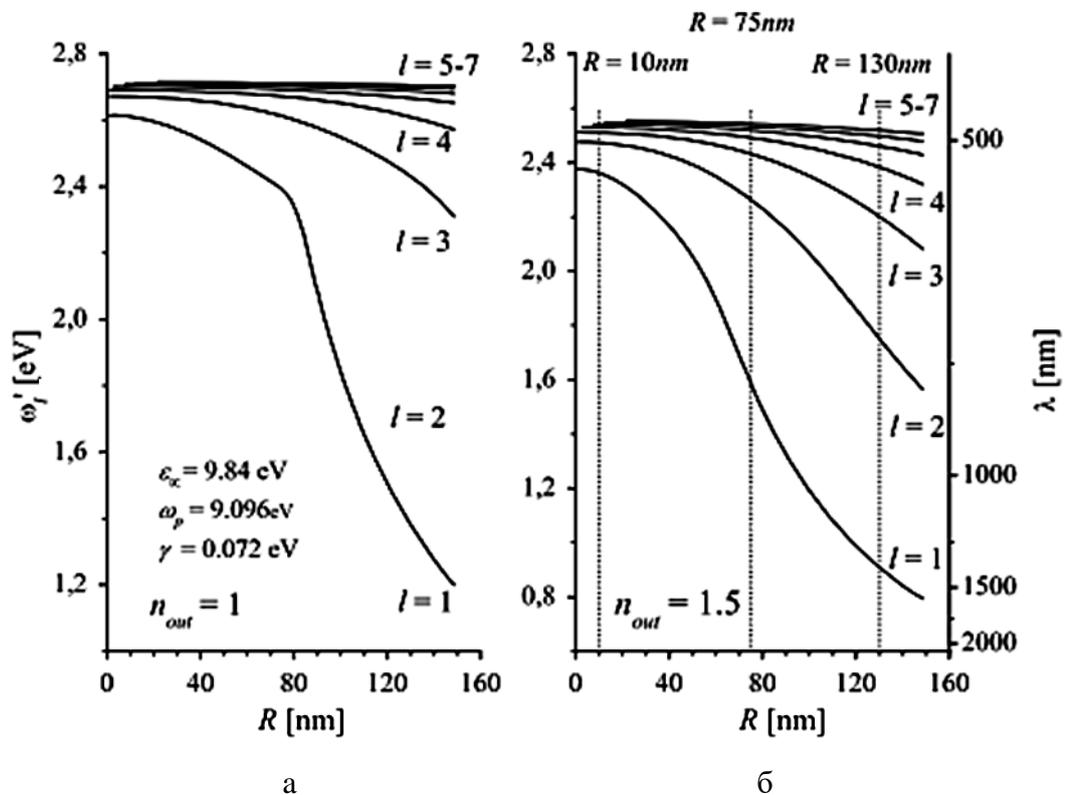


Рис. 1.10. Зависимость частоты $\omega_l(R)$ ($l = 1, 2, \dots, 7$) от радиуса частицы R для мультипольного ЛППР в сферических наночастицах Au [44]. Показатель преломления внешней среды n_{out} : а – 1, б – 1.5.

Например, степень эллиптичности наночастиц приводит к сильному «красному» сдвигу резонансных мод ЛППР [45]. На рис. 1.11 показаны результаты электродинамических расчётов спектров экстинкции для наночастиц Ag в виде сплюснутых сфероидов с одинаковым эквивалентным объёмом, соответствующим радиусу сферы 80 нм.

Результат на рис. 1.11 показывает, что плазмонный резонанс сильно зависит от формы частицы, смещаясь в красную сторону по мере того, как частица становится более «сплюснутой». Следует отметить, что пик квадрупольного резонанса становится гораздо менее выраженным при увеличении аспектного отношения. Это показывает, что квадрупольная мода может быть «подавлена» асимметрией частиц.

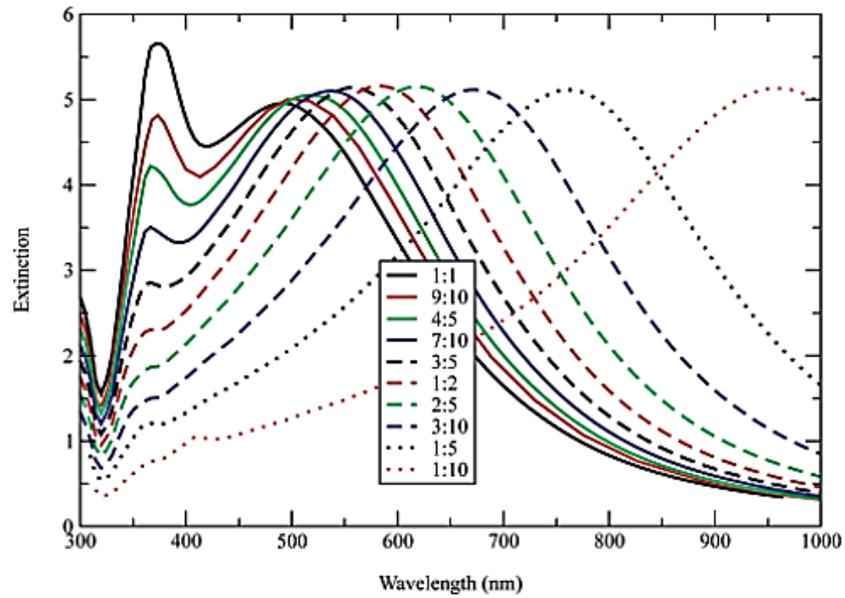


Рис. 1.11. Электродинамический расчёт спектров экстинкции сплюснутых сфероидов с разным аспектным отношением и одинаковым эквивалентным объёмом, соответствующим радиусу сферы 80 нм [45].

Немаловажным фактором, оказывающим влияние на спектр локализованного плазмонного резонанса, является диэлектрическая подложка, на которой размещена наночастица. Влияние диэлектрической подложки на спектральное смещение локализованного плазмонного резонанса наглядно показано на рис. 1.12 [45].

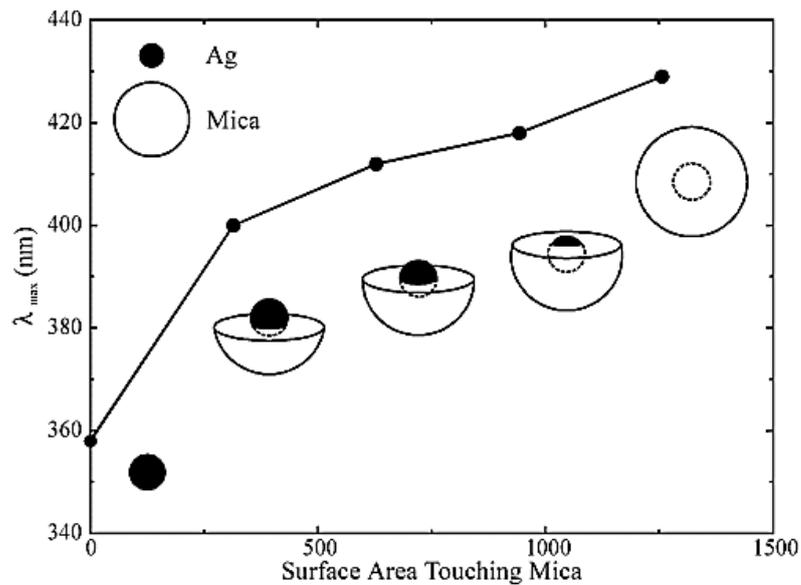


Рис. 1.12. Модель тонущей сферы для исследования влияния подложки на сдвиг ЛПР [45].

Для анализа использована модель тонущей сферы [45]. Анализировалась зависимость резонансной длины волны ЛПП от площади поверхности контакта (в нм^2) для серебряной сферы радиусом 10 нм, находящейся в контакте с частичной оболочкой из слюды толщиной 10 нм. В рамках модели металлическая сфера постепенно внедряется в подложку на глубину 0, 5, 10 и 15 нм.

Видно, что уже при неглубоком погружении наночастицы в подложку происходит существенный «красный» спектральный сдвиг ЛПП по сравнению со свободной наночастицей. При дальнейшем погружении наночастицы в подложку спектральный сдвиг становится меньше и почти линейно зависит от площади контакта металл-диэлектрик.

Обобщим рассмотрение свойств плазмонных композитов для произвольной диэлектрической матрицы. Будем считать диэлектрическую матрицу немагнитной, т.е. магнитная проницаемость $\mu = 1$, а показатель преломления $n = \varepsilon^{1/2}$.

Рассмотрим композит, состоящий из двух компонентов (диэлектрик 1 с металлическими включениями 2), в котором возбуждается только ЛПП, т.е. существенно ниже порога перколяции [46]. Важным параметром металл-диэлектрического композита является его эффективная диэлектрическая проницаемость и связанный с ней показатель преломления:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\langle \vec{D} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle}, \quad (1.5.1)$$

$$n_{eff} = \varepsilon_{eff}^{1/2}. \quad (1.5.2)$$

Усреднённое поле выразим через сумму (интеграл) элементарных полей:

$$\langle \vec{E} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \vec{E} dV = \frac{1}{V} \int_{V_1} \vec{E}_1 dV + \frac{1}{V} \int_{V_2} \vec{E}_2 dV = f_1 \langle \vec{E}_1 \rangle + f_2 \langle \vec{E}_2 \rangle, \quad (1.6)$$

где $f_{1,2} = V_{1,2}/V$ – фактор заполнения, или объёмная доля компоненты.

Аналогично для электрической индукции:

$$\langle \vec{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon \vec{E} dV = \frac{1}{V} \int_{V_1} \varepsilon_1 \vec{E}_1 dV + \frac{1}{V} \int_{V_2} \varepsilon_2 \vec{E}_2 dV = f_1 \varepsilon_1 \langle \vec{E}_1 \rangle + f_2 \varepsilon_2 \langle \vec{E}_2 \rangle. \quad (1.7)$$

Тогда на основании (1.5.1), (1.6) и (1.7) для эффективной диэлектрической проницаемости получаем:

$$\varepsilon_{eff} = f_1 \varepsilon_1 \theta_1 + f_2 \varepsilon_2 \theta_2, \quad (1.8)$$

где $\theta_{1,2} = \frac{\langle \vec{E}_{1,2} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle}$ – фактор поля

Преобразуя (1.6), можно получить важное соотношение:

$$1 = f_1 \theta_1 + f_2 \theta_2. \quad (1.9)$$

Тогда, выразив из (1.9) $f_1 \theta_1$ и подставив его в (1.8), получим:

$$\varepsilon_{eff} = f_1 \varepsilon_1 \theta_1 + f_2 \varepsilon_2 \theta_2 = \varepsilon_1 + f_2 \theta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \quad (1.10)$$

Если принять допущение о том, что металлические наночастицы являются сферическими, то фактор поля для таких МНЧ можно получить из решения задачи электростатики о шаре в диэлектрике:

$$\theta_2 = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (1.11)$$

Тогда, подставляя (1.11) в (1.10), получим формулу Максвелла для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости композита в приближении слабого рассеяния, т.е. без учёта возможного взаимодействия (взаимной поляризации) МНЧ.

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + \frac{3f_2 \varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} = \varepsilon_1 \left(1 + 3f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right). \quad (1.12)$$

Формула Максвелла (1.12), в случае плазмонных композитов, может быть применима только для очень разреженной металлической компоненты ($f_2 \ll 1$). Если же МНЧ расположены в диэлектрической матрице близко друг к другу, то они будут воздействовать друг на друга своими полями (поле диполя). Тогда поле поляризованной сферы (поле Лоренца):

$$E_d = -\frac{4\pi}{3} P, \quad (1.13)$$

где P – вектор поляризации сферического включения (МНЧ).

Результирующее поле, действующее на частицу, будет складываться из суммы полей: внешнего E_0 и поля поляризации диполя E_d . Тогда с учётом (1.11) получим:

$$E_2 = E_0 + E_d = E_0 - \frac{4\pi}{3} P = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} E_0. \quad (1.14)$$

Выразив из (1.14) P , получим

$$P = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} E_0. \quad (1.15)$$

Полная средняя величина вектора поляризации среды сферических включений:

$$\langle P \rangle = f_2 \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} E_0. \quad (1.16)$$

В тоже время в приближении эффективной среды:

$$\langle P \rangle = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} E_0. \quad (1.17)$$

Приравняв (1.16) и (1.17), получим:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} = f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}. \quad (1.18)$$

Выражение (1.18) носит название формула Максвелла Гарнетта и справедливо для дисперсных систем, находящихся ниже порога перколяции ($f_2 < 1/3$) [46].

В композитных системах помимо собственных мод могут реализовываться также связанные моды. Так при малых расстояниях между плазмонными наночастицами они

начинают воздействовать друг на друга своими полями, возникающими при резонансном формировании диполей под действием внешнего переменного поля. Такие поля проникают в окружающее диэлектрическое пространство на относительно малую глубину (поле диполя убывает пропорционально расстоянию в кубе), поэтому такие поля часто называют ближними (англ. near field). Добиться диполь-дипольного взаимодействия между локализованными плазмонами можно не только за счёт сближения МНЧ, но и за счёт заполнения пространства между ними, например, магнитным диэлектриком.

В модельном приближении точечных диполей в вакууме, когда радиус металлических наночастиц меньше расстояния между ними ($r_{\text{НЧ}} \ll a$) частота связанных диполь-дипольных колебаний может быть выражена через частоту собственной дипольной моды [47]:

$$\omega_{d-d}^2 = \omega_d^2 (\beta / 2)^{-1}, \quad (1.19)$$

где $\beta = 2 - 3(r_{\text{НЧ}} / a)^3$ – размерный фактор.

Таким образом, видно, что частота связанной диполь-дипольной моды выше, чем частота дипольной моды свободных наночастиц. Здесь имеет место два предельных случая. Первый случай, когда частицы разнесены на бесконечность $\beta = 2$, а мода связанных колебаний вырождается в собственную дипольную моду. Второй случай, когда частицы практически соприкасаются, т.е. $a = 2r_{\text{НЧ}}$, соответственно $\beta = 13/8$, а частота связанной моды больше дипольной в $(16/13)^{0.5}$ раз. Следует отметить, что данная оценка даёт достаточно грубое приближение, более строгий вывод формулы для диполь-дипольной моды будет дан во второй главе настоящей диссертации.

1.4 Поверхностные плазмонные состояния

Для возбуждения и распространения поверхностных плазмонных волн необходимо в первую очередь создать эту самую поверхность, которая представляет собой границу раздела между металлом с отрицательной и диэлектриком с положительной действительной частью диэлектрической проницаемости. С практической точки зрения такая граница раздела проще всего реализуется в виде тонкой плёнки металла, нанесённой на диэлектрическую подложку. Таким образом возбуждение поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) начинается с изготовления, так называемого, плазмонного покрытия.

К плазмонным покрытиям предъявляются повышенные требования по чистоте и однородности материала, типу материала, шероховатости поверхности и зернистости структуры, толщине покрытия и его диэлектрическому окружению. Всё это накладывает ограничения на способы и технологические режимы синтеза плазмонных покрытий. В наибольшей мере всем перечисленным требованиям удовлетворяют методы напыления тонких плёнок в вакууме [4, 5].

Помимо выбора метода нанесения плазмонного покрытия, важнейшими факторами, влияющими на качество плёнки, являются: выбор типа подложки и качество её поверхности, подготовка подложки (очистка), температура подложки при напылении, давление и состав остаточной атмосферы, скорость напыления и постростовая обработка.

В частности, авторы статьи [1] в своём исследовании показали, что изменение рабочего давления в вакуумной камере с $3 \cdot 10^{-6}$ Торр до $3 \cdot 10^{-8}$ Торр при термическом напылении Ag толщиной 300 нм с постоянной скоростью $0.2 \text{ \AA}/\text{с}$ приводит к существенному снижению зернистости структуры и шероховатости поверхности плёнки с 1.23 нм до 0,32 нм (рис. 1.13).

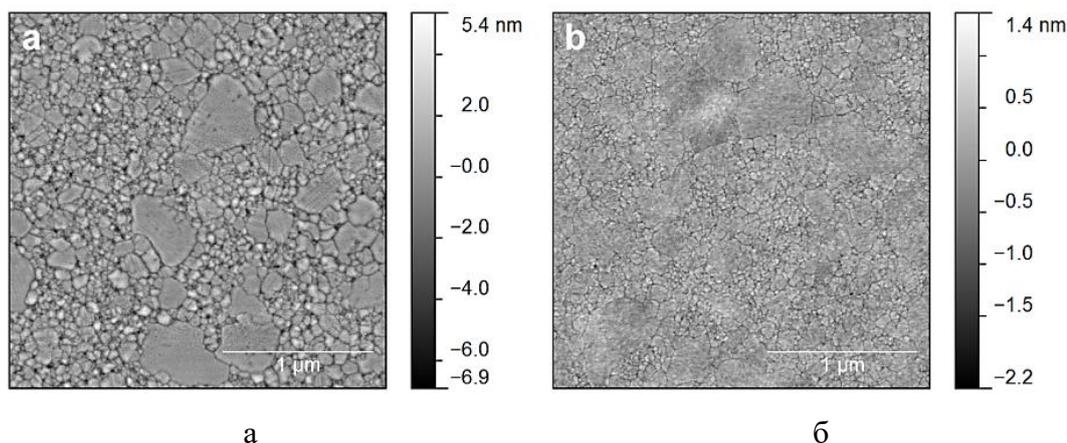


Рис. 1.13. Снимки поверхности (атомно-силовая микроскопия, область $2.5 \times 2.5 \text{ мкм}$) тонких плёнок Ag, осаждённых со скоростью $0.2 \text{ \AA}/\text{с}$ при давлении остаточных газов в вакуумной камере синтеза $3 \cdot 10^{-6}$ Торр (а) и $3 \cdot 10^{-8}$ Торр (б) [1].

Аналогично исследовалось влияние скорости осаждения плёнок на их структуру. На рис. 1.14 показаны снимки поверхности (атомно-силовая микроскопия) тонких плёнок Ag толщиной 300 нм, осаждённых при одинаковом давлении остаточных газов в камере синтеза ($3 \cdot 10^{-8}$ Торр), но с разной скоростью $1 \text{ \AA}/\text{с}$, $5 \text{ \AA}/\text{с}$ и $25 \text{ \AA}/\text{с}$. Показано, что шероховатость плёнок составляет 0.32 нм, 0.45 нм и 0.32 нм, соответственно [1].

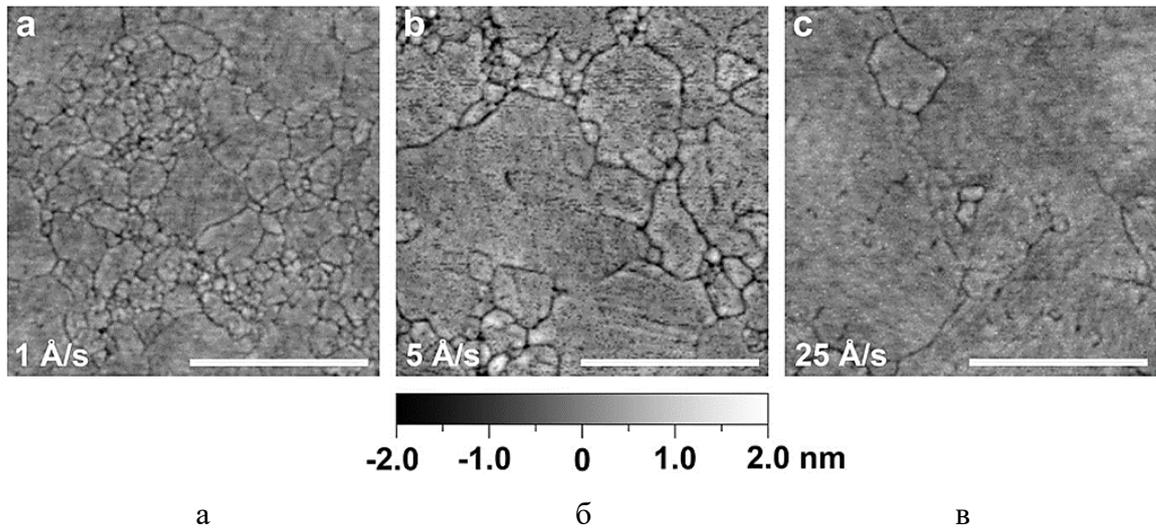


Рис. 1.14. Снимки поверхности (атомно-силовая микроскопия, область 2.5×2.5 мкм) тонкой плёнки Ag ($h = 300$ нм), осаждённой при давлении остаточных газов в вакуумной камере $3 \cdot 10^{-8}$ Торр со скоростью 1 Å/с (а), 5 Å/с (б) и 25 Å/с (в) [1].

Таким образом видно, что шероховатость поверхности плёнок с ростом скорости напыления меняется слабо, однако авторы работы [1] утверждают, что увеличение скорости напыления приводит к увеличению размера зёрен в структуре плёнки, что приводит к снижению оптических потерь в плёнке (мнимая часть диэлектрической проницаемости уменьшается).

В работе [48] исследовано влияние подложки на особенности возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в тонких плёнках Au толщиной 45 нм. В частности, авторы показали, что для плёнки Au на подложке из оптического стекла К-8 (показатель преломления 1.51, шероховатость 2 нм) значение резонансного угла ППР составляет 44° , а на подложке из плавленого кварца (показатель преломления 1.46, шероховатость 1.1 нм) значение резонансного угла ППР, соответственно, составляет 46.2° .

Изменение резонансного угла в данном случае связано с изменением показателя преломления подложки, т.е. обусловлено влиянием диэлектрического окружения плёнки, которое приводит к изменению условия фазового синхронизма (данный вопрос будет более подробно рассмотрен ниже). При этом изменение шероховатости подложки приводит к изменению глубины резонансного пика с 0.096 для кварца до 0.129 для стекла, и уширению пика с 2.11° до 2.52° , соответственно. Таким образом увеличение шероховатости подложки безусловно ухудшает качество плазмонного резонанса за счёт ухудшения структуры плазмонной плёнки, которая на эту подложку нанесена.

В этой же работе [48] исследовано влияние адгезионного слоя Cr толщиной 1 нм, нанесённого на поверхность кварцевой подложки, на условия возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в плёнке Au толщиной 45 нм. Показано, что смещение резонансного угла в данном случае не значительно и составляет 0.06° , зато существенно увеличилась ширина резонансного пика на 0.5° . Таким образом адгезионный слой Cr способствует лучшему «прилипанию» плазмонной плёнки Au к подложке, что увеличивает срок эксплуатации покрытия, однако снижает характеристики резонанса.

Рассмотрим основные способы возбуждения поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Для того, чтоб возбудить плазмонные колебания в виде бегущей волны необходимо подействовать на электронную подсистему металлической плёнки переменным электрическим полем. И здесь необходимо соблюсти ряд условий. Во-первых, поскольку поверхностные плазмонные волны распространяются вдоль границы раздела металл–диэлектрик, то вектор напряжённости возбуждающего поля должен иметь ненулевую проекцию на нормаль к поверхности металла. В противном случае, как показал Киттель (Kittel) [38], параллельное смещение электронной подсистемы относительно ионной решётки не приведёт к возникновению неоднородности зарядовой плотности, а следовательно, и к плазмонному возбуждению. Во-вторых, для возникновения плазмонного резонанса необходимо совпадение частот ω и длин волновых векторов (волновых чисел) k возбуждающего поля и плазмонных волн, так называемое условие фазового синхронизма. То есть, в каждой точке поверхности раздела металл-диэлектрик плазмонная и электромагнитная волны должны «встречаться» в одинаковой фазе.

На рис. 1.15 показаны дисперсионные зависимости $\omega(k)$ для поверхностных плазмон-поляритонов на границе металл-вакуум, свет в вакууме и свет в изотропном диэлектрике. Видно, что дисперсионные зависимости для плазмон-поляритонов и для света в вакууме не пересекаются, т.е. при падении света из вакуума на границу раздела металл-вакуум резонансное возбуждение поверхностных плазмонных волн невозможно, поскольку условие фазового синхронизма не выполняется (при одинаковых ω свет и плазмон имеют разные k).

Если же мы рассмотрим дисперсионные зависимости для света в изотропном диэлектрике и плазмона на границе металл-вакуум, то для них существует точка пересечения, т.е. такая частота, при которой будут совпадать волновые числа. В этой точке и возникнет резонансное возбуждение поверхностных плазмон-поляритонных волн. Здесь можно заметить некоторое противоречие, а именно, свет падает из изотропного диэлектрика на границу вакуум-металл (воздух-металл). Данное противоречие снимается при использовании тонких полупрозрачных металлических плёнок, нанесённых на слой

диэлектрика с показателем преломления выше, чем окружающая среда. Если свет падает на металлическую плёнку со стороны диэлектрика (подложки) под углом выше угла полного внутреннего отражения (ПВО, англ. TIR – total internal reflection), то возможно соблюдение условия фазового синхронизма, которое в данном случае запишется в виде:

$$k_{SP} = \varepsilon_d^{1/2} (\omega/c) \sin \theta_{res} = k \sin \theta_{res}, \quad (1.20)$$

где k_{SP} – волновое число поверхностной плазмонной волны, c – скорость света в вакууме, ε_d – диэлектрическая проницаемость диэлектрика θ_{res} – резонансный угол.

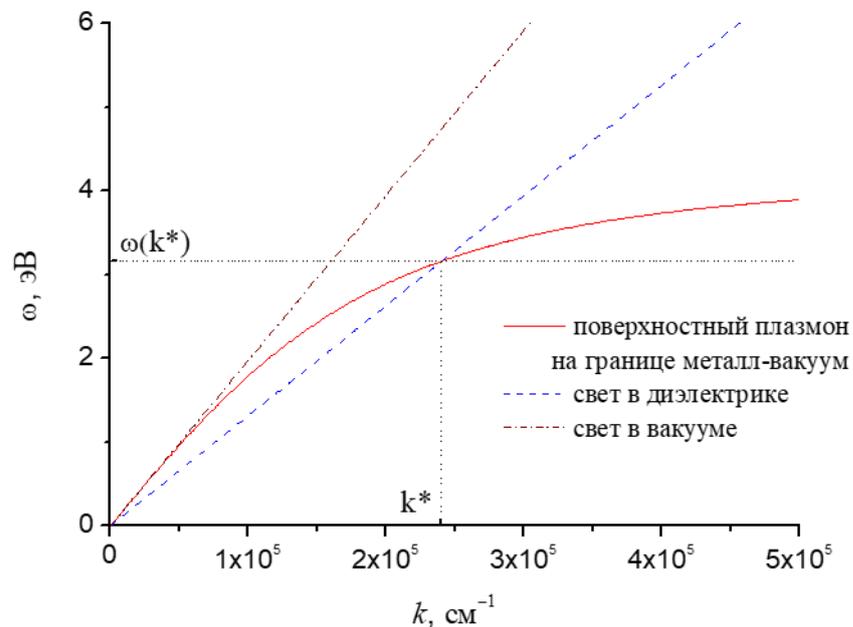


Рис. 1.15. Дисперсионные зависимости для поверхностных плазмон-поляритонов на границе металл-вакуум, свет в вакууме и свет в изотропном диэлектрике.

То есть поверхностный плазмонный резонанс возможен в том случае, когда проекция волнового вектора света на границу раздела металл-диэлектрик станет равна волновому вектору плазмона на границе металл-вакуум. Возбуждение плазмонных волн при этом возникает в результате эффекта нарушенного полного внутреннего отражения. Данный эффект состоит в том, что при ПВО поле электромагнитной волны примерно на половину длины волны выходит за границу диэлектрика, от которой происходит отражение. Поэтому расстояние от отражающей границы диэлектрика до границы металл-

вакуум должно быть малым, а необходимость заведения света под углом выше угла ПВО приводит к необходимости использования призмленного ввода.

В связи с этим существует две классические схемы возбуждения поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (рис. 1.16). Первая схема называется схема Кретчманна (Kretschmann) [49] и реализуется при непосредственном нанесении плазмонного покрытия на гипотенузную грань призмы полного внутреннего отражения (рис. 1.16а). При этом свет падает на границу диэлектрик-металл, а плазмонная волна распространяется на границе металл-вакуум. Схема Кретчманна требует очень тщательного контроля толщины плазмонного покрытия, при этом для каждого металла существует своё оптимальное значение толщины.

Вторая схема называется схема Отто (Otto) [50] и предполагает наличие между призмой и металлическим слоем тонкого вакуумного (воздушного) зазора, такого, чтоб эффект нарушенного полного внутреннего отражения позволил полю волны, отражённой от границы диэлектрик вакуум, достичь границы вакуум-металл (рис. 1.16б). Схема Отто требует очень тщательного контроля как толщины вакуумного зазора, так и толщины плазмонного слоя.

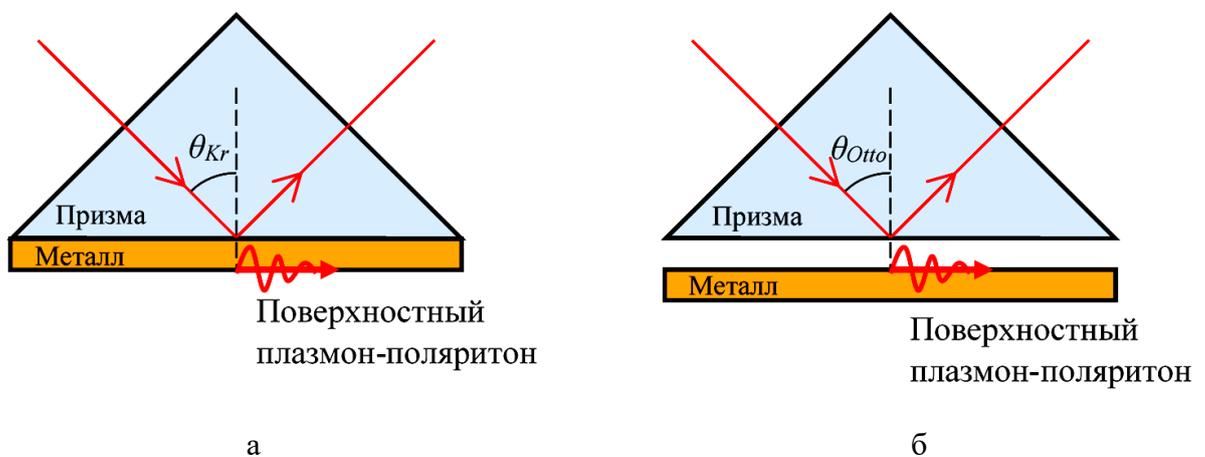


Рис. 1.16. Призмленные способы возбуждения поверхностного плазмон-поляритонного резонанса: а – схема Кретчманна, б –схема Отто.

В обеих схемах в качестве источника возбуждающего переменного поля, как правило, используется когерентная монохроматическая волна лазерного источника в виде ТМ-моды, т.е. имеющая плоскую p -поляризацию (вектор электрического поля лежит в плоскости падения луча). Допускается использование и других видов поляризации, однако при этом s -поляризованная компонента луча (ТЕ-мода) не будет участвовать в

возбуждении плазмонных волн, поскольку проекция s -компоненты на нормаль к отражающей границе равна нулю.

Анализ условия резонансного возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов осуществляется по угловым диаграммам интенсивности отражённого луча, при этом в условии резонанса интенсивность луча резко снижается, что связано с поглощением энергии на возбуждение плазмонных волн.

На рис. 1.17 показан характерный вид резонансной кривой возбуждения ППР по схеме Кретчманна в плёнке Au толщиной 30 нм, напылённой на стеклянную подложку SiO₂ с показателем преломления 1.515. Плёнка со стороны подложки приводилась в оптический контакт с призмой (показатель преломления 1.513) посредством иммерсионной жидкости (глицерин, показатель преломления 1.47). В качестве источника света использовался He-Ne лазер с длиной волны 632.8 нм.

Кривая на рис. 1.17 представляет собой зависимость интенсивности отражённого луча I , нормированной на интенсивность падающего луча I_0 , от угла падения луча на границу раздела плёнки Au и подложки SiO₂.

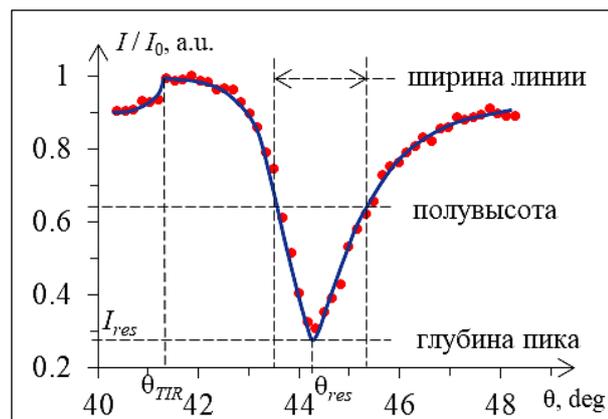


Рис. 1.17. Резонансная кривая возбуждения ППР в плёнке Au толщиной 30 нм [51].

На резонансной кривой всегда отчётливо видны две характерные точки, первая — точка максимума в окрестности 41.4° соответствует углу полного внутреннего отражения θ_{TIR} , вторая — точка минимума в окрестности 44.3° соответствует резонансному возбуждению поверхностных плазмон-поляритонных волн. Параметры (качество) резонанса характеризуется двумя параметрами: глубиной резонансного пика и его шириной на половине высоты (шириной линии). Глубина резонансного пика соответствует точке минимума и равна $1 - I_{res}$, а ширина пика на полувысоте связана с таким параметром как показатель добротности резонанса Q , который равен отношению

$k/\Delta k$, где k – волновое число резонансной плазмон-поляритонной волны, а Δk – разброс волновых чисел на полувысоте резонансной линии.

Существует метод возбуждения поверхностных распространяющихся плазмон-поляритонных волн на границе металла и диэлектрика при падении света на эту границу из самого диэлектрика. Данный метод основан на создании пространственно неоднородного поля в результате дифракции света на субволновых решётках. Для этого на поверхности металлического слоя методом литографии выполняется пространственная перфорация (рис. 1.18а), либо на поверхность металла наносится тонкий слой диэлектрика, и перфорация выполняется уже на диэлектрике (рис. 1.18б) [52]. Здесь важным параметром является так называемый период решётки в обратном пространстве $G = 2\pi/P$, где P – период решётки в прямом пространстве, т.е. G можно назвать «волновым числом» решётки.

Для возбуждения ППР монохроматический когерентный плоско поляризованный пучок света (p -поляризация) падает под углом θ на перфорированную поверхность и рассеивается на ней. При этом условие резонанса выполняется при соблюдении двух условий: проекция волнового вектора падающего света кратна целому числу G , и волновое число плазмон-поляритонной волны также кратно целому числу G .

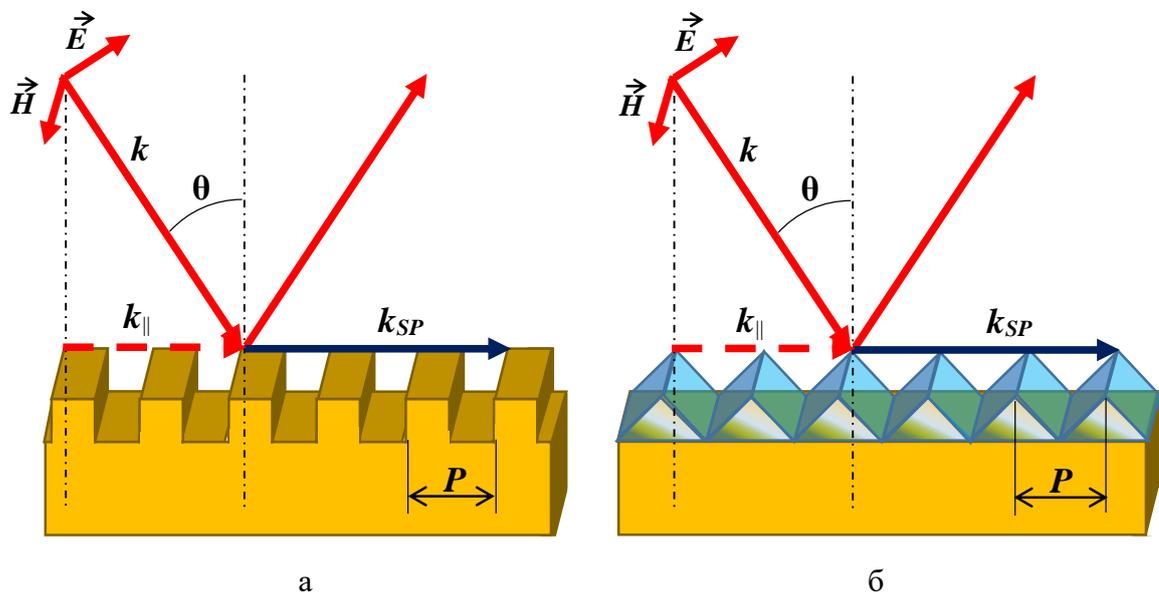


Рис. 1.18. Решёточная схема возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов:

а – решётка на металле, б – решётка на диэлектрике.

В целом методика и условия резонансного возбуждения ППР в обоих методах схожи и описываются системой уравнений:

$$\begin{cases} k_{\parallel} = k \sin \theta = \varepsilon_d^{1/2} (\omega/c) \sin \theta \\ k_{SP} = (\omega/c) \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \\ |G| = 2\pi/P \\ k_{\parallel} = k_{SP} \pm mG \end{cases} \quad (1.21)$$

где ε_m и ε_d – диэлектрическая проницаемость металла и диэлектрика (воздуха при перфорировании металла или диэлектрика при перфорировании слоя), соответственно, m – целое натуральное число.

Возникновение резонансного состояния в данном способе наблюдается по аналогии с призмными методами по изменению интенсивности отражённого пучка света. При возникновении резонанса часть энергии света расходуется на возбуждение плазмонной моды и на угловом спектре отражения наблюдается резонансный «провал», по форме которого можно судить об основных параметрах резонанса.

Помимо изменения угла при фиксированной длине волны света возможно получение резонансных условий посредством изменения длины волны света при фиксированном угле падения. В работе [52] методом конечных разностей во временной области (FDTD) были рассчитаны оптические спектры ППР при решёточном возбуждении для двух случаев: перфорирование металла (плёнка золота толщиной 50 нм) и перфорирование диэлектрика (полимер толщиной 200 нм, показатель преломления $n = 1.5$). В качестве вариативного параметра выступал период решётки. На рис. 1.19а показаны спектры возбуждения ППР для двух значений периода 400 нм и 550 нм, а на рис. 1.19б – зависимость длины волны плазмон-поляритона от периода решётки.

Примечательно, что при решёточном способе возбуждения ППР помимо распространяющихся волноводных мод возбуждаются одновременно и другие типы колебаний, например, стоячие моды, локализованные моды и их гибридные состояния [53, 54].

Частным случаем решёточного возбуждения является возбуждение поверхностных плазмонных волн на щели и отверстиях. В данном случае щель (отверстие) выполняется в плазмонной плёнке сквозным (как правило методом литографии) и имеет субволновые поперечные размеры, а возбуждающее излучение падает на эту щель и дифрагируя на ней создаёт пространственно неоднородное поле, которое и приводит к возникновению плазмонных поверхностных волн. Следует отметить, что плазмонные моды в данном

случае генерируются как на поверхности плёнки, так и внутри щели, что делает данный метод возбуждения перспективным при работе со щелевыми плазмонными волноводами. Существует достаточно большое количество работ по щелевому возбуждению плазмонных волн на поверхности плёнки [55–58] и в щелевом волноводе [59–62].

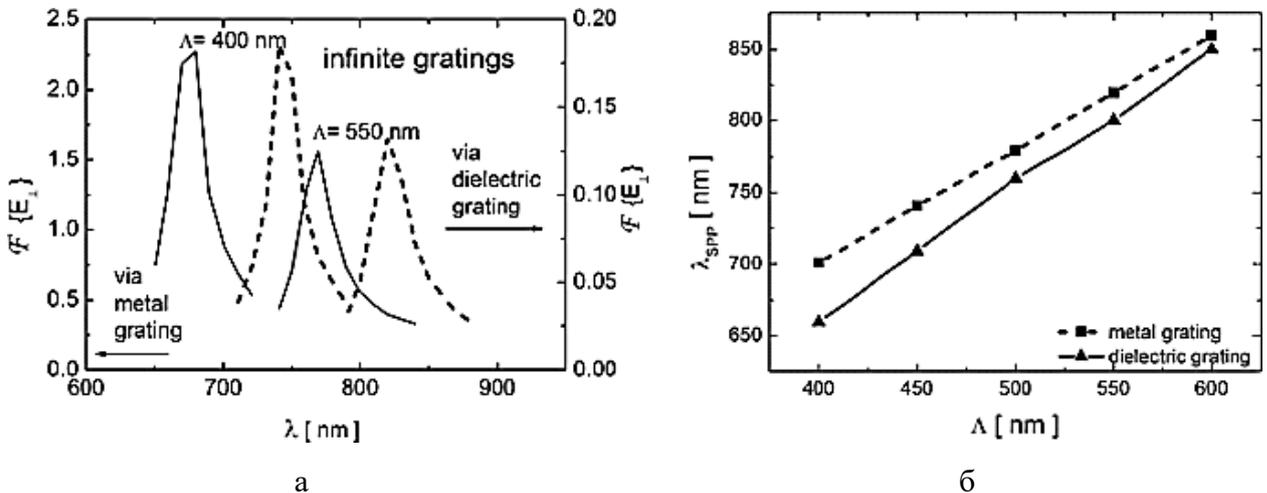


Рис. 1.19. Спектры решёточного возбуждения ППР [52]:

а – зависимость амплитуды электрического поля, перпендикулярного металлической поверхности внутри бесконечной решётки для двух периодов решётки 400 нм и 550 нм (пунктир – перфорирование металла, сплошная линия – перфорирование диэлектрика),

б – зависимости длины волны плазмон-поляритона от периода решётки.

Существует также волоконно-оптический способ возбуждения поверхностных плазмонных резонансных состояний. Оптическое волокно в данном случае представляет собой диэлектрический волновод, в котором распространяется возбуждающее излучение. Соответственно возможны и различные варианты применения оптоволокна при возбуждении ППР.

Первый способ заключается в нанесении плазмонного покрытия на торец волокна [63]. В зависимости от того, как выполнен торец волокна, можно выделить две конфигурации. Первая конфигурация представляет собой срез в плоскости, перпендикулярной оси волокна, при этом возбуждающее излучение падает нормально на границу раздела металл-диэлектрик, а возбуждение плазмонных волн осуществляется на субволновой щели выполненной в плазмонном покрытии (аналог щелевого возбуждения). Для реализации второй конфигурации срез на волокне выполняется под углом и возбуждение плазмонных волн осуществляется по схеме аналогичной схеме Кретчманна.

Второй способ предполагает нанесение плазмонного покрытия на боковую поверхность сердцевины волокна. В литературе можно встретить массу расчётных моделей и примеров практической реализации такого подхода [64]. Здесь возможна реализация плазмонного покрытия как в виде сплошной плёнки, так и в виде субволновой дифракционной решётки. Неизменным для возникновения ППР остаётся соблюдение условия фазового синхронизма возбуждающей и плазмонной волн [65–69].

Существуют конфигурации, позволяющие возбуждать в одном плазмонном покрытии независимые и связанные плазмонные моды [70, 71, A5]. Связанные дальнедействующие плазмон-поляритоны (англ. Long-range plasmons) представляют собой связанную моду двух волн, распространяющихся вдоль противоположных границ плазмонной плёнки (волновода), либо вдоль двух металлических поверхностей, разделённых тонким слоем диэлектрика (щели). Такие связанные плазмоны способны распространяться на значительные расстояния (до сантиметра).

Иной подход основан на совмещении резонансов Отто и Кретчманна и реализован на спектральном датчике оптоволоконного типа с буферным слоем, имеющем сильную дисперсию диэлектрической проницаемости [72].

Чувствительный элемент датчика (рис. 1.20) изготавливался последовательным напылением слоёв оксида индия-олова (англ. indium tin oxide, ИТО) (толщиной 100 нм) и Au (толщиной 35 нм) на поверхность оптического волокна.

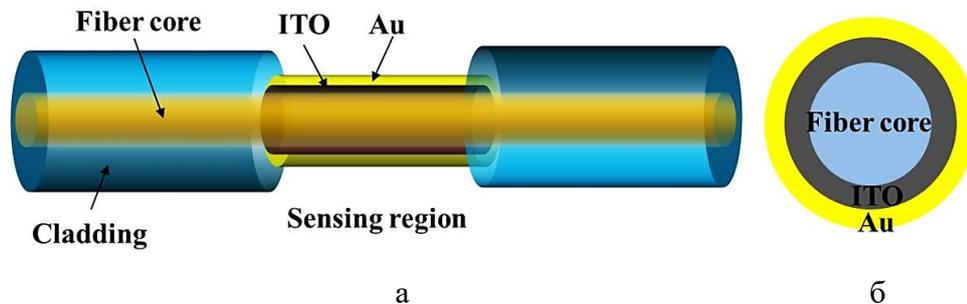


Рис. 1.20. Зонд оптоволоконного датчика из двухслойной структуры ИТО/Au [72]:

а – схематическая диаграмма; б – поперечное сечение зонда.

Эффект дисперсии показателя преломления материала ИТО приводит к резонансам в ближней инфракрасной и видимой областях длин волн. Показатель преломления ИТО больше, чем у оптического волокна в видимой области спектра (от 400 до 733 нм), так что структура представляет собой датчик поверхностного плазмонного резонанса с типичной конфигурацией Кретчманна. При этом в ближней инфракрасной области (БИК)

наблюдается конфигурация Отто из-за того, что показатель преломления ИТО меньше, чем у сердцевины волокна.

Существует также призмный способ совмещения резонансов Отто и Кретчманна. Он будет подробно рассмотрен в 5 главе настоящей диссертации.

1.5 Таммовские плазмонные состояния

Фотонные и магнитофотонные кристаллы (МФК) являются перспективными структурами в современных отраслях науки и техники, таких как фотоника, оптика, сенсорика, спинтроника, магнотоника, квантовые технологии и т.д. [73–77]. Один из способов модификации свойств магнитофотонных кристаллов заключается в его интегрировании с плазмонной подсистемой [A25]. В частности, если на поверхность фотонного кристалла нанести плазмонный слой (например, плёнку золота), то в такой плёнке при определённых условиях могут возникнуть плазмонные моды даже при нормальном падении светового пучка.

Фотонный кристалл в одномерном случае представляет собой чередование слоёв диэлектриков с разным показателем преломления. В идеальном случае, когда слои образуют целое число пар, и при этом оптическая толщина каждого слоя равна четверти длины волны света, проходящего через слой (зеркало Брэгга), в спектре пропускания фотонного кристалла образуется запрещённая фотонная зона – спектральная область, для которой пропускание стремится к минимуму (при большом количестве пар слоёв – к нулю). Наличие данной зоны обусловлено интерференционными эффектами на границах слоёв.

Если же периодичность слоёв нарушить, т.е. создать дефект в «идеальной» периодичности фотонно-кристаллической структуры, то внутри запрещённой зоны появляется разрешённое оптическое состояние (полная аналогия с зонной теорией твёрдого тела). Если в качестве такого поверхностного дефекта выступает слой золота (плазмонное покрытие), то возможно образование Таммовских оптических (поверхностных) состояний (аналогия с поверхностными Таммовскими состояниями в твёрдом теле). Данные Таммовские состояния являются результатом суперпозиции стоячей электромагнитной волны в фотонном кристалле и поверхностной плазмонной волны в слое золота (связанное плазмон-поляритонное состояние, или Таммовский плазмон-поляритон). При этом условие возбуждения поверхностной плазмонной волны напрямую зависит от того пучность или узел стоячей оптической волны попадает на поверхность плёнки золота, поэтому если между фотонным кристаллом и плазмонным

покрытием создать зазор в виде слоя прозрачного диэлектрика (буферный слой), то от толщины этого слоя будет зависеть условие резонансного возбуждения Таммовской плазмонной моды. При этом часть света будет поглощаться, что и приведёт к нарушению «идеальной» периодичности плазмонного кристалла (создаст поверхностное Таммовское оптическое разрешённое состояние внутри фотонной запрещённой зоны). Т.е. для Таммовской моды на резонансной длине волны наблюдается максимум пропускания (спектральный пик).

Одни из первых исследований Таммовского плазмонного резонанса (ТПР) описаны в работах [78, 79]. В частности, в работе [79] исследовано резонансное возбуждение Таммовских состояний на примере 14-парной структуры с плазмонным слоем [GaAs/AlAs]¹⁴/Au.

На рис. 1.21 показан характерный вид спектра пропускания Таммовской плазмонной структуры [79]. Видно, что внутри фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ) Брэгговского зеркала расположен пик пропускания (разрешённое оптическое состояние), связанный с возбуждением Таммовского плазмонного состояния в плёнке Au. При этом эффективность возбуждения такого состояния и его резонансные свойства существенно зависят от толщины плазмонного слоя.

Характерной особенностью Таммовских плазмонов является то, что их можно возбудить при падении излучения в нормаль к плёнке (в отличие от поверхностных плазмонов), т.е. когда проекция вектора E световой волны на нормаль к плёнке равна 0. Это становится возможным за счёт распределения модуля вектора E вдоль стоячей волны. То есть амплитуда компонентов вектора E_x и E_y становится зависима от координаты z . Для плоской ТМ волны без учёта затухания можно записать:

$$E_x = E_{0x}(z) \cdot \exp(-i\omega t), \quad (1.22)$$

$$\text{где } E_{0x}(z) = E_{max} \cdot \exp(-ikz)$$

В соответствии с уравнением Гаусса в дифференциальной форме $\operatorname{div} E = \rho/\epsilon_0$. Следовательно, поверхность любого металла, будучи помещённой в пучность стоячей электромагнитной волны на глубине Дебаевского экранирования будет приобретать неоднородное распределение зарядов вблизи поверхности вдоль нормали к этой поверхности. Такие пространственные неоднородности плотности заряда ρ будут иметь осциллирующий характер, и в случае совпадения вынуждающей и собственной частот возникнет резонансное Таммовское плазмонное состояние.

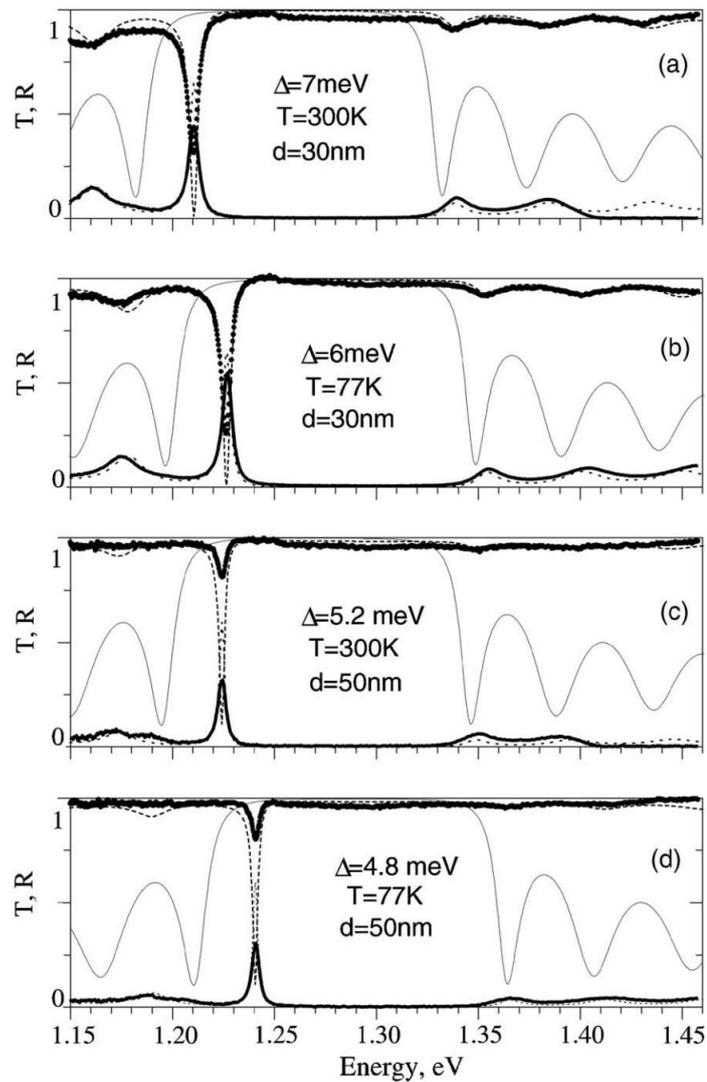


Рис. 1.21. Спектры пропускания и отражения Брэгговских зеркал GaAs/AlAs, покрытых слоями золота толщиной $d = 30$ нм (а и б) и $d = 50$ нм (с и д), полученные при 300 К (а и с), 77 К (б и д). Кружки и сплошные линии соответствуют измеренным спектрам отражения и пропускания соответственно; штриховыми и пунктирными линиями показаны рассчитанные спектры отражения и пропускания. Спектры отражения брэгговского зеркала, не покрытого золотом, показаны тонкими сплошными линиями. Δ – полная ширина на половине максимума спектральной характеристики, связанной с ТПР [79].

Очевидно, что все приведенные выше рассуждения справедливы и для компоненты поля E_y , а следовательно, при нормальном падении Таммовские моды будут одинаково хорошо возбуждаться как в ТМ, так и в ТЕ конфигурациях. Кроме того, для возбуждения Таммовских плазмонных мод не требуются призмные или дифракционные методы.

1.6 Плазмонное усиление магнитооптических эффектов

Считается, что усиление магнитооптических эффектов за счёт резонансных плазмонных состояний различного типа связано с возникновением локального (ближнего) поля в окрестности резонирующей плазмонной подсистемы. Данный эффект ближнепольного воздействия на окружающее пространство при условии плазмонного резонанса лежит в основе усиления таких магнитооптических эффектов как эффект Фарадея, эффект Керра, эффект Коттона–Мутона, фотоиндуцированных эффектов (например, фотоуправление магнитоупругой связью) и возбуждения спиновых токов в композитных магнитоплазмонных системах [A11–A14, A18, A19, 80].

Одним из примеров систем, в которых проявляется усиления магнитооптических эффектов за счёт локализованного плазмонного резонанса, являются магнитооптические композиты с плазмонной подсистемой, где в качестве матрицы выступают прозрачные магнитные диэлектрики, например, катион-замещённые ферриты со структурой граната, а роль наполнителя играют плазмонные наночастицы. Введение в магнитооптическую гранатовую матрицу плазмонных наночастиц за счёт эффектов ближнепольного взаимодействия в условии ЛПР приводит к усилению магнитооптических и появлению новых эффектов (например, вертикальный сдвиг магнитооптической петли гистерезиса, или так называемая, «дельта» Фарадея).

В настоящее время известно об усилении эффекта Фарадея (ЭФ) в магнитоплазмонных нанокompозитах за счёт ЛПР не более чем в 10 раз. Так, в статье [81] показано увеличение эффекта Фарадея менее чем в 2 раза. Более существенное повышение ЭФ в магнитоплазмонном нанокompозите было достигнуто научной группой Барышева совместно с группой Иноуэ (Inoue). Так, в работе 2008 г. [82] показано, что прирост ЭФ составляет 2.4, а в 2009 г. [83] прирост ЭФ составляет уже 3.7 раза по сравнению с плёнкой из чистого феррит-граната. Наибольшее повышение ЭФ было продемонстрировано в статьях 2013 – 2016 гг. [84, 85], где оно составило 7.8 – 8 раз. В этих же статьях впервые был обнаружен эффект асимметрии фарадеевского вращения, который впоследствии был интерпретирован как результат вертикального сдвига магнитооптической петли гистерезиса.

Аналогично, усиление различных электро- и магнитооптических эффектов за счёт поверхностного плазмонного резонанса связано с эффектом локального усиления ближнего поля в диэлектрике, непосредственно примыкающем к поверхности металла, вдоль которой распространяются плазмонные волны [86, 87]. Так в работе [87] для усиления магнитооптического эффекта Фарадея в плёнках феррит-граната предложена

структура, схема которой показана на рис. 1.22. Для её создания использовались плёнки висмут-замещённого феррит-граната $\text{Bi}_{1.8}\text{Y}_{1.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 2.5 мкм с осью лёгкого намагничивания перпендикулярно поверхности. Плёнки выращивались методом жидкофазной эпитаксии на обеих сторонах подложки из гадолиний-галлиевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ толщиной 0.4 мм.

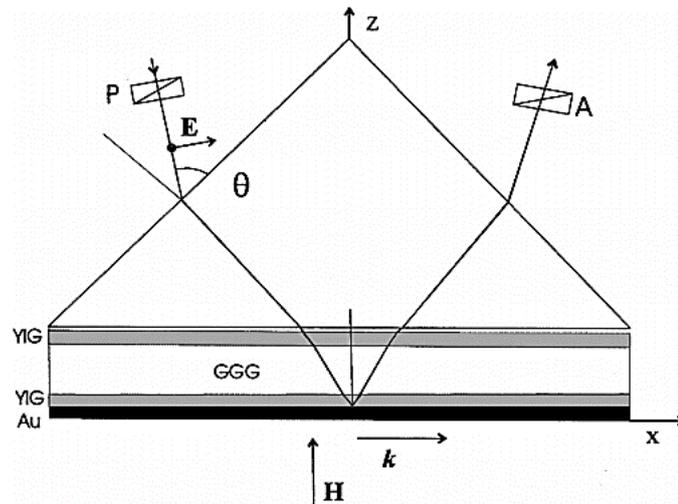


Рис. 1.22. Схема магнито-плазмонной плёночной структуры для плазмонного усиления магнитооптического эффекта Фарадея [87].

Плёнка Au толщиной 41 нм была напылена на образец термическим методом. Образец свободной стороной приводился в оптический контакт с призмой (показатель преломления $n = 1.540$) с помощью иммерсионной жидкости ($n = 1.585$). Для создания постоянного магнитного поля, перпендикулярного плоскости плёнки, использовались катушки Гельмгольца.

Следует отметить, что при такой конфигурации и ближнее поле плазмонной волны влияет на магнитооптический эффект Фарадея в ферритовой плёнке, и в то же время магнитооптический эффект влияет на поворот плоскости поляризации света, а эффективность возбуждения ППР, как известно, весьма чувствительна к поляризации. Поэтому такой эффект является «самолимитирующим» – чем сильнее плазмонный резонанс увеличивает поворот плоскости поляризации, тем менее эффективным становится возбуждение плазмонного резонанса. Максимальное усиление магнитооптических эффектов в данной работе показано в 2.5 раза.

Аналогичное усиление магнитооптических эффектов наблюдается и в Таммовских плазмонных структурах. Например, в работе [88] исследуется Таммовская структура типа

GGG/(TiO₂/SiO₂)⁴/G1/G2/SiO₂/Au, где G1 и G2 магнитооптические слои висмут-замещённого феррит-граната. На рис. 1.23 представлены магнитооптические спектры (эффект Фарадея) в зависимости от толщины буферного слоя SiO₂ при толщине плазмонного слоя $h_{Au} = 55$ нм. Показано, что Таммовская плазмонная мода приводит к существенному усилению магнитооптического Фарадеевского вращения более 7 град.

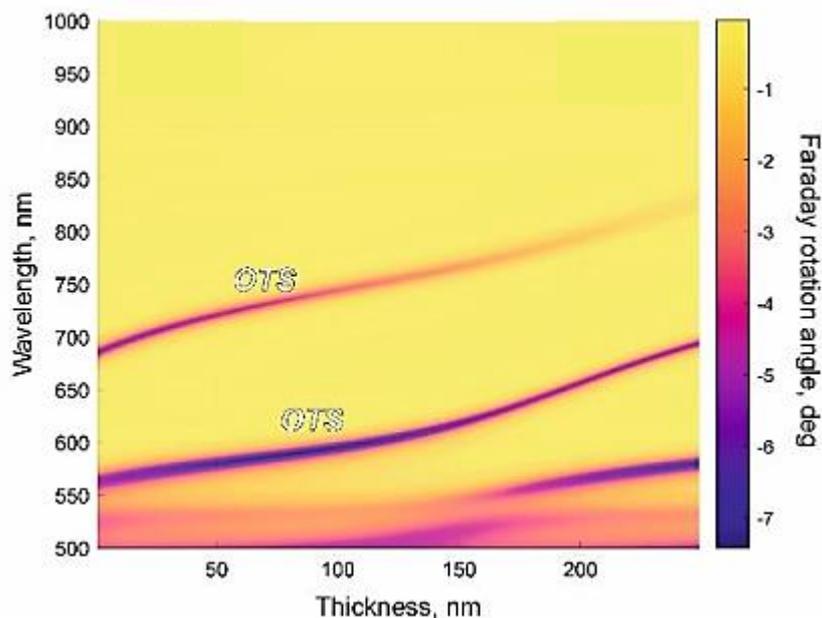


Рис. 1.23. Магнитооптические спектры структуры (TiO₂/SiO₂)⁴/G1/G2/SiO₂/Au в зависимости от толщины буферного слоя SiO₂, толщина плазмонного слоя $h_{Au} = 55$ нм.

Таким образом плазмонные моды различного типа способны эффективно усиливать магнитооптические эффекты. Эффективность такого усиления напрямую зависит от эффективности возбуждения самой плазмонной моды и расстояния между плазмонной и магнитной подсистемами.

1.7 Сенсорное применение плазмонного резонанса

Особенности сенсорного применения локализованного плазмонного резонанса связаны с изменением резонансной частоты ЛПР под влиянием окружающего диэлектрического пространства (диэлектрической оболочки) [44, 45, 89]. Плазмонные наночастицы в качестве сенсора могут применяться как в «чистом» виде при непосредственном контакте с окружающей средой, так и в виде плазмонного ядра с оболочкой из чувствительного материала, меняющего свой показатель преломления под

действием специфического реагента (аналита), присутствие и концентрацию которого необходимо детектировать. Наличие оболочки со специфической химической активностью в большинстве случаев позволяет повысить сенсорную чувствительность датчиков на ЛПР, а также даёт возможность создавать сенсоры селективного типа, реагирующие на строго определённый тип аналита (как правило, это либо определённый тип газа, либо органические соединения типа белков, липидов и т.д.).

Поэтому на основе различных типов локализованных плазмонных состояний активно разрабатываются и исследуются датчики для обнаружения изменений свойств диэлектрических сред, в том числе медицинского и биологического применения [90–96].

Одним из способов повышения чувствительности плазмонных сенсоров является повышение добротности плазмонного резонанса за счёт распространения возбуждающего излучения в сильно анизотропных средах, например, в одномерных фотонных кристаллах. В работе [97] исследована магнито-плазмонная гетероструктура на основе тонкого ферромагнитного слоя кобальта, слоя золота и специально разработанного фотонного кристалла, поддерживающего сверхдлинное распространение поверхностного плазмона. Модель гетероструктуры и схемы исследования показаны на рис. 1.24.

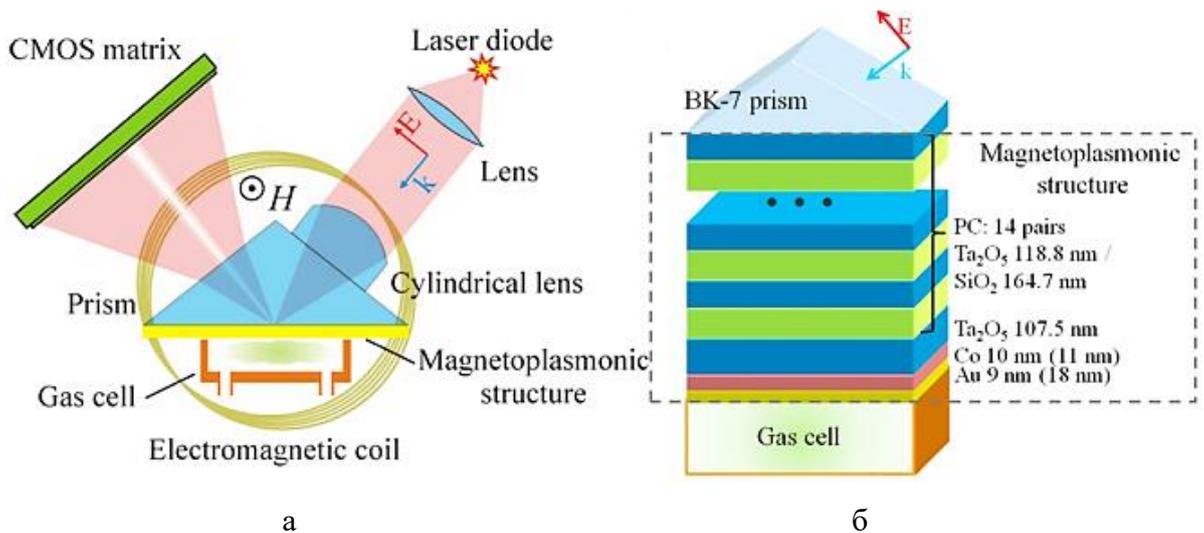


Рис. 1.24. Схема магнитоплазмонного датчика [97]. Схема экспериментальной установки (а) и чувствительной магнитоплазмонной гетероструктуры (б)

На рис. 1.25а показаны угловые спектры ЛПР, полученные при разном значении длины волны возбуждающего излучения. Видно, что резонансный пик имеет очень малую ширину на полувысоте, менее 0.1 град. При этом изменение длины волны света на 2–2.5 нм приводит к сдвигу резонансного пика приблизительно на 0.04 град.

Для исследования сенсорных свойств гетероструктуры изменяли газовое заполнение кюветы, контактирующей с сенсорной поверхностью гетероструктуры (см. рис. 1.24а). В качестве анализируемых газов использовали воздух с показателем преломления $n = 1.000292$, гелий с $n = 1.000035$ и бутан с $n = 1.00076$.

На рис. 1.25б показано, как изменяются спектры ППР при заполнении газовой кюветы различными анализируемыми газами. Экспериментальные данные, полученные для гелия и воздуха, показывают, что чувствительность положения резонанса к изменению показателя преломления составляет 43.2 град/ЕПП (единица показателя преломления).

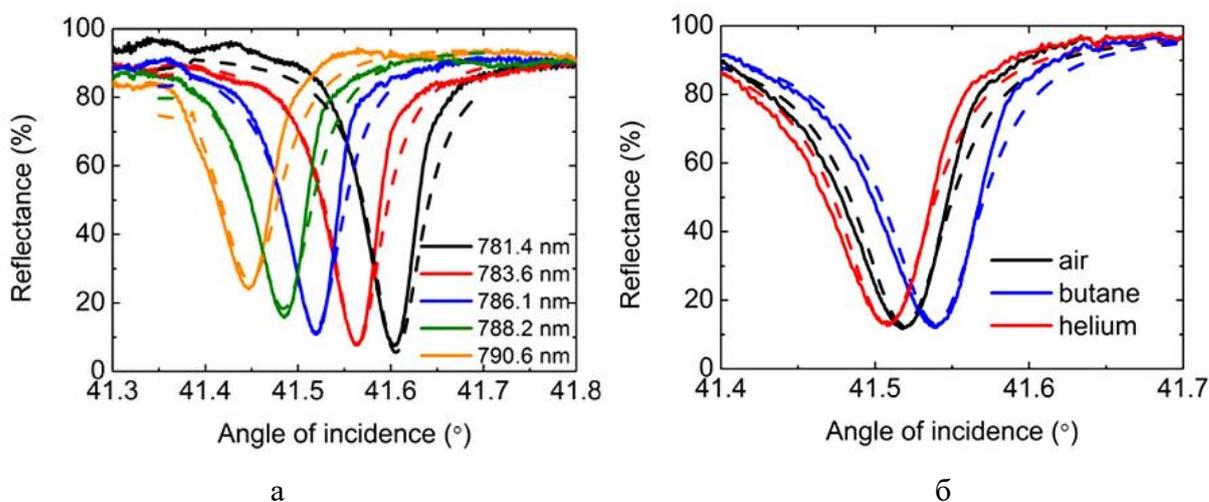


Рис. 1.25. Плазмонные свойства гетероструктуры (см. рис. 1.24) [97]:

а – вид резонансных кривых при разной длине волны возбуждения ППР;

б – сдвиг резонансного пика при изменении газового окружения

(сплошные линии – экспериментальные результаты, пунктирные линии – результат моделирования).

Ещё одним вариантом применения резонансного сдвига ППР под действием диэлектрического окружения является создание плазмонного микроскопа [98–100]. Принцип работы такого микроскопа основан на том, что любой тонкий слой на поверхности плазмонной плёнки можно рассматривать как локальное изменение диэлектрических свойств внешней среды. Такое локальное изменение диэлектрического окружения влияет на условие резонансного возбуждения поверхностных плазмонов в этом месте плёнки. Это приводит к тому, что резонансный пик смещается в этом месте относительно аналогичного пика для чистой плёнки в область больших углов.

Здесь следует оговориться, что микроскоп реагирует не на саму толщину объекта, а на изменение параметра, зависящего и от диэлектрической проницаемости, и от толщины измеряемого объекта.

На рис. 1.26 показан пример реализации такого микроскопа на поверхностном плазмонном резонансе и результаты экспериментального исследования с его помощью клеточной мембраны [100].

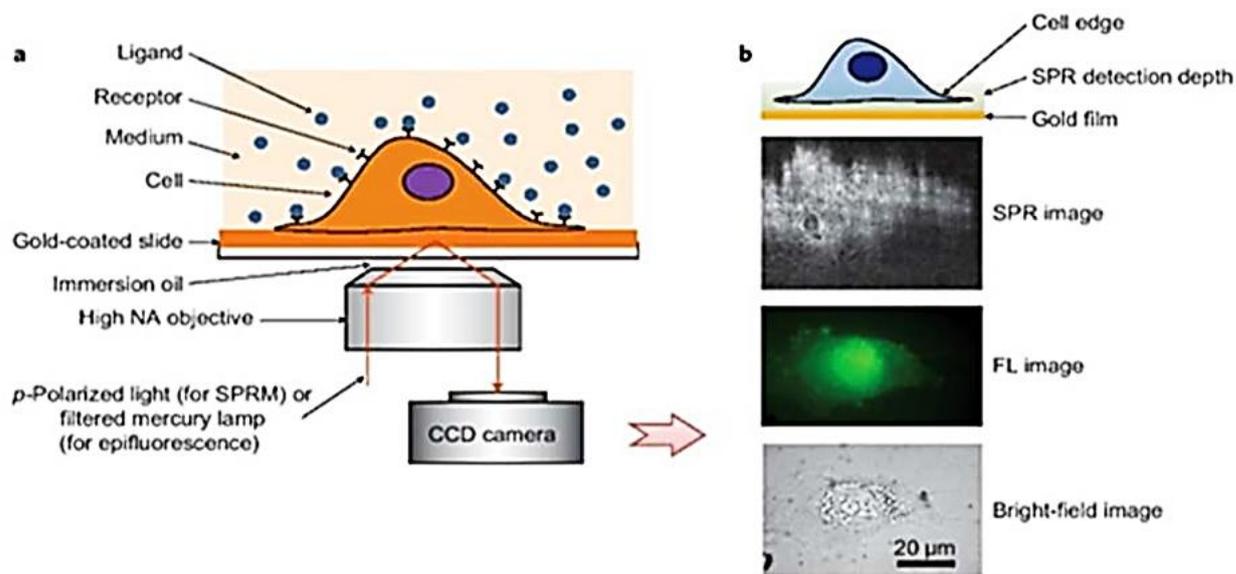


Рис. 1.26. Микроскопия на поверхностном плазмонном резонансе (ППРМ) [100]:

а – схематическая иллюстрация экспериментальной установки,
 б – вся нижняя мембрана клетки и часть верхней мембраны в краевых областях клетки, расположенных в пределах типичной глубины обнаружения ППРМ. Снизу вверх примеры светлопольных, флуоресцентных и ППР-изображений клетки.

Отдельным направлением развития плазмонной сенсорики на базе ППР является создание селективных биосенсоров [101]. В данных сенсорах поверх плазмонного слоя наносится чувствительный слой лиганда специфичного по отношению к конкретному веществу (аналиту). При появлении аналита в окружающей среде лиганд присоединяет его и либо меняет свою диэлектрическую проницаемость, либо меняет свой объём. Оба эти изменения физических свойств слоя лиганда приводят к спектральному (угловому) сдвигу положения поверхностной плазмонной моды. Таким образом по изменению резонансных условий возможно детектирование присутствия определённого вещества и его количественного содержания.

Краткие выводы

Таким образом, направление плазмоники и её приложений является чрезвычайно актуальным. Исследования новых материалов, композитов и гетероструктур, в которых реализуются различные резонансные плазмонные состояния, позволяют развивать существующие научные знания и открывать новые эффекты.

На сегодняшний момент достаточно широко проработанной является область однорезонансной плазмоники, где прикладные аспекты использования базируются на основе мод различных типов. Можно с уверенностью утверждать, что применение плазмонных мод различных типов в фотонике и сенсорике в настоящее время является наиболее распространённым направлением прикладной плазмоники.

Одной из возможных перспектив дальнейшего развития данного направления является разработка и исследование мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных композитов и гетероструктур, а также пространственно-неоднородных структур и структур с перестраиваемыми свойствами. Фундаментальный и практический интерес представляет исследование возможностей совмещения резонансных мод различных типов и их гибридизации, а также новые эффекты при этом возникающие.

Систематические исследования физики мультрезонансных плазмонных систем по сути открывают новое направление и позволяют существенно расширить существующие знания в области фундаментальной и прикладной плазмоники, получить принципиально новые результаты и открыть новые эффекты.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез плазмонных покрытий и функциональных слоёв

2.1.1 Вакуумное напыление

Для синтеза плазмонных покрытий и функциональных слоёв многослойных структур в работе применялись методы вакуумного напыления. Данные методы позволяют получать покрытия и слои с высокой степенью однородности по составу и структуре, имеющие высокую степень чистоты осаждённых веществ, однородных и градиентных по толщине. В зависимости от требуемых параметров и предполагаемых режимов, а также сфер применения материалов и структур, покрытия могут напыляться на различные подложки при различных термодинамических условиях (давление, температура) [3,4].

В качестве подложек использованы полированные пластины как из аморфных материалов (оптическое стекло, плавленый кварц, ситалл), так и монокристаллических (гадолиний-галлиевый гранат $Gd_3Ga_5O_{12}$, кремний). Перед напылением подложки проходят две стадии очистки. Первая стадия предполагает очистку подложки до загрузки в вакуумную камеру напылительной установки и заключается в механической отмывке поверхности в органических (ацетон, этанол, изопропанол) и неорганических (вода дистиллированная деионизованная) растворителях с применением хлопчатобумажных очистителей и ультразвука. Вторая стадия очистки подложек происходит непосредственно перед напылением в вакууме и включает ионные (ионный пучок, тлеющий разряд) и термические (вакуумный отжиг) методы.

Для синтеза плазмонных покрытий использован метод термического напыления (испарение вещества с последующей конденсацией на подложке). Для испарения вещества (как правило Au с чистотой не хуже 99,95%) оно помещалось в тигель, который нагревался в вакууме резистивным способом до температуры распыления. В качестве тигля использовалась цилиндрическая «корзинка» из Mo фольги, помещённая в нагревательную спираль из W. Такая конструкция тигля позволяет сформировать направленный поток распыляемого материала в сторону подложки, что экономит расход материала, а также задать чёткую геометрию выходного отверстия распылителя, что необходимо для синтеза градиентных слоёв.

Термическое напыление осуществлялось на базовом не серийном прототипе вакуумной напылительной установке «Вакуумный универсальный пост ВУП-15». Данная установка была полностью спроектирована и создана соискателем в 2015 году на базе НИЦ функциональных материалов и нанотехнологий Физико-технического института ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского». Схема и описание данной экспериментальной установки подробно приведены в кандидатской диссертации соискателя [102].

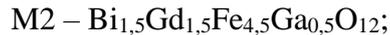
При напылении диэлектрических оптических слоёв для многослойных гетероструктур и фотонных кристаллов использован метод вакуумного магнетронного напыления. Мишени исходного вещества (SiO_2 , TiO_2) диаметром 76 мм распылялись в плазме Ar^+ высокочастотного разряда (13.56 МГц).

Конфигурация магнитной системы в использованных ВЧ-магнетронах формирует на поверхности мишени зону эрозии (распыления) кольцевого типа. Распылённое вещество конденсируется на подложке, расположенной напротив мишени, в виде прозрачной аморфной плёнки. При синтезе периодических многослойных структур (типа зеркала Брэгга) используются сразу два магнетрона, установленные в одной камере, что даёт возможность получать структуру в завершённом виде без извлечения её на атмосферу. Это позволяет получать качественные интерфейсные переходы между функциональными слоями без посторонних загрязнений и дефектов.

Синтез оптических слоёв SiO_2 , TiO_2 выполнялся на серийной вакуумной напылительной установке «ЭЛИМ ТМ-5» производства НИИ Точмаш (г. Зеленоград). Данная установка оборудована «безмаслянной» системой откачки и имеет камеру барабанного типа с четырьмя рабочими зонами: шлюзовая камера (производится загрузка/выгрузка образцов без разгерметизации остальных рабочих зон), зона предподготовки (бесконтактный нагрев и очистка подложек ионным пучком), зона электронно-лучевого напыления (в работе не использована), зона магнетронного напыления (два ВЧ-магнетрона и один магнетрон на постоянном токе). Установка имеет программное управление и позволяет осуществлять технологические процессы как в ручном, так и в автоматическом режимах.

Для синтеза магнитооптических слоёв катион-замещённых феррит-гранатов использован метод ионно-реактивного распыления. Распыление мишени сходящимся ионным пучком осуществляется в смеси газов Ar (25 мол.%) + O_2 (75 мол.%).

Мишени для ионно-реактивного распыления диаметром 120 мм изготавливались по классической керамической технологии (размалывание–прессование–спекание) из смеси гранатообразующих оксидов и имели номинальный состав:



Распылённый ионным пучком материал конденсируется на подложке в виде аморфной плёнки, повторяющей стехиометрический состав мишени. Для формирования магнитооптической структуры граната напылённые плёнки подвергались кристаллизации посредством отжига на воздухе.

Для ионно-реактивного напыления использована серийная вакуумная напылительная установка УРМ 3-279.014, оборудованная ионным источником с кольцевым анодом для очистки подложек и напылительной системой «Холодок-1» со сходящимся пучком ионов для нанесения плёнок ионно-лучевым распылением [A1].

Для отжига применялась серийная муфельная печь Nobertherm B130 (Германия) шахтного типа с программным управлением. Отжиг осуществлялся при температурах 700°C (гранат M1), 680°C (гранаты M2 и M4) и 650°C (гранат M3).

2.1.2 Контроль толщины

Одним из важнейших параметров синтеза тонких плёнок и функциональных слоёв является их толщина. При этом сам параметр толщины в случае нанометровых слоёв не является величиной строго определённой, поскольку шероховатость поверхности таких слоёв может быть сравнима, а иногда и превышать статистически усреднённое значение толщины. Особенно это характерно для островковых и структурно неоднородных плёнок, например, в окрестности порога перколяции. В этом случае вводится понятие эффективной толщины, т.е. толщины, которую имела бы плёнка при её равномерном заполнении подложки. По-другому, эффективная толщина равна объёму материала плёнки, осаждённому на единичную площадь подложки [4].

Параметр эффективной толщины крайне важен именно при напылении тонких плёнок, поскольку эффективная толщина плёнки вне зависимости от её структуры будет определяться количеством распылённого вещества и долей общего потока, которая конденсировалась на подложку.

Именно на таком принципе построен метод контроля толщины осаждаемых покрытий посредством полного испарения фиксированной загрузки [4]. Данный метод предполагает предварительное взвешивание (определение объёма) загружаемой партии испаряемого вещества с последующим его полным испарением. Метод позволяет

получать покрытия заданной толщины без привязки к скорости распыления, однако он требует дополнительной калибровки.

Метод полного испарения фиксированной загрузки применялся в работе для контроля толщины осаждаемых плазменных покрытий при термическом напылении. При необходимости получения плёнок с эффективной толщиной в единицы нанометров сперва напылялся «толстый» образец-свидетель, толщина которого определялась другими независимыми методами (например, оптической интерферометрии), а затем корректировалась масса загрузки и расстояние от испарителя до подложки для достижения необходимых значений.

Второй способ контроля толщины осаждаемых покрытий, который применялся при магнетронном и ионно-реактивном напылении функциональных слоёв, основан на постулате о том, что при постоянных электро- и термодинамических условиях скорость распыления мишени (а значит и скорость напыления) является квазипостоянной. Таким образом, зная скорость напыления можно контролировать толщину осаждаемого покрытия посредством задания времени напыления.

Данный способ плохо применим к термическому напылению, поскольку скорость распыления сильно зависит от количества загрузки. Кроме того, способ контроля толщины по времени напыления также требует предварительной калибровки на образце-свидетеле другим независимым методом (например, оптической интерферометрии) с целью определения скорости осаждения.

В качестве независимого метода контроля толщины напылённых плёнок применялся метод оптической интерферометрии с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4. Микроинтерферометр МИИ-4 представляет собой оптический микроскоп «на отражение», совмещённый с интерферометром Майкельсона.

Для измерения толщины плёнки с помощью микроинтерферометра, необходимо удалить часть плёнки с поверхности плоской полированной подложки. Это можно сделать с помощью экранирования участка подложки при конденсации плёнки или за счёт удаления части уже конденсированной плёнки (механическое царапанье, ионное или химическое травление и т.д.). В результате на границе плёнки и удалённого участка образуется ступенька, имеющая чёткую границу.

Свет, отражённый от поверхности образца в области ступеньки складывается в интерферометре с опорным пучком и формирует систему интерференционных полос. Среди интерференционных полос, образованных при отражении света от плёнки и от подложки, можно выделить нулевую ахроматическую полосу (рис. 2.1а). Она не имеет спектральной окраски (белый цвет) и служит для определения направления и величины

интерференционного сдвига. Для определения толщины плёнки используют монохроматическое излучение (в МИИ-4 применяются фильтры) с фиксированной длиной волны λ . Исследования в белом цвете позволяют оценить смещение на целое количество периодов интерференции (при высоте ступени более $\lambda/2$) по смещению ахроматической полосы, а исследования в монохроматическом свете позволяют повысить точность определения высоты.

На рис. 2.1б показана интерференционная картина, полученная в зелёном свете с длиной волны $\lambda = 532$ нм.

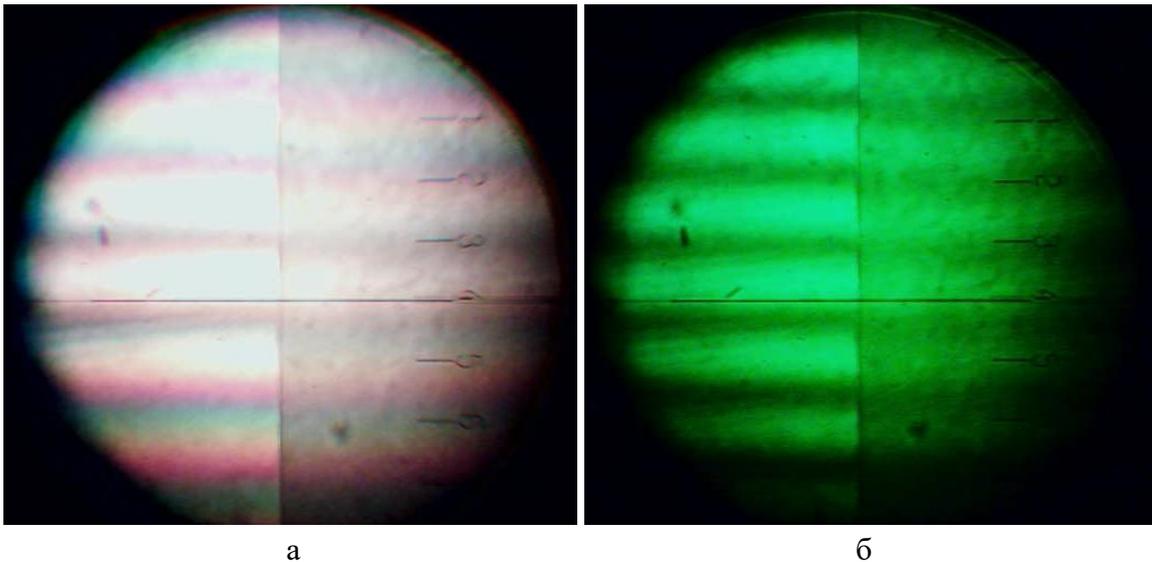


Рис. 2.1. Интерференционная картина, полученная при отражении от поверхности образца плёнки Au/GGG, на границе ступеньки «плёнка-подложка»:

а – в белом свете, б – в зелёном свете с $\lambda = 532$ нм.

На линии ступеньки наблюдается сдвиг интерференционной картины на величину Δl . Относительный сдвиг $\Delta l / l$ характеризует толщину плёнки, где l – период интерференции или расстояние между максимумами (минимумами) интерференционной картины.

Если плёнка непрозрачная и световой пучок падает перпендикулярно к плоскости образца, то геометрическая разность хода лучей, отраженных от поверхностей подложки и плёнки, будет равна:

$$\delta = 2h = N\lambda, \quad (2.1)$$

где h – высота ступеньки (толщина плёнки), λ – длина волны падающего излучения, N – натуральное число.

Преобразуя (2.1), получим выражение для отыскания толщины плёнки:

$$h = \frac{N\lambda}{2} = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{\lambda}{2}, \quad (2.2)$$

где l – расстояние между максимумами (минимумами) интерференционной картины (период интерференции), Δl – смещение интерференционной картины слева и справа от ступени «плёнка-подложка» (см. рис. 2.2).

Если же плёнка прозрачная, то часть света пройдёт сквозь плёнку и отразится от оптической границы на интерфейсе «плёнка-подложка». Если диэлектрическая плёнка имеет показатель преломления n , то его следует учитывать и формула (2) примет вид:

$$h = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{\lambda}{2(n-1)}. \quad (2.3)$$

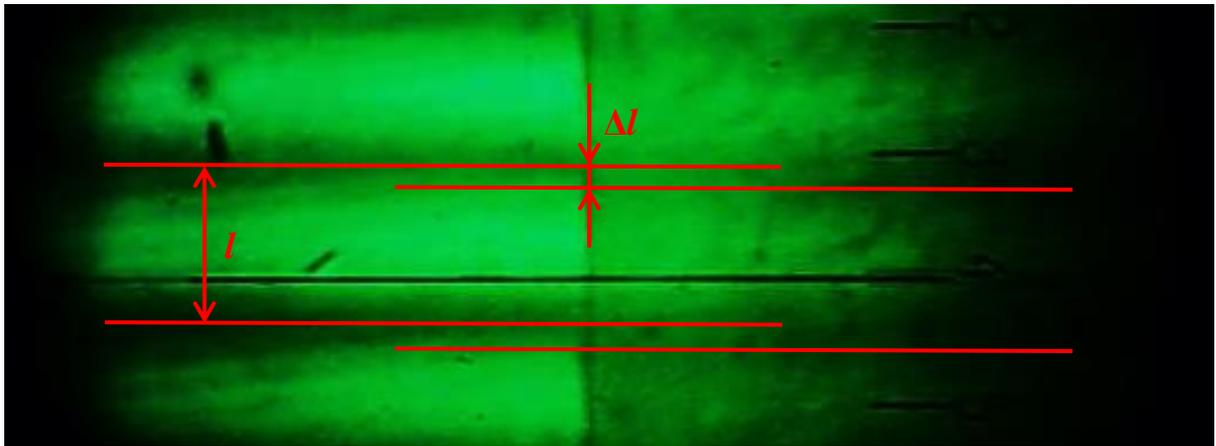


Рис. 2.2. Определение смещения интерференционной картины.

Анализ интерференционных картин производится в цифровом виде. Для этого на окуляре микроскопа МИИ-4 крепится цифровая видеокамера, которая подключается к компьютеру и позволяет исследовать поверхность образцов в реальном времени, как в режиме микроскопа, так и в режиме интерферометра. Подобная технология позволяет существенно повысить качество анализа снимков за счёт применения современных программных средств и, как следствие, повысить точность определения толщины тонких плёнок до 10 нм, а при высоком структурном совершенстве покрытий и более.

Данный метод применялся для предварительной калибровки других методов и в качестве «выходного» контроля толщины напылённых покрытий по образцам-свидетелям.

Для эпитаксиальных плёнок невозможно получить резкую ступеньку, поскольку адгезия плёнки с подложкой крайне высокая и плёнка не поддаётся механическому удалению, а маскирование в процессе роста невозможно ввиду технологических особенностей синтеза. Поэтому для определения толщины эпитаксиальных плёнок использовался метод косо́го шлифа [A28] в сочетании с методом оптической интерферометрии [A24]. Метод предполагает выполнение косо́го шлифа на глубину, равную приблизительно двум предполагаемым толщинам плёнки. Шлиф исследуется на микроинтерферометре МИИ-4 и по смещению интерференционной картины на контрастной оптической границе плёнки и подложки относительно интерференционной картины на поверхности плёнки определяется толщина плёнки.

2.2 Синтез градиентных покрытий и слоёв

2.2.1 Метод «тонкой заслонки»

Синтез плёнок с градиентом эффективной толщины широко применяется в настоящей работе при синтезе функциональных слоёв и плазмонных покрытий. Такие неоднородные по толщине плёнки позволяют системно исследовать влияние размерных факторов на свойства слоёв, композитов и гетероструктур, при этом вся плёнка синтезируется в едином технологическом цикле при одинаковых условиях. Градиентные покрытия и слои могут быть использованы для поиска оптимальных резонансных условий и структурных параметров, для получения гибридных мод, геометрической перестройки свойств композитов и гетероструктур.

Одним из способов получения таких градиентных покрытий является авторская методика «тонкой заслонки» [103]. Суть данной методики заключается в следующем (рис. 2.3). Между испарителем 1 и подложкой 2 размещается тонкая заслонка с краем в виде остро сведённого ребра (микрозаточка). Данный острый край заслонки рассекает поток вещества от испарителя к подложке, и в следствие неточности испарителя на поверхности подложки формируется область геометрической «полутени» 4 между зонами с максимальной толщиной покрытия 5 и незапылённой подложки 6.

Если линейный размер испарителя r , расстояние между испарителем и заслонкой l , а между заслонкой и подложкой L , то ширина зоны «полутени» R может быть найдена из подобия треугольников.

$$R = \frac{L}{l} r. \quad (2.4)$$

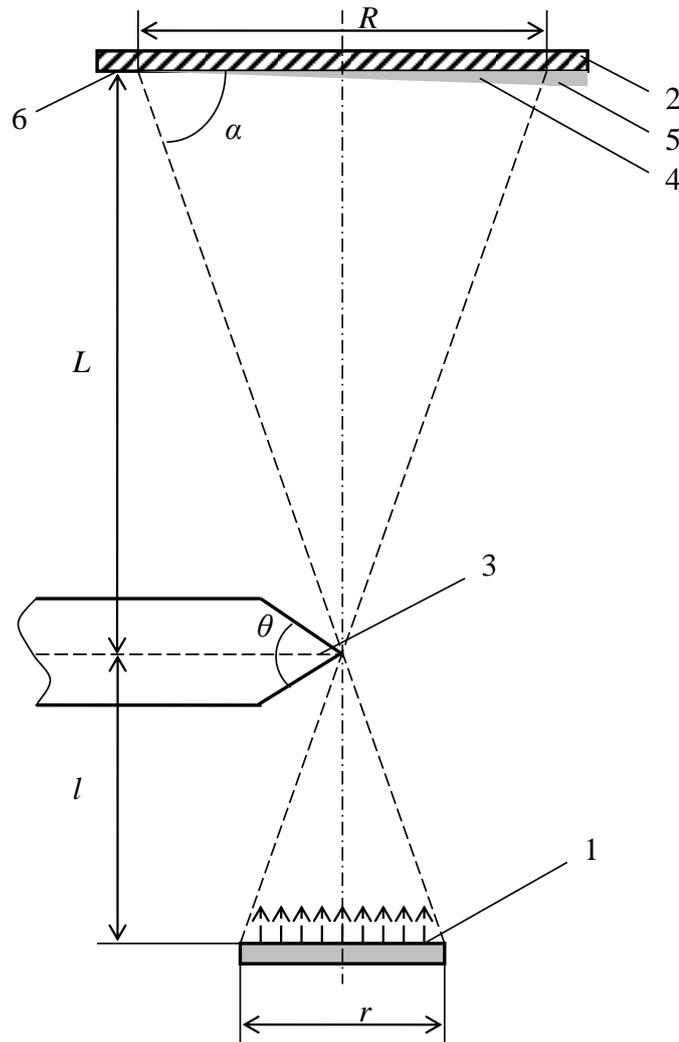


Рис. 2.3. Схема метода «тонкой заслонки» для синтеза градиентных покрытий.

Для анализа распределения толщины h_{eff} конденсированной плёнки в пределах области «полутени» проведём геометрические преобразования, исходя из сути реализации метода «тонкой заслонки» (рис. 2.4). Введём следующие допущения: источник паровой фазы имеет плоскую круглую поверхность, при этом каждая точка поверхности испарителя формирует одинаковый поток испарённого вещества, частицы паровой фазы вещества летят во все направления с одинаковой вероятностью, т.е. мы пренебрегаем диаграммой направленности потока (например, цилиндрический тигель с открытым круглым торцом, диаметр которого много меньше расстояния до подложки). Наличие заслонки с ровным краем на пути потока распылённого вещества приведёт к тому, что для

разных точек на поверхности подложки край заслонки «визуально» будет отсекал различные по площади сегменты на поверхности испарителя.

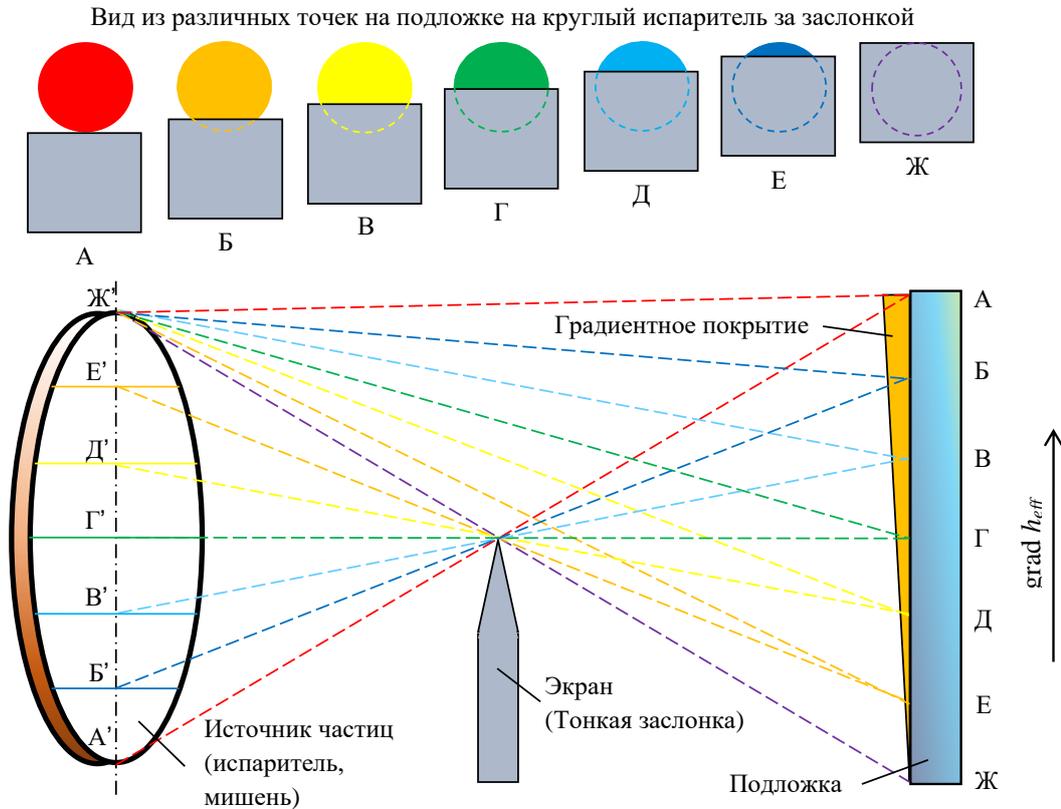


Рис. 2.4. Схема формирования градиента толщины в области «полутени» в методе «тонкой заслонки» с круглым испарителем.

На основании принятого допущения количество материала, осаждаемого в каждой точке подложки будет пропорционально площади сегмента на поверхности круглого испарителя, не закрытого заслонкой. Поскольку мы допускаем, что диаметр испарителя и диаметр подложки много меньше расстояния между ними, то можно пренебречь изменением расстояния от конкретной точки на поверхности подложки до разных точек на поверхности испарителя.

Высота незакрытого сегмента круга h_s определяется шагом ΔR вдоль градиента h_{eff} :

$$h_s = \frac{\Delta R \cdot l}{L} . \tag{2.5}$$

В то же время, высота сегмента круга может быть выражена через угол α , на который опирается дуга окружности сегмента:

$$h_s = r \left(1 - \cos \frac{\alpha}{2} \right). \quad (2.6)$$

Эффективная толщина в точке наблюдения пропорциональна площади видимого сегмента:

$$h_{eff} \sim S = \frac{r^2}{2} (\alpha - \sin \alpha). \quad (2.7)$$

Подставляем (2.5) в (2.6), выражаем α и подставляем полученное выражение в (2.7). Получаем зависимость $h_{eff} = f(\Delta R)$. Коэффициент пропорциональности в (2.7) подбирается исходя из максимальной толщины плёнки в точке $\Delta R = 0$. На рис. 2.5 представлен результат расчёта градиента распределения эффективной толщины плёнки $h_{eff}(\Delta R)$ вдоль области «полутени». Видно, что профиль распределения имеет «интегралоподобную» форму, при этом центральная часть профиля (примерно 50% от всей ширины «полутени») имеет зависимость $h_{eff}(\Delta R)$ близкую к линейной.

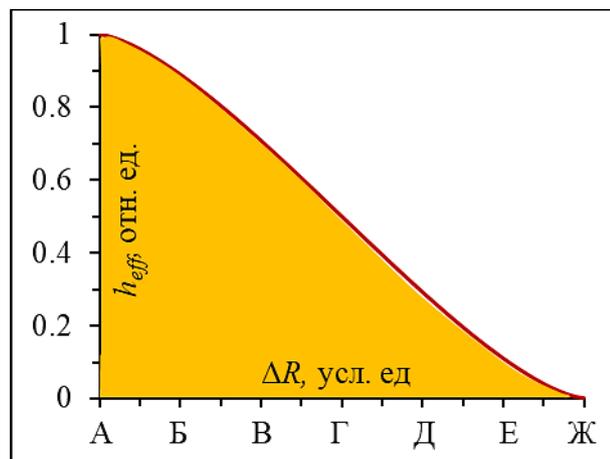


Рис. 2.5. Форма профиля эффективной толщины h_{eff} плёнки вдоль градиента в области «полутени».

2.2.2 Неоднородное напыление

Второй метод получения градиентных покрытий предполагает напыление в неоднородном потоке частиц распылённого вещества без использования механических препятствий типа «заслонка». Подобный метод может быть реализован, например, при магнетронном напылении с кольцевой зоной эрозии мишени [3, 4, 6–8]. Для этого автором

построена аналитическая модель и проведены экспериментальные исследования, выполнен анализ сравнения модельных и экспериментальных результатов.

В рамках разработанной математической 3D-модели (рис. 2.6) рассматриваются две параллельные поверхности: поверхность мишени xu и поверхность подложки $x'y'$, отстоящие друга на расстоянии l . Рассмотрим две точки: А на поверхности xu с цилиндрическими координатами $(r, \varphi, 0)$ и В на поверхности $x'y'$ с координатами (r_i, φ_i, d) .

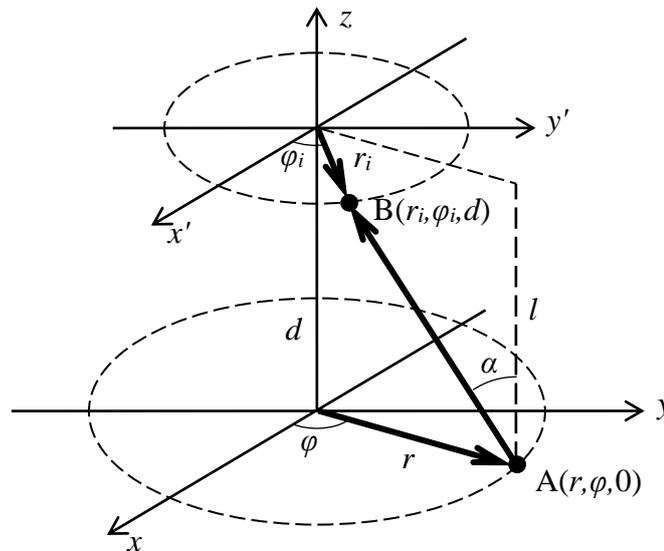


Рис. 2.6. Модель расчёта распределения толщины функциональных слоёв при магнетронном напылении.

Квадрат расстояния от точки А до В:

$$(AB)^2 = (r \cos \varphi - r_i \cos \varphi_i)^2 + (r \sin \varphi - r_i \sin \varphi_i)^2 + l^2. \quad (2.8)$$

Кольцевую зону эрозии на поверхности мишени можно задать в виде функции Гаусса с радиальной симметрией.

$$j = \frac{C}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(r - \langle r \rangle)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.9)$$

где j – вероятность распыления мишени в точке с радиус вектором r в направлении, нормальном к поверхности, C – вариативная константа, определяющая интенсивность распыления (аналог мощности), $\langle r \rangle$ – радиус кольцевой зоны эрозии мишени, σ –

вариативная константа (среднеквадратичное отклонение), определяющая ширину зоны эрозии.

Тогда поток распылённых частиц с поверхности dS

$$dI = j \cdot dS = j \cdot r dr d\varphi. \quad (2.10)$$

На рис. 2.7 показаны 2D и 3D диаграммы потока частиц, в направлении нормальном к поверхности, при распылении мишени с кольцевой зоной эрозии.

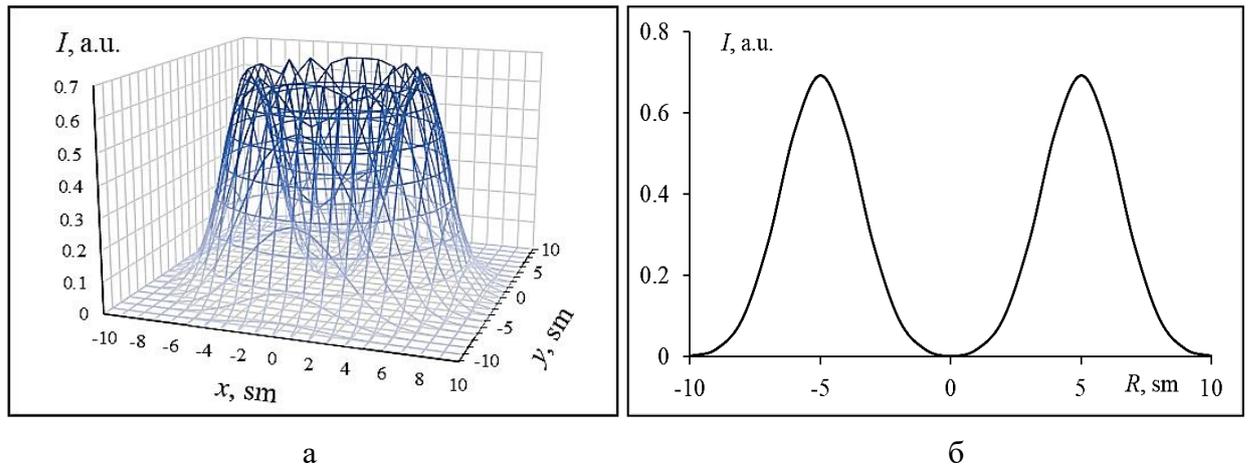


Рис. 2.7. Модель распыления мишени: а – 3D-диаграмма потока частиц, в направлении нормальном к поверхности, б – диаметрально сечение рисунка а.

Зависимость интенсивности потока частиц в направлении, отличном от нормального, можно задать с помощью диаграммы направленности. В нашей модели диаграмма направленности задаётся в виде функции косинуса.

$$dI_{\alpha} = dI \cdot \cos \alpha = dI \frac{l}{AB}, \quad (2.11)$$

где α – угол отклонения искомого направления от нормали к поверхности мишени (см. рис. 2.6).

Таким образом прирост толщины dh в точке В подложки за счёт потока частиц из точки А мишени можно определить как:

$$dh = \frac{dI_{\alpha}}{(AB)^2} = dI \frac{l}{(AB)^3} = j \frac{l \cdot r dr d\varphi}{(AB)^3}. \quad (2.12)$$

Полная толщина покрытия в каждой точке на подложке будет определяться как сумма (интеграл) всех приростов dh от всех точек мишени. Так, подставляя (2.8) и (2.9) в (2.12), получим:

$$h(r_i, \varphi_i, l) = \frac{l \cdot C}{\sigma \sqrt{\pi}} \cdot \int_0^R \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{(r - r_i)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \frac{r dr d\varphi}{\left[(r \cos \varphi - r_i \cos \varphi_i)^2 + (r \sin \varphi - r_i \sin \varphi_i)^2 + l^2\right]^{3/2}}. \quad (2.13)$$

На рис. 2.8 показаны 3D-диаграммы распределения толщины осаждённого слоя при разном значении расстояния от мишени до подложки. Видно, что при малых расстояниях от мишени до подложки (меньше радиуса зоны эрозии) в центре напылённого слоя имеется локальный минимум толщины, окружённый «кольцом» с максимальной толщиной. При расстоянии примерно равном радиусу зоны эрозии в центре напылённого слоя наблюдается участок с однородным покрытием («плато»). На расстояниях больших чем радиус зоны эрозии распределение напылённого слоя по толщине имеет форму «пологого холма» с радиальной симметрией.

Для подтверждения аналитических расчётов были выполнены экспериментальные исследования распределения толщины напылённых слоёв. В качестве тестовых использовались слои нитрида титана. Напыление осуществлялось реактивным методом с помощью магнетрона постоянного тока с кольцевой зоной эрозии титановой мишени диаметром 90 мм в атмосфере аргона и азота.

Подложки из ситалла размещались неподвижно на различном расстоянии от мишени. Контроль толщины напылённых слоёв осуществлялся с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 с блоком цифровой обработки интерференционных снимков (см. подпункт 2.1.2).

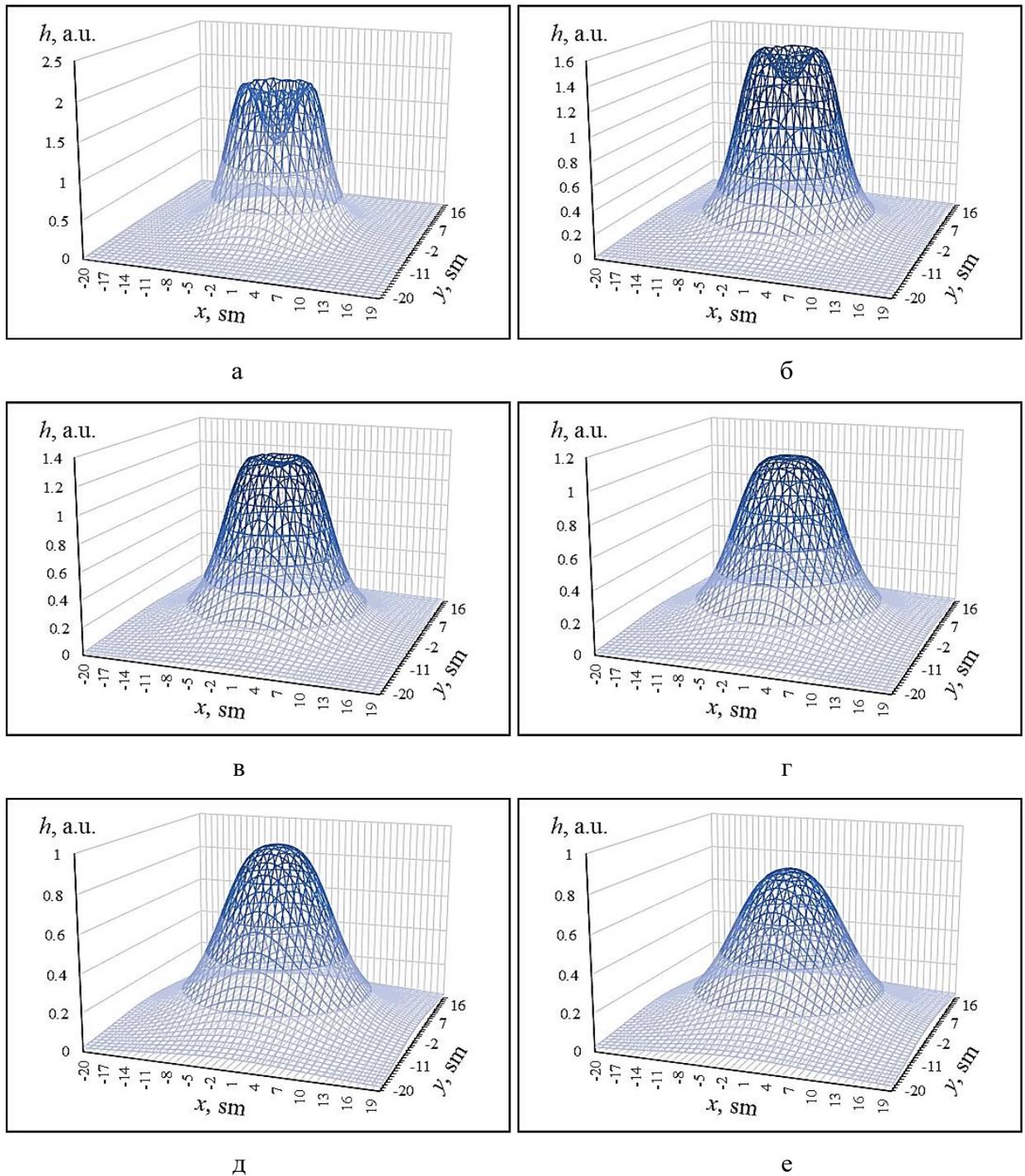


Рис. 2.8. Распределение толщины осаждённого слоя при разном значении расстояния от мишени до подложки: а – 20 мм, б – 30 мм, в – 40 мм, г – 50 мм, е – 60 мм, ж – 70 мм.

На рис. 2.9 показаны результаты экспериментального исследования распределения толщины напылённых слоёв [A11]. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная кривая – модельный анализ. Видно, что экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами математического анализа.

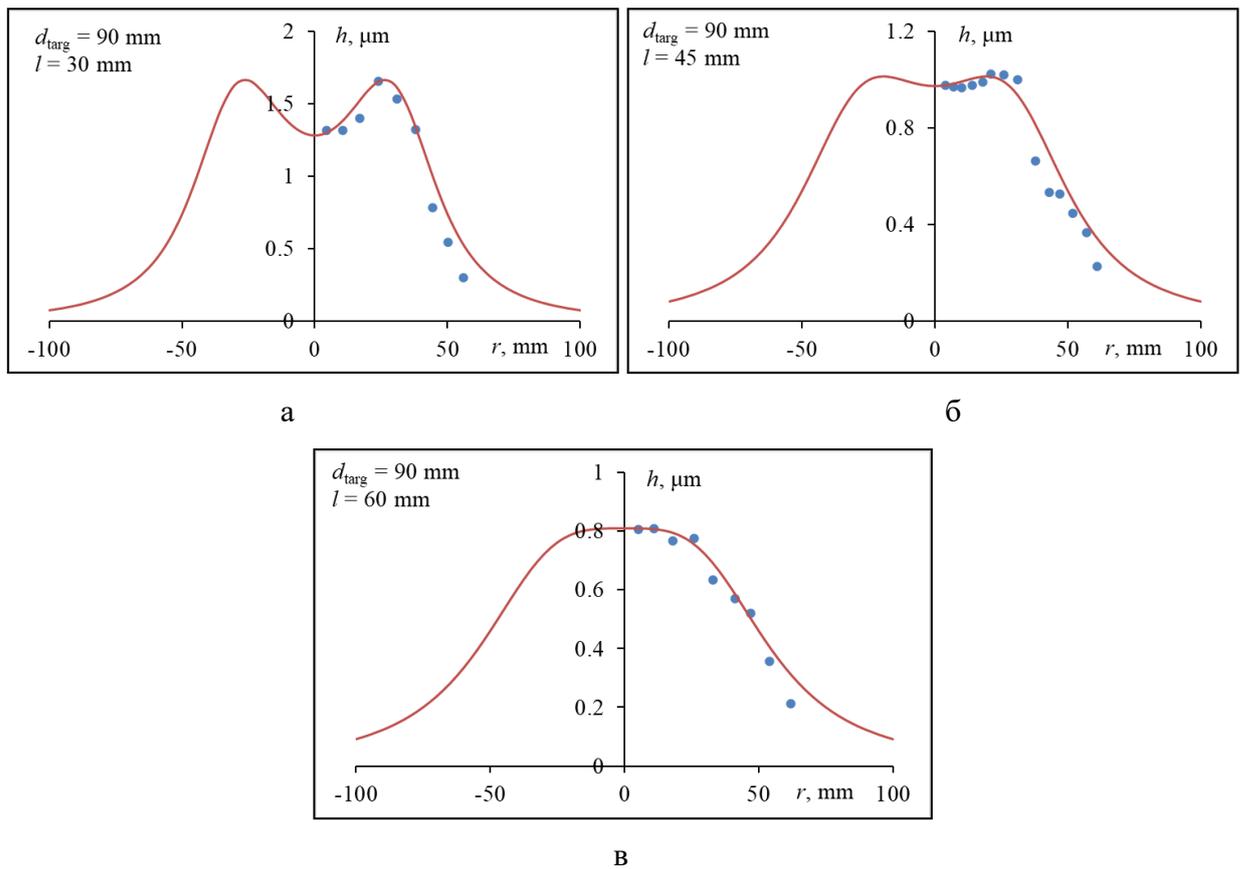


Рис. 2.9. Результаты экспериментального измерения распределения толщины напылённых слоёв TiN (точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – модельный анализ): а–в) плёнки, полученные на разном расстоянии от мишени l (указана в легенде к рисункам).

Таким образом показано, что при напылении тонких функциональных слоёв в неоднородном потоке с помощью магнетронного распыления мишени с кольцевой зоной эрозии на поверхности подложки формируется сильно неоднородное по толщине покрытие. Форма профиля распределения толщины покрытия определяется как параметрами зоны эрозии мишени, так и в значительной степени расстоянием от мишени до подложки. Показано, что на расстоянии примерно равном радиусу зоны эрозии в центре подложки формируется участок покрытия с однородной толщиной. За пределами радиуса зоны эрозии толщина покрытия монотонно спадает, образуя направленный градиент с круговой симметрией.

2.2.3 Неоднородное травление

Ещё один метод формирования градиентных плёнок и функциональных слоёв предполагает неоднородное стравливание поверхности ионным пучком [A28]. В данном случае реализуется, по сути, обратная задача синтеза – не увеличения полезного слоя

конденсата, а удаления лишнего объёма конденсата. Данный метод подходит как для напылённых плёнок, так и для эпитаксиальных.

В настоящей работе ионное травление осуществлялось с использованием вакуумной установки “МВУ ТМ Плазма 06” (НИИ ТМ, Зеленоград) в плазме Ar^+ при давлении 1 Па (остаточное давление атмосферных газов не хуже $5 \cdot 10^{-3}$ Па). В данной установке плазма генерируется за счёт тлеющего высокочастотного разряда (13.6 МГц). Травление поверхности образца происходит за счёт высокочастотного смещения на водоохлаждаемый предметный столик от независимого генератора (13.6 МГц).

На рис. 2.10 показан метод формирования градиентного 3D-профиля плёнки вблизи края зоны травления. Для этого при ионном травлении на поверхность плёнки накладывается толстая (порядка 500 мкм) маска из немагнитного диэлектрика (кварц, гадолиний-галлиевый гранат). Ионы аргона при взаимодействии с поверхностью диэлектрика создают наведённый положительный заряд, как показано на рис. 2.10а [А6]. Краевые эффекты на границе маски (в том числе и полевое взаимодействие ионов Ar^+ с наведённым поверхностным зарядом) приводят к искривлению ионного потока и формированию градиента скорости травления. Таким образом, вблизи границы маски формируется край плёнки с гладким 3D-профилем.

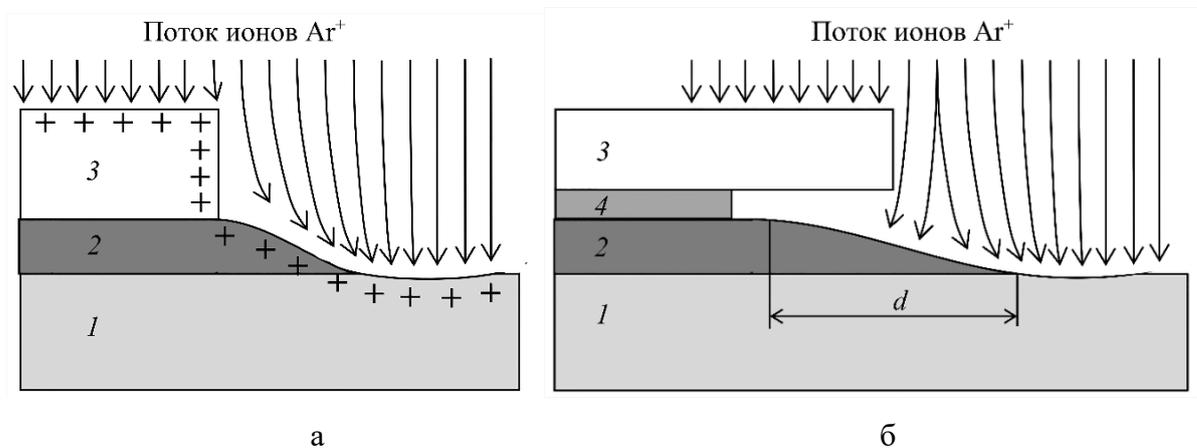


Рис. 2.10. Схема формирования гладкого 3D-профиля края плёнки при расположении маски непосредственно на поверхности плёнки (а) и над поверхностью плёнки (б): 1 – подложка; 2 – плёнка; 3 – маска; 4 – поддерживающая маску вставка фиксированной толщины. Стрелками схематично показано распространение потока ионов аргона в процессе травления, символами «+» обозначен наведённый электростатический заряд на диэлектрической поверхности маски и плёнки.

Ширину области гладкого 3D-профиля края d можно варьировать от единиц до сотен микрон при создании зазора между краем маски и плёнкой, как показано на рис. 2.10б. В данном случае разная скорость травления под маской обеспечивается за счёт краевого эффекта геометрической полутени: скорость травления определяется вероятностью проникновения потока плазмы под маску. Изменение высоты зазора изменяет и вероятность проникновения потока плазмы под маску и, как следствие, влияет на ширину области гладкого профиля края d . Подобный метод неоднородного потока геометрически подобен методу «тонкой заслонки» для напыления покрытий с градиентом толщины вдоль выделенного направления. Принцип образования неоднородного потока и формирования геометрической полутени на поверхности образца был подробно рассмотрен в подпункте 2.2.1 настоящей главы.

Следует отметить, что искривление линий ионного тока за счёт краевых эффектов приводит к уплотнению плазмы вблизи границы маски. В результате этого сразу за пределами гладкого края плёнки возникает углубление в подложке (по отношению к остальной части стравленной поверхности).

Экспериментальный анализ геометрической формы 3D-профиля края плёнки осуществляли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Ширину области гладкого профиля определяли по масштабной шкале в окуляре микроинтерферометра (1 дел. = 30 мкм), высота профиля в точке исследования $h(x)$ определяли по сдвигу интерференционной картины.

2.3 Синтез плазмонных наночастиц и композитов

2.3.1 Принцип «снизу-вверх»

Для синтеза плазмонных наночастиц и композитов на их основе в настоящей работе применялись два метода. Первый из них реализует технологию по принципу «снизу-вверх» и предполагает синтез наночастиц из отдельных атомов конденсата при их непосредственном осаждении на подложку. Известно, что на начальном этапе конденсации атомы, адсорбированные на поверхность, за счёт диффузии образуют островковые скопления (за исключением послойного механизма роста Франка – Ван-дер-Мерве, для которого, вообще говоря, требуется соблюдение особых условий) [4].

С точки зрения теории перколяции такие островковые плёнки представляют собой фазовое состояние ниже точки перколяционного перехода. Для формирования таких островковых покрытий весьма целесообразно применять технологию «тонкой заслонки» (см. подпункт 2.2.1) для напыления градиентного покрытия. Подобные градиентные

плёнки в самой тонкой части представляют собой островковые покрытия ниже порога перколяции. Островковая структура в «тонкой» части градиента в таком случае формируется всегда независимо от полной толщины напылённого слоя, скорости напыления и температуры подложки. Кроме того, метод «тонкой заслонки» позволяет сформировать структуру островкового покрытия с монотонно меняющимся размером наночастиц, что даёт возможность выполнять систематические сравнительные исследования влияния размерных эффектов на плазмонные свойства наночастиц, полученных в идентичных условиях синтеза.

2.3.2 Принцип «сверху-вниз»

Второй метод синтеза плазмонных наночастиц и композитов реализует технологию по принципу «сверху-вниз» за счёт термоактивированной грануляции (ТАГ) сверхтонких плёнок. Данная грануляция осуществляется посредством отжига плёнок нанометровой толщины в вакууме, инертной атмосфере или на воздухе в результате термической активации диффузионных процессов в объёме и на поверхности плёнки. Собственно, формирование наноостровков происходит в результате релаксации напряжений поверхностных состояний на границах раздела плёнка-воздух (для определённости назовём её поверхность) и плёнка-подложка (далее – интерфейс), а также внутренних (объёмных) напряжений. Релаксация напряжений на поверхности осуществляется за счёт поверхностной самодиффузии [А3], в результате чего атомы переходят с поверхности плёнки в объём островка, тем самым снижая удельную поверхность. Механизм объёмной самодиффузии в данном случае не приводит к релаксации напряжений на поверхности плёнки, поскольку переход атома из объёма плёнки в объём островка не изменяет термодинамическое состояние системы. Однако, механизм объёмной самодиффузии в сверхтонких плёнках способен приводить к разрывам в структуре сплошного покрытия, тем самым уменьшая площадь, а значит и энергию, интерфейса. Релаксация внутренних напряжений за счёт объёмной диффузии определяет оптимальную сферообразную форму самоорганизующихся наночастиц. Более подробно механизмы и кинетика диффузии на поверхности плёнки и на интерфейсе плёнка-подложка изложены в работе [104].

В настоящей работе для синтеза плазмонных наночастиц методом термоактивированной грануляции применялся отжиг плёнок в вакууме, непосредственно после их напыления без доступа кислорода или на атмосферном воздухе. Для отжига в вакууме напылительной установки применялся столик-держатель образцов со встроенным резистивным нагревателем, который позволяет осуществлять нагрев плёнок до 750 К. Для отжига на атмосферном воздухе применялись: опытная модель вертикальной шахтной

печи и муфельная печь Nobertherm B130. Атмосферные печи позволяют производить отжиг при температурах до 1400 К.

2.4 Исследование морфологии. Методы микроскопии

Для исследования морфологии поверхности синтезированных образцов тонких плёнок, наночастиц, функциональных слоёв и структур использовались средства оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии [5].

Исследования микроструктуры поверхности и доменной структуры магнитооптических плёнок были выполнены средствами оптической микроскопии с использованием поляризационного микроскопа Leitz Ortoplan, и длиннофокусного металлографического микроскопа МБС-200. Оба микроскопа позволяют исследовать микроструктуру поверхности по методу «на отражение» и имеют встроенные источники света с возможностью поляризации падающего луча. Микроскоп Leitz Ortoplan дополнительно имеет встроенный анализатор отражённого пучка, что позволяет визуализировать доменную структуру в магнитооптических плёнках феррит-гранатов с магнитной анизотропией типа «лёгкая ось» (направление лёгкого намагничивания направленно вдоль нормали к плоскости плёнки) за счёт поворота плоскости поляризации при прохождении падающего пучка сквозь прозрачную магнитную плёнку с последующим отражением от интерфейса плёнки и подложки (магнитооптический эффект Фарадея).

Для исследования морфологии поверхности сверхтонких и наноостровковых покрытий, а также структуры фотонных кристаллов с субмикронным и нанометровым разрешением применялись методы сканирующей растровой электронной микроскопии (РЭМ). На различных этапах работы использовались различные типы электронных микроскопов: РЭМ-106 (Selmi), Regulus SU8220 (Hitachi), MAIA 3 (Tescan). Все указанные микроскопы имеют схожий принцип работы и позволяют выполнять исследования при различных режимах детектирования, а именно «детектирование вторичных электронов» и «детектирование отражённых (обратно рассеянных) электронов». Режим детектирования вторичных электронов позволяет получить хороший контраст по рельефу, а режим детектирования отражённых электронов даёт хороший контраст между компонентами образца, отличающимися химическим составом (композиционный контраст).

Отдельно следует выделить режим РЭМ-исследования морфологии поверхности ансамблей плазмонных наночастиц при наклонном падении электронного луча под углом к поверхности $\pi/4$. Данный режим позволяет оценить пространственную форму

самоорганизующихся плазмонных наночастиц. Схема данного режима исследования показана на рис. 2.11. Совмещение режимов сканирования под углом $\pi/4$ и детектирования вторичных электронов позволяет получить «объёмное» изображение рельефа, которое позволяет оценить форму наночастиц со стороны подложки.

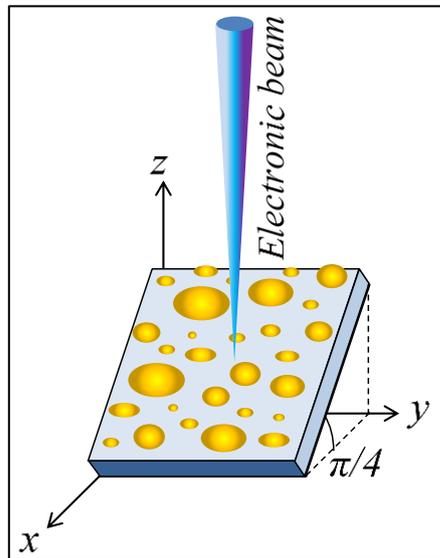


Рис. 2.11. Схема РЭМ-исследования морфологии поверхности под углом 45° .

Для получения действительно объёмного изображения рельефа поверхности применялись методы атомно силовой микроскопии (АСМ). В настоящей работе был использован АСМ-микроскоп Ntegra (NT-MDT). Данный микроскоп использует стандартные кремниевые кантилеверы с оптической регистрацией отклонений. При исследовании 3D-рельефа поверхности применялся полуконтактный метод сканирования.

Для анализа профиля самоорганизующихся плазмонных наночастиц использован метод сечений на полученных АСМ-снимках. Данный метод позволяет получить проекцию формы наночастицы в плоскости сечения, перпендикулярной к поверхности интерфейса.

2.5 Исследование оптических, магнитооптических и плазмонных свойств

2.5.1 Спектрофотометрия

Исследование спектральных характеристик взаимодействия оптического излучения с магнитоплазмонными композитами и гетероструктурами исследовались методом спектрофотометрии «на просвет» [39]. В настоящей работе использовался спектрофотометр КФК-3 с блоком цифрового управления, сбора и анализа данных.

Принцип действия спектрофотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через среду, по отношению к которой производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду. Коэффициент пропускания T исследуемого образца определяется как отношение потоков или сигналов

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T}, \quad (2.14)$$

где U и U_0 – сигналы фотоприёмника при измерении световых потоков Φ и Φ_0 , соответственно, U_T – сигнал фотоприёмника при отсутствии светового потока (темновой сигнал). Чувствительность фотоприёмника составляет 0.01 % исходного светового потока.

Развёртка спектра по длине волны в диапазоне от 320 до 1000 нм осуществляется с помощью вогнутой дифракционной решётки, $R = 250$ мм, 1200 штрихов на 1 мм. Отдельные участки спектра выделяются с помощью выходной щели монохроматора шириной 0.1 мм, что соответствует спектральному интервалу 0.9 нм. Источником излучения служит галогенная лампа КГМ 12-10, в качестве приемника излучения выступает фотодиод ФД-288Б.

Изображение выходной щели монохроматора проецируется на образец собирающей линзой. Позиционирование исследуемого образца относительно падающего пучка света выполняется с помощью двухкоординатной микроподвижки, которая позволяет выполнять смещение образца вдоль оси светового пучка для фокусировки изображения выходной щели монохроматора, и перпендикулярно оси светового пучка при необходимости исследования градиентных покрытий и структур в разных участках градиента.

2.5.2 Магнитополяриметрия

Исследование магнитооптических эффектов, в частности магнитооптического эффекта Фарадея, выполнялось с использованием лазерного и спектрального магнитополяриметров, созданных в Физико-техническом институте КФУ им. В.И. Вернадского.

Лазерный магнитополяриметр (рис. 2.12) включает в себя источник когерентного монохроматического излучения (полупроводниковый лазер) с длиной волны $\lambda = 655$ нм. Оптическая часть измерительной схемы состоит из: поляризатора, задающего плоскость поляризации луча; магнитооптического модулятора для создания переменного сигнала на фоне общего светового шума; компенсатора, для выведения полезного сигнала в нуль и

определения поворота плоскости поляризации; анализатора и фотодетектора. Магнитная система магнитополяриметра состоит из электромагнитов с полыми сердечниками (на рис. 2.12 не показаны). Электромагниты создают магнитное поле в конфигурации, при которой вектор напряжённости \vec{H} является коллинеарным по отношению к направлению волнового вектора излучения лазера.

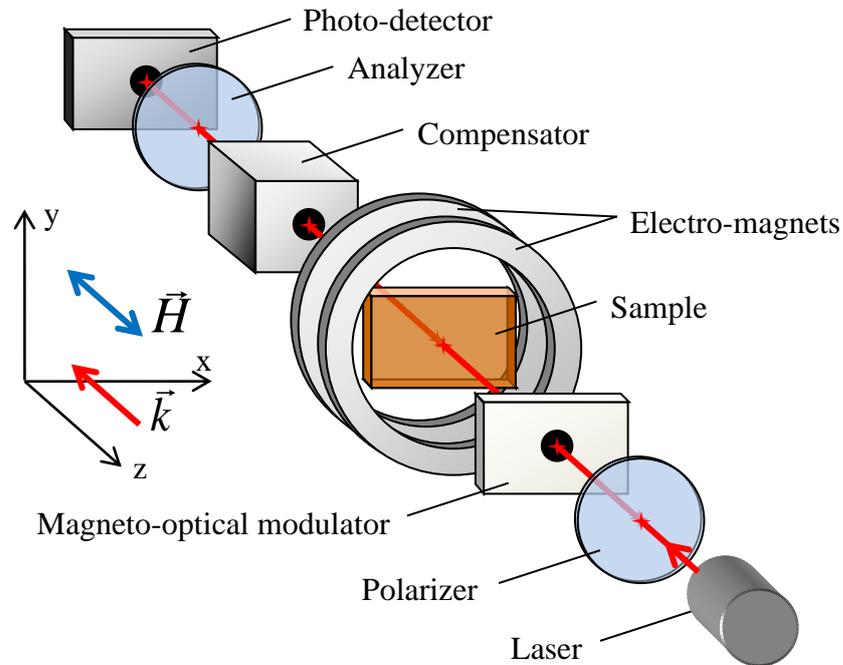


Рис. 2.12. Схема лазерного магнитополяриметра.

Лазерный магнитополяриметр позволяет регистрировать магнитооптическую (МО) петлю гистерезиса при динамическом перемагничивании исследуемого образца. Данная МО петля представляет собой зависимость угла фарадеевского вращения от величины приложенного поля.

Для исследования спектральных характеристик магнитооптического эффекта Фарадея применялся спектральный магнитополяриметр (рис. 2.13). Спектральный магнитополяриметр включает монохроматор, аналогичный по конструкции спектрофотометру КФК-3. Выходной луч монохроматора, проходя через оптическую систему с поляризатором, приобретает линейную поляризацию и фокусируется на поверхность исследуемого образца. После взаимодействия с образцом поворот плоскости поляризации определяется с помощью вращающегося анализатора и фотодетектора.

Магнитная система магнитополяриметра состоит из электромагнитов с полыми сердечниками (на рис. 2.13 не показаны). Электромагниты создают магнитное поле в

конфигурации, при которой вектор напряжённости \vec{H} является коллинеарным по отношению к направлению волнового вектора светового пучка.

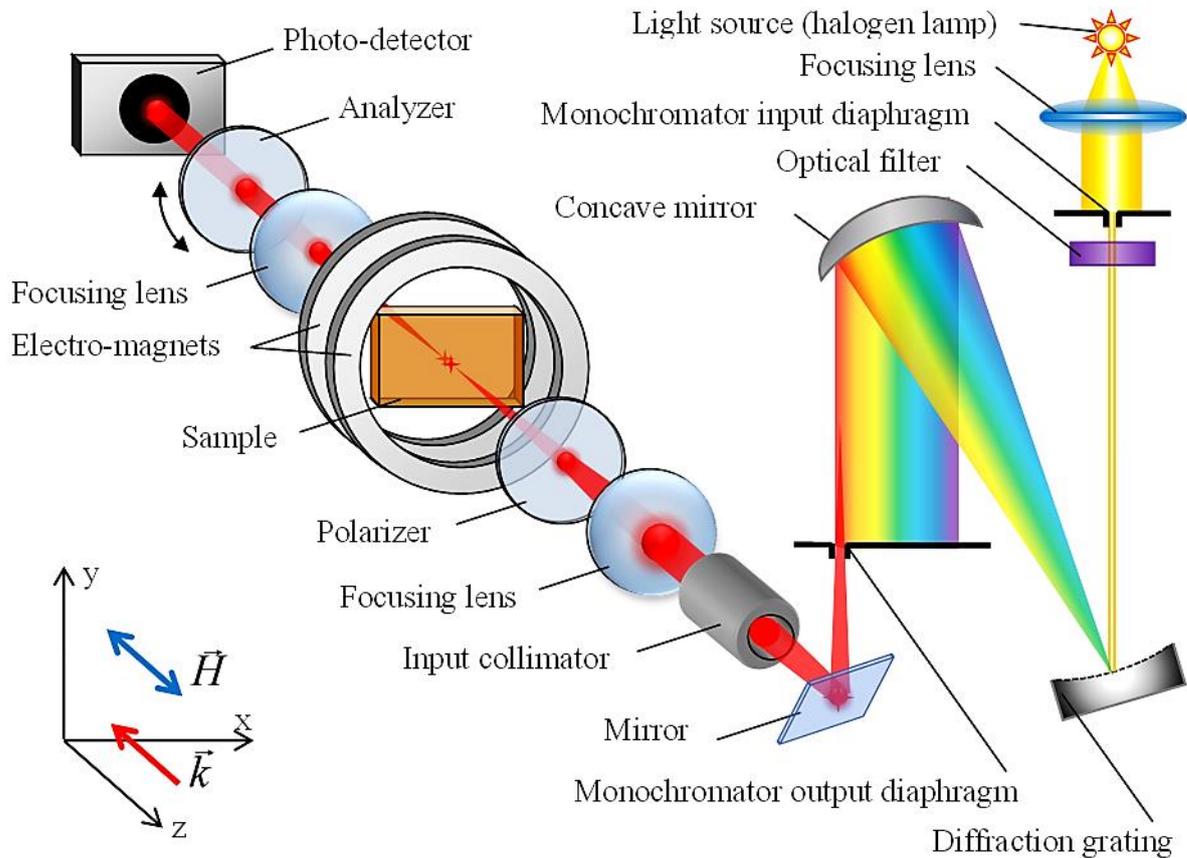


Рис. 2.13. Схема спектрального магнитополяриметра.

Спектральный магнитополяриметр позволяет определять зависимость величины эффекта Фарадея от длины волны света (спектры фарадеевского вращения) при фиксированном значении поля, либо определять зависимость величины эффекта Фарадея от напряжённости магнитного поля (МО петля гистерезиса) при фиксированном значении длины волны света. Точность определения угла МО вращения составляет 0.002 – 0.005 град (в зависимости от спектрального диапазона).

2.5.3 Эллипсометрия и угловая рефлектометрия

Исследование эффективной диэлектрической проницаемости функциональных слоёв и плазмонных нанокомпозитов осуществлялось методом оптической эллипсометрии. Эллипсометрические измерения были выполнены на лазерном нуль-эллипсометре ЛЭФ-3М-1. В данном эллипсометре в качестве источника света

используется He-Ne газовый лазер с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Измерения проводились по классической четырёхзонной методике в диапазоне углов падения $55^\circ - 75^\circ$.

Оптическая схема эллипсометра ЛЭФ-3М-1 была также использована для возбуждения и регистрации поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) в тонких металлических плёнках по схеме Кретчмана и в многорезонансных структурах по смешанной схеме Кретчмана–Отто. На рис. 2.14 показана схема возбуждения-регистрации ППР. Данная схема состоит из призмного элемента с плазмонным покрытием и двух плеч оптической системы, а именно плеча формирования возбуждающего луча (плечо поляризатора ЛЭФ-3М-1) и плеча регистрации отражённого луча. Призмный элемент представляет собой схему ввода возбуждающего луча, и вывода отражённого на базе прямоугольной стеклянной призмы полного внутреннего отражения, к гипотенузной грани которой с помощью иммерсионной жидкости крепится плазмонная плёнка на стеклянной подложке.

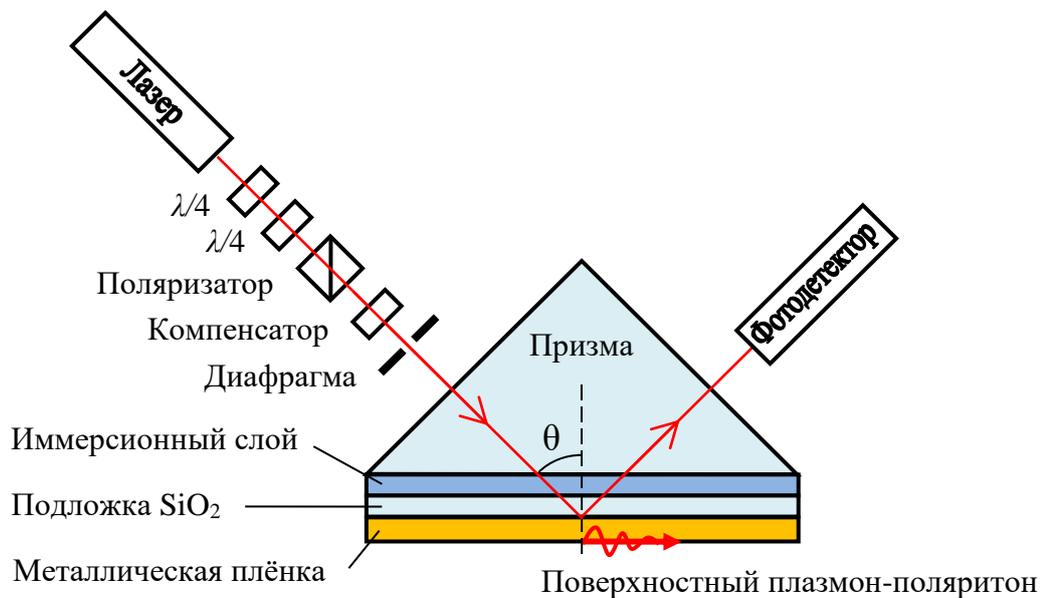


Рис. 2.14. Схема возбуждения-регистрации ППР.

Данная оптическая схема позволяет сгенерировать плоскополяризованную когерентную монохроматическую возбуждающую волну с ТМ-поляризацией и направить её на образец под определённым углом θ относительно нормали к поверхности плазмонной плёнки. Изменение угла падения луча позволяет добиться условия резонанса при фазовом синхронизме проекции волнового вектора падающего возбуждающего излучения и волнового вектора поверхностной плазмонной волны. Условие резонанса экспериментально определяется по изменению интенсивности отражённого луча (в условии резонанса часть световой энергии расходуется на возбуждение плазмон-

поляритонных колебаний). В результате резонансная кривая наблюдения поверхностных плазмон-поляритонных мод представляет собой зависимость интенсивности отражённого луча I от угла падения θ (для удобства интенсивность отражённого луча нормируется на интенсивность падающего I/I_0 , что при отсутствии преломлённого луча представляет собой коэффициент отражения Френеля R_p для p -компоненты).

2.5.4 Спектроскопия тлеющего разряда

Оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) тлеющего высокочастотного разряда применялась для исследования профиля распределения элементов по всей толщине плёнок (функциональных слоёв), а также на интерфейсе «плёнка-подложка». Исследования проводились на спектрометре-профилометре тлеющего разряда GD-Profilier 2 Horiba. Общая схема метода ОЭС показана на рис. 2.15.

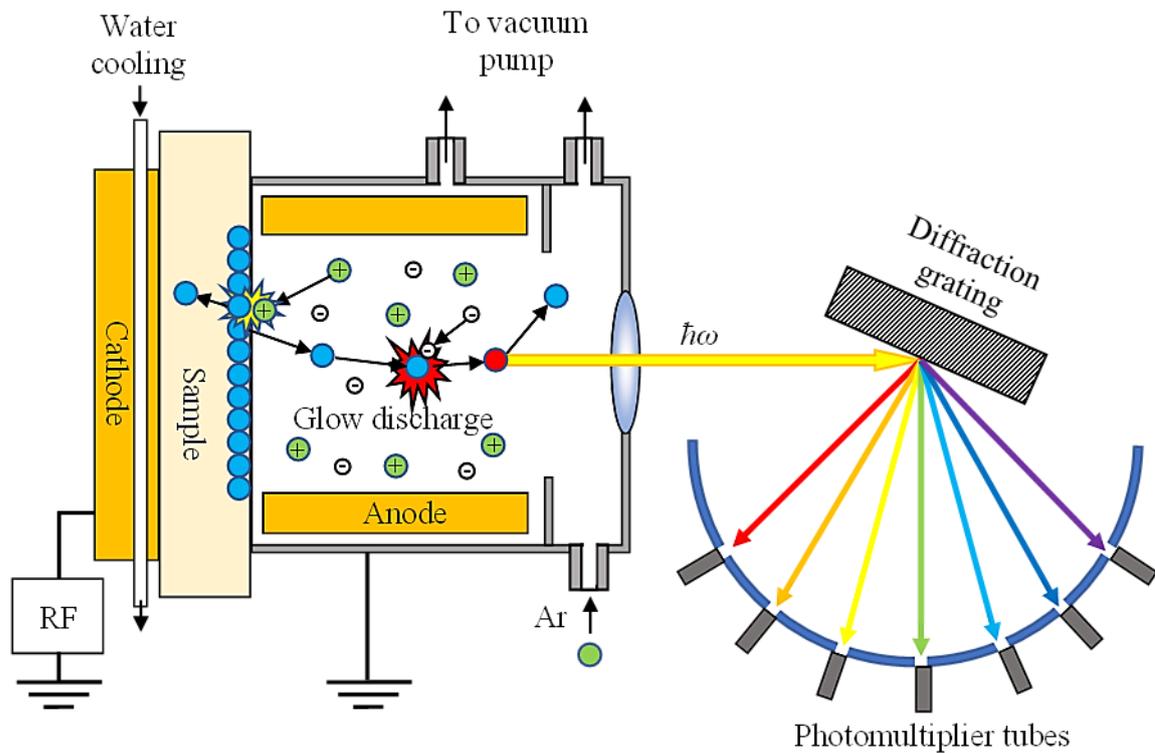


Рис. 2.15. Схема метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего ВЧ-разряда.

Распыление поверхности образца происходит за счёт бомбардировки ионами аргона. В плазме тлеющего ВЧ-разряда происходит возбуждение атомов распылённого вещества с последующим излучением оптических квантов определённой длины волны. Полученное излучение раскладывается в спектр на дифракционной решётке 2400 штр./мм и анализируется на полихроматоре в режиме реального времени. Интенсивность

соответствующих характеристических спектральных линий определяет содержание элементов на поверхности исследуемого образца. Глубина травления определяется посредством пересчёта времени травления согласно предварительной калибровке.

Итоговым результатом является зависимость интенсивности спектральных линий различных химических элементов от времени травления поверхности, которая косвенно пересчитывается в зависимость содержания химического элемента по глубине. Особенностью метода является влияние ионно-стимулированной диффузии при распылении поверхности в плазме ВЧ-разряда на изменение распределения элементов, которое приводит к искажению и асимметрии профиля и требует итоговой коррекции результатов.

2.6 Моделирование структур и процессов

2.6.1 Моделирование поверхностных плазмонов

Моделирование резонансных свойств мультрезонансных плазмонных покрытий и структур, в которых реализуются поверхностные плазмон-поляритонные моды, производили с использованием программного пакета WinSpall 3.01, математическая основа которого базируется на формализме Френеля.

В качестве входных параметров использован треугольный тип призмы с углом при вершине 90 или 120 град в зависимости от анализируемой модели, параметры падающего пучка включают тип поляризации (плоская p -типа при интенсивностной регистрации и правая круговая при фазовой регистрации) и длину волны $\lambda = 632.8$ нм (аналог He-Ne лазера). Структура исследуемой модели формируется в виде слоёв с заданными оптическими параметрами.

В качестве оптических параметров слоёв задавалась толщина слоя, действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости. Так в качестве материала призмы, в зависимости от модели, использован кварц с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.112 + 0.06i$, либо гадолиний-галлиевый гранат $\epsilon_{\text{GGG}} = 3.842 + 0.1i$ для плазмонных слоёв (Au) $\epsilon_{\text{Au}} = -11.647 + 1.263i$, оптические слои кварца имели параметры аналогичные призме, диэлектрическая проницаемость внешних слоёв и окружающей среды в зависимости от задач варьировалась в диапазоне от 1 до 2. При моделировании неоднородных слоёв с монотонно меняющейся ϵ их объём разбивался на тонкие слои, для которых ϵ менялась дискретно в пределах требуемой функции распределения.

Оптимизация моделей мультрезонансных гетероструктур осуществлялась посредством динамического изменения структурных и оптических параметров слоёв в

сочетании с графической визуализацией эволюции резонансных кривых при вариации параметров. Для поиска точек экстремума в области резонансных пиков использовались стандартные программные средства для анализа полученных резонансных кривых.

Полученные таким образом данные представляют собой результаты математического моделирования плазмонных свойств мультрезонансных гетероструктур, позволяющие как исследовать влияние различных параметров (толщина слоёв, внешнее окружение и т.д.) на резонансные свойства исследуемых объектов, так и оптимизировать параметры моделируемых структур для достижения требуемых результатов.

В программа WinSpall помимо плазмонных резонансов выполнялся анализ эллипсометрических моделей гранулированных плазмонных покрытий и композитов. Подобное моделирование позволило провести анализ эллипсометрических параметров, полученных экспериментально и преобразовать их в значения оптических констант исследуемых объектов.

2.6.2 Моделирование локализованных плазмонов

Для математического моделирования особенностей возбуждения локализованного плазмонного резонанса в металлических наночастицах и металл-диэлектрических нанокомпозитах использована электродинамическая модель рассеяния в квазистатическом приближении. Рассмотрим модель рассеяния на сферической металлической наночастице (МНЧ), расположенной в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_{env} для определения спектрального положения локализованного плазмонного резонанса. Коэффициент экстинкции для сферической частицы радиуса r_{NP} описывается выражением [45, 105, 106]:

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im}(\delta), \quad (2.15)$$

где $x = 2\pi\epsilon_{env}^{1/2} / \lambda$ – волновое число в среде (λ – длина волны), а δ – комплексная поляризуемость МНЧ, которая определяется выражением:

$$\delta = r_{NP}^3 \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{env}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_{env}} = r_{NP}^3 g. \quad (2.16)$$

Здесь $\epsilon_{NP} = \epsilon'_{NP} + i\epsilon''_{NP}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость МНЧ радиусом r_{NP} . Считая ϵ_{env} действительным (непоглощающая среда), выразим g из (2.16):

$$\operatorname{Re}(g) = \frac{(\varepsilon'_{\text{NP}} - \varepsilon_{\text{env}})(\varepsilon'_{\text{NP}} + 2\varepsilon_{\text{env}}) + \varepsilon''_{\text{NP}}{}^2}{(\varepsilon'_{\text{NP}} + 2\varepsilon_{\text{env}})^2 + \varepsilon''_{\text{NP}}{}^2}, \quad (2.17.1)$$

$$\operatorname{Im}(g) = \frac{3\varepsilon_{\text{env}}\varepsilon''_{\text{NP}}{}^2}{(\varepsilon'_{\text{NP}} + 2\varepsilon_{\text{env}})^2 + \varepsilon''_{\text{NP}}{}^2}. \quad (2.17.2)$$

Подставляя (2.17.2) в (2.15), получим для спектральной зависимости коэффициента экстинкции [107, 108]:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{8\pi r_{\text{NP}}^3 \varepsilon_{\text{env}}^{1/2}}{\lambda} \cdot \frac{3\varepsilon_{\text{env}}\varepsilon''_{\text{NP}}{}^2}{(\varepsilon'_{\text{NP}} + 2\varepsilon_{\text{env}})^2 + \varepsilon''_{\text{NP}}{}^2}. \quad (2.18)$$

В случае, когда $r_{\text{NP}} \ll \lambda$, спектральная зависимость для ε_{NP} определяется выражением [108]:

$$\varepsilon_{\text{NP}} = \varepsilon_{\text{M}} + 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega(\omega + i\omega_{\text{t}})}. \quad (2.19)$$

Здесь $\varepsilon_{\text{M}} = \varepsilon'_{\text{M}} + i\varepsilon''_{\text{M}}$ – частотная (спектральная) зависимость комплексной диэлектрической проницаемости для объёмного металла. В случае Au спектральная зависимость для действительной и мнимой частей ε_{M} представлена на рис. 2.16 [109]. В уравнении (2.19) $\omega = 2\pi c/\lambda$ – частота возбуждающего излучения, а собственная плазменная частота ω_{p} определяется как $\omega_{\text{p}} = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}\right)^{1/2}$, где ε_0 – диэлектрическая постоянная, n – концентрация электронов в металле, e/m – удельный заряд электрона. Частота столкновения электронов ω_{t} определяется из соотношения: $\omega_{\text{t}} = v_{\text{F}}/l + 2v_{\text{F}}/r_{\text{NP}}$, где v_{F} – скорость Ферми, l – длина свободного пробега электрона.

Поскольку глубина проникновения поля резонирующей частицы ограничена, то часто целесообразно рассматривать композит как совокупность металлических наночастиц, заключённых в диэлектрическую оболочку (такая модель хорошо применима к тонким плёнкам с металлическими включениями).

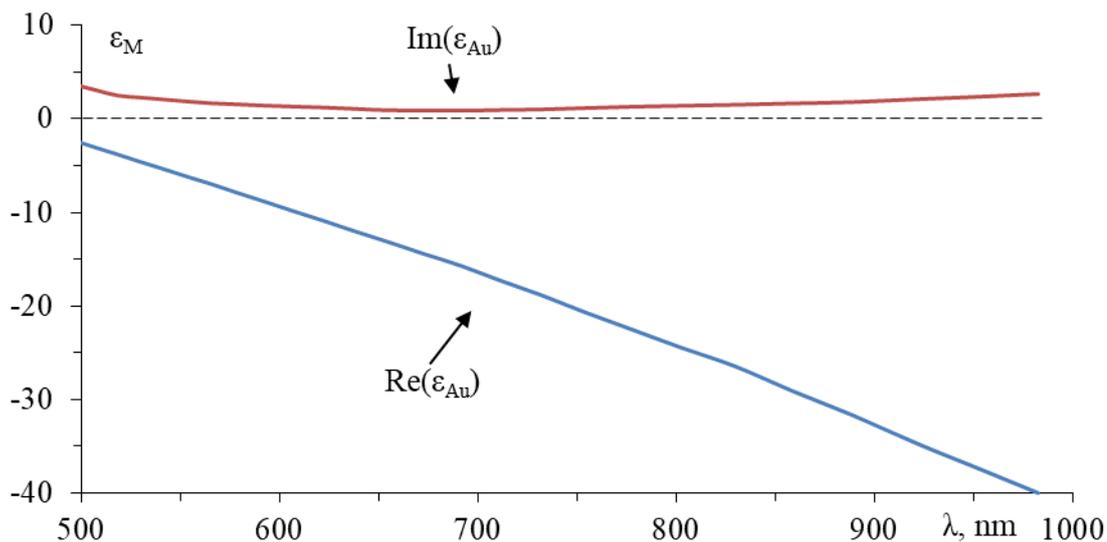


Рис. 2.16. Дисперсионные кривые для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости объёмного образца Au [109].

Комплексная поляризуемость δ (см. формулу (2.15)) для МНЧ в диэлектрической оболочке определяется выражением [110]:

$$\delta = r_{\text{NP}}^3 \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\text{env}})(\epsilon_{\text{NP}} + 2\epsilon_s) + f(\epsilon_{\text{NP}} - \epsilon_s)(\epsilon_{\text{env}} + 2\epsilon_s)}{(\epsilon_s + 2\epsilon_{\text{env}})(\epsilon_{\text{NP}} + 2\epsilon_s) + f(\epsilon_{\text{NP}} - \epsilon_s)(2\epsilon_s - 2\epsilon_{\text{env}})} = r_{\text{NP}}^3 g. \quad (2.20)$$

Здесь ϵ_s – диэлектрическая проницаемость оболочки, $f = (r_{\text{NP}}/r_s)^3$ – объёмная доля металлического ядра в НЧ с оболочкой.

Выразим комплексную функцию g из выражения (2.20) в виде:

$$g = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_{\text{env}} \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_{\text{env}} \epsilon_b}, \quad (2.21)$$

где

$$\epsilon_a = \epsilon_{\text{NP}}(3 - 2f') + 2\epsilon_s f', \quad (2.22.1)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_{\text{NP}} f' + \epsilon_s(3 - f'), \quad (2.22.2)$$

$$f' = 1 - f = 1 - (r_{\text{NP}}/r_s)^3. \quad (2.22.3)$$

При этом условии дипольного резонанса выполняется при равенстве нулю действительной части знаменателя в (2.21) [108, 111]:

$$\operatorname{Re}(\varepsilon_s \varepsilon_a + 2\varepsilon_{\text{env}} \varepsilon_b) = 0. \quad (2.23)$$

Для анализа плазмонной диполь-дипольной моды (d - d -моды) применялась модель диполь-дипольного взаимодействия соседних плазмонных наночастиц с учётом влияния диэлектрической оболочки. В случае параллельной ориентации соседних диполей с дипольным моментом P (в рамках модели примем диполи одинаковыми), находящихся на расстоянии a друг от друга, эффективное электрическое поле, действующее на диполь, будет складываться из поля внешнего E_0 и поля соседнего диполя [112]:

$$E = E_0 - \frac{P}{a^3}. \quad (2.24)$$

Тогда результирующий дипольный момент частицы определяется выражением:

$$P = g r_{\text{NP}}^3 \left(E_0 - \frac{P}{a^3} \right). \quad (2.25)$$

Выразив из (2.25) дипольный момент получим:

$$P = \frac{g r_{\text{NP}}^3}{1 + g (r_{\text{NP}} / a)^3} E_0 = g' r_{\text{NP}}^3 E_0. \quad (2.26)$$

В выражении (2.26) $g' r_{\text{NP}}^3$ – комплексная поляризуемость диполя во внешнем поле E_0 при синфазных колебаниях с соседним диполем. Выразим g' из (2.26) в виде:

$$g' = \frac{g}{1 + g (r_{\text{NP}} / a)^3} = \alpha \frac{g}{\alpha + g}, \quad (2.27)$$

где $\alpha = (r_{\text{NP}}/a)^3$.

Подставив (2.21) в (2.27), получим выражение для комплексной поляризуемости наночастиц в диэлектрической оболочке с учётом диполь-дипольного взаимодействия. Затем подставляя полученное значение для поляризуемости g' в (2.16), а затем в (2.15) получим спектр экстинкции при возбуждении связанной d - d -моды ЛПР.

Условие плазмонного резонанса в данном случае выполняется, когда знаменатель в (2.26) равен нулю:

$$1 + g(r_{\text{NP}} / a)^3 = 0. \quad (2.28)$$

Подставляя (2.21) в (2.28) с учётом (2.23) можно показать, что при слабом затухании ($\omega_\tau < \omega$) резонансная частота связанной $d-d$ -моды может быть выражена через частоту дипольной моды как:

$$\omega_{d-d}^2 = \omega_d^2 \left(\epsilon_m + \frac{a+2b}{c+2d} \right) \cdot \left(\epsilon_m + \frac{a+\beta b}{c+\beta d} \right)^{-1}, \quad (2.29)$$

где $a = 2f'\epsilon_s^2$,

$$b = (3 - f')\epsilon_s\epsilon_{\text{env}},$$

$$c = (3 - 2f')\epsilon_s,$$

$$d = f'\epsilon_{\text{env}},$$

$$\beta = 2 - 3(r_{\text{NP}} / a)^3$$

В приближении точечного диполя ($r_{\text{NP}} \ll a$) и при условии отсутствия диэлектрической оболочки выражение (2.29) преобразуется к известному виду [47]:

$$\omega_{d-d}^2 = \omega_d^2 (\beta / 2)^{-1}. \quad (2.30)$$

2.6.3 Моделирование диффузионных процессов

Для анализа термоактивированных диффузионных процессов на интерфейсе «плёнка-подложка», возникающих при термической обработке гранатов, выполняется численное решение одномерного классического уравнения диффузии, записанного в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_x \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \varphi(x, t), \quad (2.31)$$

где $C(x,t)$ – одномерная динамическая функция пространственного распределения концентрации химического элемента, D_x – коэффициент диффузии в направлении x , $\varphi(x,t)$ – одномерное динамическое поле диффузионных потоков.

Данное уравнение решается в приближении пространственно-временной дискретизации, т.е. изменение концентрации химического элемента ∂C на интервале ∂x через промежуток времени ∂t находится через разность потоков $\partial \varphi$ на границах этого интервала (градиент потока). Для этого создаётся двумерный массив элементов размерностью $[k ; 2k]$:

$$C_{i,j} = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \dots & C_{1,2k} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \dots & C_{2,2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{k,1} & C_{k,2} & \dots & C_{k,2k} \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

где столбцы задают разбиение пространства на дискретные интервалы ∂x в направлении нормальном к плоскости интерфейса, а строки задают разбиение на единичные интервалы времени ∂t .

В элементы массива (2.32) записывается вероятность нахождения химического элемента в данном интервале пространства в данный момент времени. В данном массиве столбцы от 0 до k соответствуют плёнке, а от $k + 1$ до $2k$ – подложке. В строке 1 задаются начальные условия распределения элементов в плёнке и подложке в условно нулевой момент времени, это может быть, как ступенчатый профиль, так и любой заданный. В столбцы 1 и $2k$ записываются граничные условия (как правило, это максимальная вероятность нахождения элемента в плёнке и подложке соответственно).

Заполнение остальных элементов массива осуществляется согласно формуле:

$$C_{i,j} = C_{i-1,j} + D'_x(C_{i-1,j-1} + C_{i-1,j+1} - 2C_{i-1,j}), \quad (2.33)$$

где $D'_x = D_x / \partial x$ – коэффициент диффузии в направлении нормальном к плоскости интерфейса, нормированный на интервал пространственного разбиения.

Таким образом элементы массива в каждой строке i задают пространственное распределение химического элемента на участке пространства $0 - 2k$ через условный промежуток времени $i - 1$.

Для анализа процесса ионно-стимулированной диффузии, возникающего при распылении элементов плёнки ионами Ar^+ , дополнительно учитываются следующие условия:

1) Коэффициент диффузии меняется между слоями по экспоненте, начиная от поверхности плёнки.

$$D'_x = D'_{0x} \exp(-\lambda / x), \quad (2.34)$$

где D'_{0x} и λ – вариативные константы, величина которых определяется энергетикой бомбардирующих ионов, пространственным разбиением и подбирается для каждого химического элемента индивидуально.

2) В качестве начальных условий может быть задан ступенчатый профиль распределения химического элемента, произвольный профиль, либо используются выходные данные после расчёта профиля при термодиффузии.

3) После каждого временного интервала все граничные условия сдвигаются «вправо» на один пространственный интервал, а все элементы «левее» обнуляются (моделирование распыления поверхности).

4) В качестве выходных данных используется массив крайних «левых» ненулевых значений (на поверхности плёнки), получаемых при каждом временном интервале.

Краткие выводы.

Для осуществления синтеза и исследования свойств магнитоплазменных нанокomпозитов и гетероструктур в диссертационной работе была использована достаточно обширная экспериментальная и технологическая база, часть которой была спроектирована и создана автором работы. Технологическое и аналитическое оборудование включает как лучшие отечественные, так и современные зарубежные устройства, в том числе и высоковакуумные. Среди методов исследований присутствуют как «классические» методы (фотометрия, эллипсометрия, оптические интерференционные методы, оптическая микроскопия и т.д.), так и современные методы исследования (лазерные технологии, растровая электронная микроскопия РЭМ, атомно-силовая микроскопия, оптико-эмиссионная микроскопия и т.д.).

В работе активно применяются цифровые и аналоговые системы автоматизации эксперимента и обработки данных, что повышает как эффективность исследования, так и качество полученных результатов.

При проведении экспериментальных работ по синтезу и исследованию свойств магнитоплазмонных нанокompозитов и гетероструктур были предложены и успешно внедрены оригинальные авторские методики, которые позволили получить принципиально новые научные результаты.

Для прогнозирования и интерпретации экспериментальных результатов в работе активно применялись методы численного моделирования структурных и плазмонных свойств магнитоплазмонных нанокompозитов и гетероструктур.

Авторские методы, методики и модели, представленные в настоящей главе, опубликованы в следующих работах: [A12], [A18–A21], [A55].

Глава 3

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ПОКРЫТИЙ И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЁВ

3.1 Структурные особенности при напылении

При синтезе функциональных слоёв и тонких металлических плёнок, а также плазменных наночастиц по принципу «снизу-вверх» (см. подраздел 2.3.1), важнейшим фактором, определяющим свойства, является структурная морфология, которая существенно отличается на различных стадиях синтеза. Рис. 3.1 демонстрирует результаты РЭМ-исследования последовательного изменения структурной морфологии плёнки палладия (Pd) при её конденсации на подложке монокремния (Si).

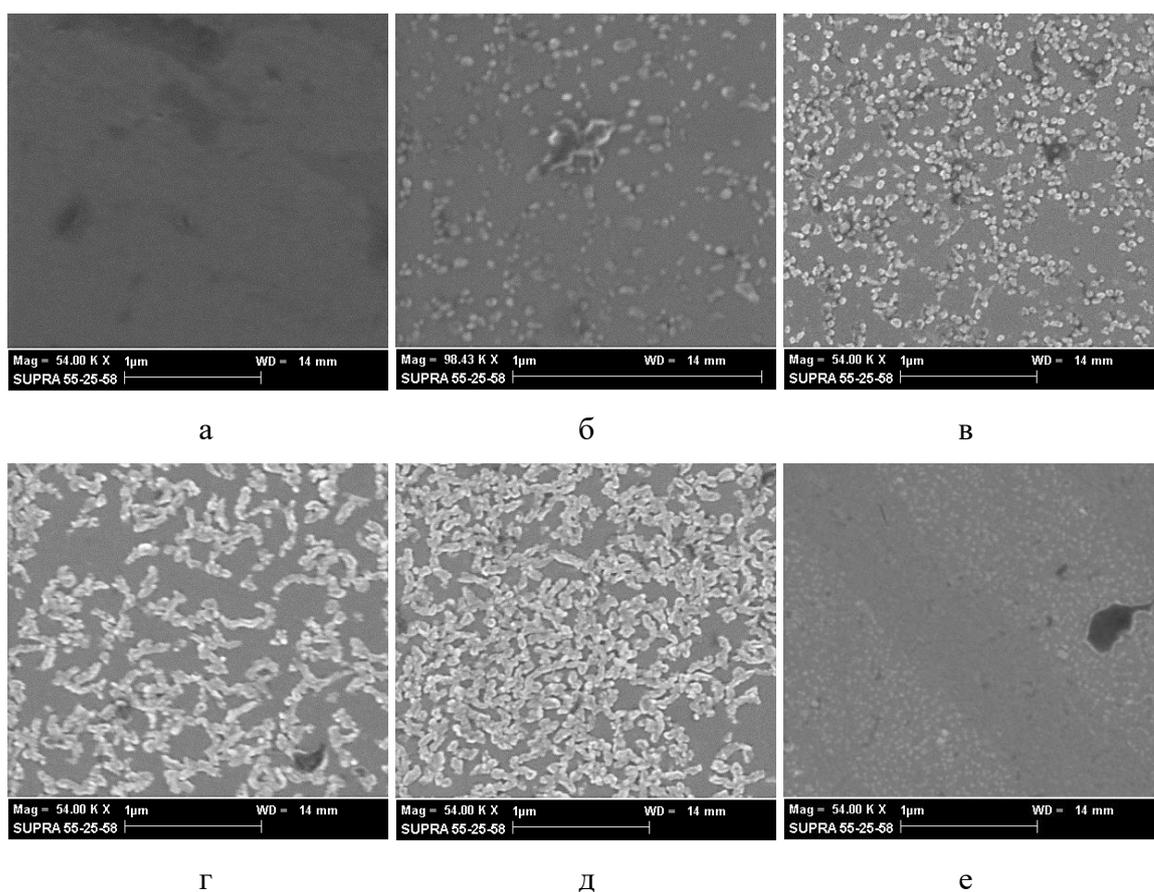


Рис. 3.1. Морфология поверхности тонкой плёнки Pd/Si на всех стадиях конденсации:

а – чистая подложка, б – зародышевая структура, в – островковая структура,
г – кластерная структура, д – перколяционная структура, е – сплошная плёнка.

Видно, что при конденсации металла на поверхность подложки (рис. 3.1а) в результате термодиффузии горячего адсорбата формируются отдельные мелкие зародыши и металлические островки (рис. 3.1б), которые постепенно заполняют всю поверхность подложки (рис. 3.1в). Далее островки начинают коагулировать в сложные цепочные кластеры (рис. 3.1г), которые в свою очередь начинают формировать перколяционные каналы (рис. 3.1д). На завершающей стадии формирования плёнки перколяционные каналы и кластеры заполняют всю поверхность подложки и образуется сплошное металлическое покрытие (рис. 3.1е). Дальнейшая конденсация вещества будет приводить к увеличению толщины сплошной плёнки без существенных изменений её морфологии.

Таким образом наиболее значимые процессы, приводящие к изменению структурной морфологии плёнок, и соответственно изменению их свойств и функционала, происходят в окрестности фазового перехода от островковой структуры к перколяционной и от перколяционной к сплошной.

Ключевым фактором, определяющим структурное состояние покрытия, является количество конденсированного вещества, т.е. эффективная толщина h_{eff} . Для исследования зависимости структуры покрытия от количества конденсированного вещества была синтезирована плёнка золота (Au) на подложке из монокристаллического гадолиний галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) с градиентом эффективной толщины. Нанесение осуществлялось термическим методом в вакууме при давлении остаточных газов не более $5 \cdot 10^{-3}$ Па. [A2].

На рис. 3.2. показаны результаты РЭМ-исследования структурной морфологии плёнки $Au_{(grad\ h)}/GGG$ при различном значении эффективной толщины h_{eff} (объёма вещества осаждённого на единичную поверхность). Видно, что при изменении количества конденсированного вещества (эффективной толщины h_{eff}) плёнка изменяет свою структуру от островковой к сплошной в полном соответствии с классической теорией островкового роста включая стадию перколяции.

Рисунки 3.2а, 3.2б и 3.2в демонстрируют последовательные этапы развития зародышевой, а затем островковой структуры по мере увеличения количества конденсата. Так на рис. 3.2а (h_{eff} стремится к 0 нм) наблюдаются отдельные зародыши и островки с формой близкой к круглой и диаметром до 20 нм, отстоящие друг от друга на значительном расстоянии порядка 100–150 нм. На рис. 3.2б ($h_{eff} \approx 1$ нм) наблюдаются более крупные островки до 50 нм, которые уже заполняют всю поверхность подложки. Далее при $h_{eff} \approx 2$ нм (рис. 3.1в) наступает стадия коагуляции, при которой мелкие островки объединяются в крупные кластеры неправильной формы, разделённые промежутками до 20 нм.

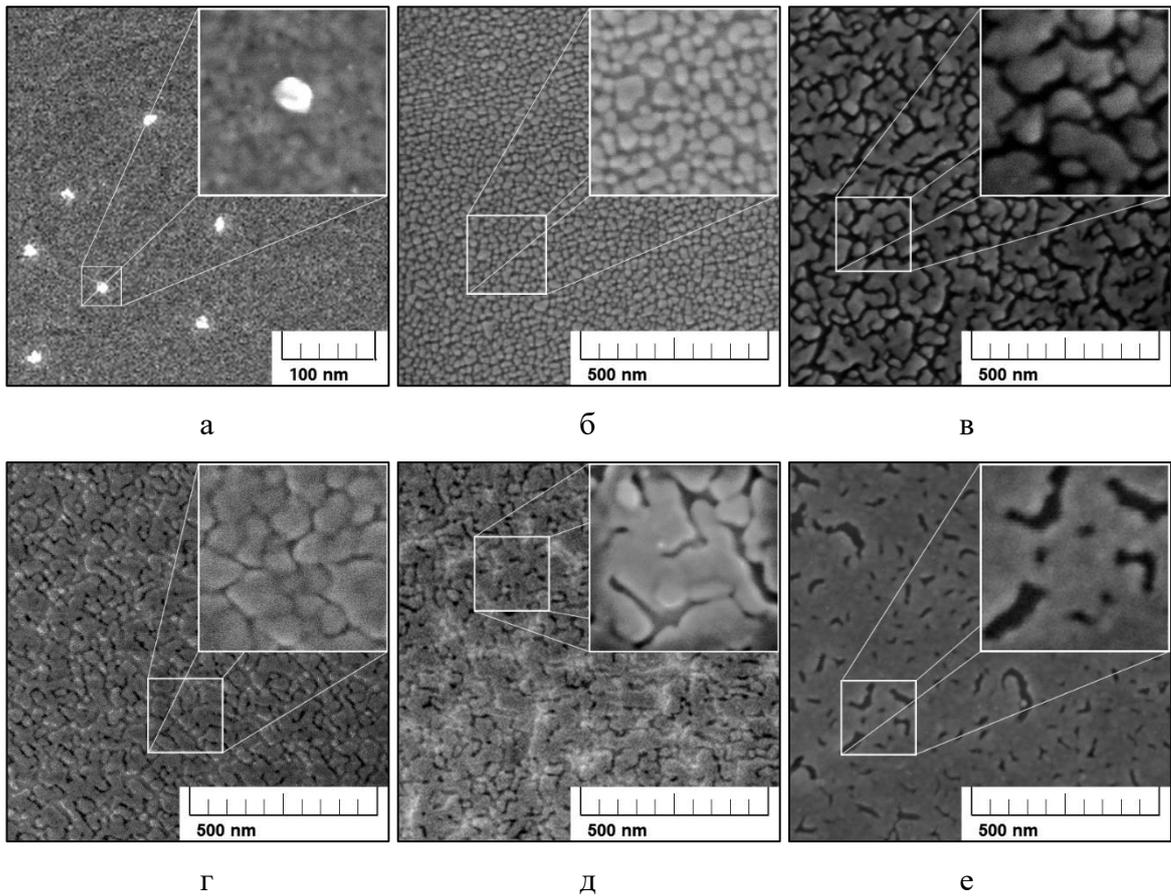


Рис. 3.2. Морфология поверхности тонкой плёнки Au/GGG в различных участках градиента эффективной толщины [A2]:

$h_{eff} \rightarrow 0$ нм (а); $h_{eff} = 1$ нм (б); $h_{eff} = 2$ нм (в); $h_{eff} = 3$ нм (г); $h_{eff} = 4$ нм (д); $h_{eff} = 5$ нм (е).

Для данного образца плёнки $Au_{(grad\ h)}/GGG$ перколяционный переход наступает при значении эффективной толщины около 3 нм (рис. 3.2г), когда сложные кластеры начинают объединяться в замкнутые перколяционные каналы. Далее увеличение количества конденсата приводит к развитию перколяционной структуры (рис. 3.2д), которая, коагулируя, формирует сплошное металлическое покрытие при эффективной толщине более 5 нм (рис. 3.2е).

Процесс формирования сплошных тонких металлических покрытий при конденсации (т.е. перколяцию) в классическом случае можно рассматривать как процесс формирования сплошных замкнутых каналов с металлическим типом проводимости. Такой перколяционный процесс наглядно можно рассмотреть на примере изменения протекания электрического заряда (проводимости) в металлических плёнках при их осаждении на диэлектрической подложке.

Очевидно, что подобный перколяционный переход представляет собой структурный фазовый переход, динамика которого определяется долей проводящей компоненты, которая в случае тонкой плёнки определяется как поверхностная концентрация или доля заполнения площади поверхности подложки. Т.е. точкой фазового перехода при перколяции является не температура T , а доля проводящей компоненты x .

Рассмотрим термодинамику прямого перколяционного перехода на примере изменения параметров немагнитной системы «металлический островок – вакуумный промежуток – металлический островок». Термодинамический потенциал такой системы:

$$\Phi = G - pE - MH, \quad (3.1)$$

где p – суммарный электрический дипольный момент, E – напряжённость электрического поля, G – потенциал Гиббса:

$$G = PV - TS + U, \quad (3.2)$$

где P – давление, V – объём, T – температура, S – энтропия, U – внутренняя энергия.

Подставим (3.2) в (3.1) и возьмём полный дифференциал от термодинамического потенциала Φ .

$$d\Phi = dU - TdS - SdT + PdV + VdP - pdE - Edp - HdM - MdH. \quad (3.3)$$

Дифференциал от внутренней энергии U , включая магнитный, электрический члены и член, связанный с изменением числа частиц в системе, запишем в виде:

$$dU = TdS - PdV + Edp + HdM + \mu dN, \quad (3.4)$$

где μ – химический потенциал, dN – изменение числа частиц в системе.

Подставляя (3.4) в (3.3) и приводя подобные члены получаем:

$$d\Phi = (VdP - SdT - MdH) - pdE + \mu dN. \quad (3.5)$$

Учитывая, что перколяция в тонких проводящих плёнках есть процесс, определяемый долей металлической компоненты и не зависящий от температуры и

давления, будем считать P и T постоянными величинами, а их изменение dP и dT равным нулю. Тогда в (3.5) члены в скобках обнуляются, равно как и магнитный член.

$$d\Phi = \mu dN - p dE. \quad (3.6)$$

При наблюдении прямого перколяционного перехода с точки зрения проводимости напыляемая плёнка помещается в постоянное электрическое поле и измеряется ток, возникающий в системе. Следовательно, полагая $dE = 0$, выразим из (3.6) химический потенциал.

$$\mu = \frac{d\Phi}{dN}. \quad (3.7)$$

Рассмотрим химический потенциал с точки зрения процесса напыления проводящего материала. При добавлении в металлический островок одного атома его энергия изменится на μ . При этом, атом металла, встраиваясь в общую кристаллическую структуру островка, отдаёт валентный электрон, который обобществляется вместе с остальным Ферми-газом, а в узле кристаллической решётки остаётся ион металла (металлический тип связи). Теперь чтоб вернуть систему в первоначальное состояние необходимо удалить из островка отдельно электрон (при этом энергия островка изменится на химический потенциал электрона μ_-), отдельно ион (при этом энергия островка изменится на химический потенциал иона μ_+) и заставить их прорекомбинировать (при этом выделится энергия равная энергии диссоциации E_{dis} атома на электрон и ион). Таким образом химический потенциал нейтрального атома будет состоять из химического потенциала электрона и химического потенциала иона за вычетом энергии диссоциации.

$$\mu = \mu_- + \mu_+ - E_{dis}. \quad (3.8)$$

Как было показано в работе [A2] проводимость островковых металлических плёнок определяется активационным процессом переноса электрона с островка на соседний островок через потенциальный барьер (вакуумный зазор в системе «металл-вакуум-металл»). Энергия активации при этом определяется высотой потенциального барьера, которая зависит от ширины барьера (межостровкового зазора). Т.е. энергия активации

проводимости определяется работой выхода электрона из островка μ_- . Подставляя (3.7) в (3.8), получим для энергии активации.

$$E_a \equiv \mu_- = \frac{d\Phi}{dN} - \mu_+ + E_{dis}. \quad (3.9)$$

В работе [A2] также показано, что энергия активации проводимости монотонно уменьшается при уменьшении расстояния между островками и обращается в нуль в момент их соединения (т.е. в момент образования сплошного перколяционного канала с металлическим типом проводимости). Очевидно, что при увеличении числа атомов N в системе (процесс конденсации), размеры островков будут увеличиваться, а межостровковые расстояния уменьшаться. На рис. 3.3а показана динамика изменения энергии активации E_a при изменении количества атомов в системе.

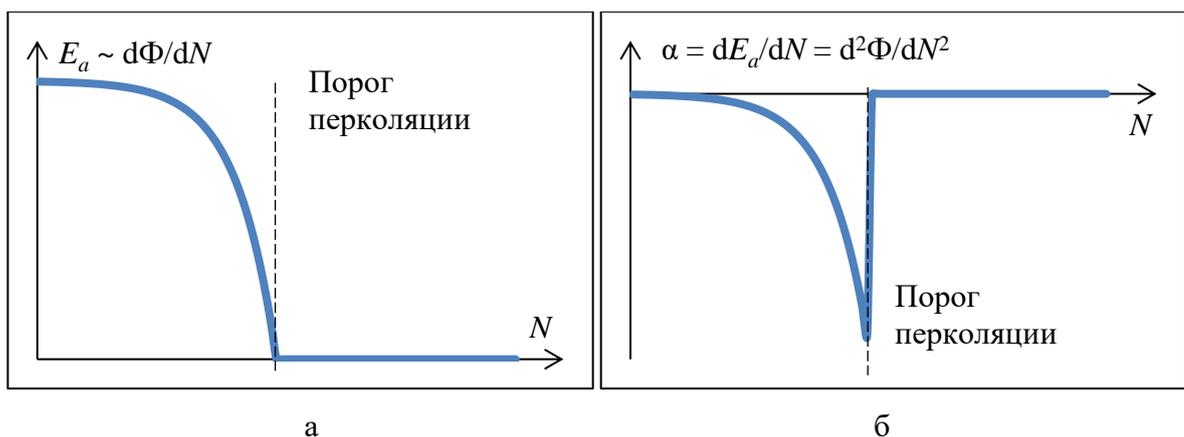


Рис. 3.3. К объяснению термодинамики перколяционного перехода, как фазового перехода второго рода: а – зависимость энергии активации проводимости в системе «металл-вакуум-металл» (островковая плёнка) при изменении количества атомов в системе (конденсация), первая производная от термодинамического потенциала; б – вторая производная от термодинамического потенциала.

Видно, что до перколяционного перехода (до коагуляции островков) энергия активации проводимости монотонно убывает, а после перколяционного перехода (после образования сплошного перколяционного канала с металлическим типом проводимости) энергия активации равна нулю. В этом смысле энергия активации проводимости выступает в качестве параметра порядка, изменение которого полностью соответствует фазовому переходу второго рода. На рис. 3.3б показана зависимость первой производной

от энергии активации проводимости от числа атомов в системе dE_a/dN , т.е. вторая производная от термодинамического потенциала $d^2\Phi/dN^2$. Видно, что в точке перколяционного перехода функция претерпевает разрыв, что также полностью соответствует фазовому переходу второго рода. Величина $\alpha = dE_a/dN = d^2\Phi/dN^2$ имеет размерность энергии и характеризует скорость изменения энергии активации при конденсации металлического покрытия ниже порога перколяции.

3.2 Структурные особенности при грануляции

При синтезе плазмонных самоорганизующихся наночастиц по принципу «сверху-вниз» методом термоактивированной грануляции (ТАГ) тонких металлических плёнок (см. подраздел 2.3.2) происходит обратный перколяционный переход, или деперколяция, при которой структура покрытия меняется со сплошной на островковую.

На рис. 3.4 представлены РЭМ-снимки морфологии плёнки Au/GGG, демонстрирующие последовательные стадии обратного перколяционного перехода. Плёнка Au/GGG толщиной $h_{eff} = 10$ нм была напылена термическим методом на 6 подложек в едином цикле. Полученные образцы гранулировались методом отжига на воздухе при температуре 550°C в течении разного времени от 1 до 60 мин.

Видно, что на начальной стадии грануляции (рис. 3.4а) плёнка имеет сплошную однородную структуру. Далее по мере грануляции на поверхности сплошной плёнки начинают образовываться отдельные nanoостровки (рис. 3.4б). Следует подчеркнуть, что островки образуются именно на поверхности сплошной плёнки, т.е. система стремится к минимуму полной энергии за счёт релаксации напряжения на поверхности «плёнка-воздух» за счёт механизма поверхностной самодиффузии. Подобная динамика грануляции наблюдалась и ранее и подробно описана в работах [113, 114]. Дальнейшая грануляция приводит к увеличению числа поверхностных островков (рис. 3.4в), при этом толщина сплошной плёнки уменьшается и в ней начинают образовываться разрывы (рис. 3.4г). Данная стадия и представляет собой начало обратного перколяционного перехода, при котором релаксация объёмных напряжений и напряжений на интерфейсе «плёнка-подложка» приводит к уменьшению площади интерфейса за счёт механизма уже объёмной самодиффузии. Далее большая часть покрытия переходит в островковую структуру (рис. 3.4д) и на завершающей стадии грануляции всё покрытие представляет собой систему термодинамически-равновесных самоорганизующихся плазмонных наночастиц (рис. 3.4е).

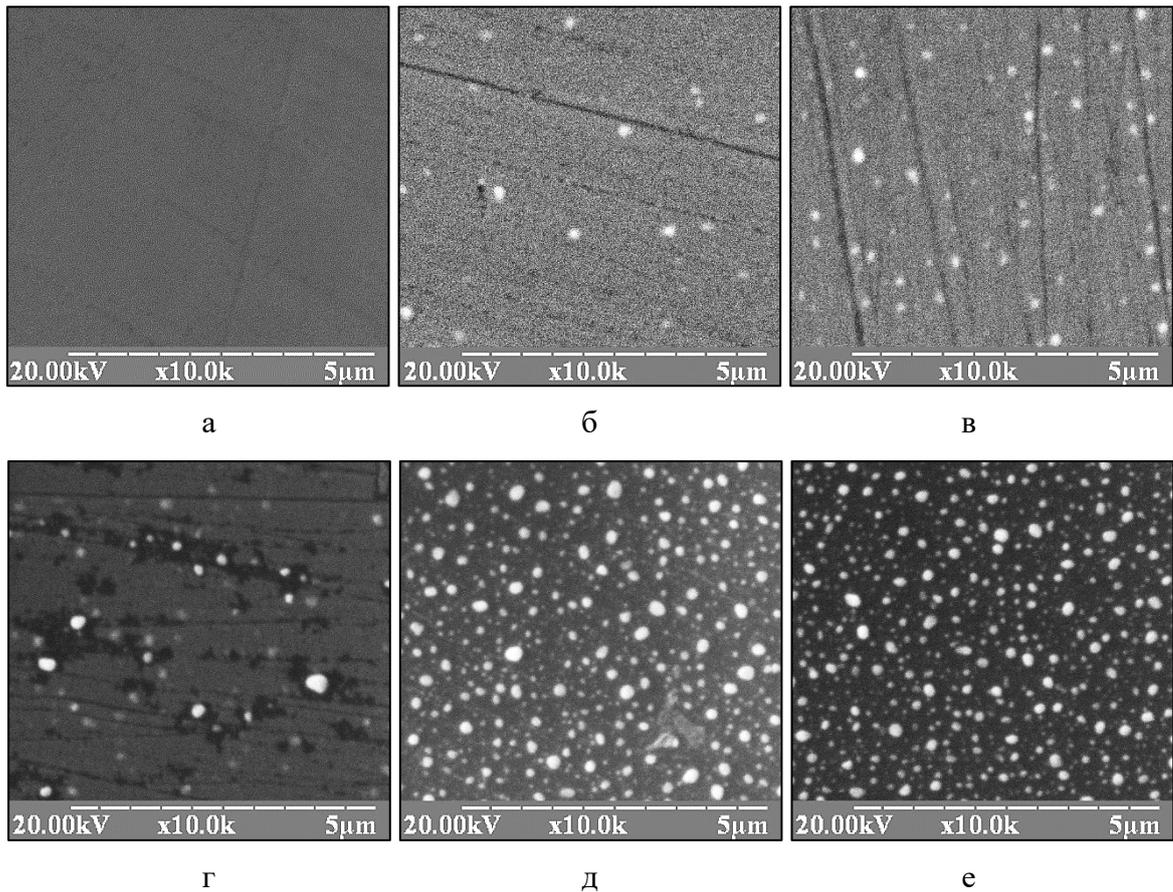


Рис. 3.4. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после ТАГ при 550°C :
 а – 1 мин, б – 2 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 30 мин, е – 60 мин.

Рассмотрим термодинамику обратного перколяционного перехода также на примере изменения параметров немагнитной системы «металлический островок – вакуумный промежуток – металлический островок». При обратной перколяции методом термической грануляции плёнки количество частиц в системе не изменяется, поэтому в (3.6) положим $dN = 0$. Тогда дипольный момент зарядов, образовавшихся на противоположных от вакуумного барьера сторонах островков, можно записать в виде:

$$P = \frac{d\Phi}{dE}. \quad (3.10)$$

Тогда диэлектрическая поляризуемость (и связанная с ней диэлектрическая проницаемость):

$$\chi_e = \varepsilon - 1 = \frac{dp}{dE} = \frac{d^2\Phi}{dE^2}. \quad (3.11)$$

Как видно из (3.11) диэлектрическая поляризуемость представляет собой первую производную от дипольного момента по полю (по определению) и, соответственно, вторую производную от термодинамического потенциала Φ . Совершенно очевидно, что при обратном перколяционном переходе (т.е. в момент разрыва металлического канала проводимости с образованием диэлектрического барьера) величина χ_e будет изменять знак, т.е. в точке перехода на второй производной от термодинамического потенциала по напряжённости электрического поля будет наблюдаться разрыв, что также свидетельствует о фазовом переходе второго рода.

Перколяционный переход, как фазовый переход второго рода, можно также рассмотреть с точки зрения влияния размерного фактора на особенности пространственной диэлектрической поляризуемости, т.е. изменение параметра симметрии системы. Рассмотрим три варианта модельных металлических систем: наносфера, бесконечный цилиндрический нанопровод и однородная плоская наноплёнка.

Электронная подсистема металлической наносферы пространственно ограничена в трёх координатах, поэтому вектор поляризации металлической наночастицы (наноостровка) во внешнем электрическом поле может быть всегда разложен по трёхмерному базису (система с высокой симметрией, поляризуемость в 3D).

В бесконечном цилиндрическом нанопроводе электронный ферми-газ пространственно ограничен лишь в двух направлениях, перпендикулярных к поверхности провода. Поэтому поляризуемость металлического канала может быть разложена только по двумерному базису (система с более низкой симметрией, поляризуемость в 2D).

Для однородной плоской металлической наноплёнки электроны имеют пространственное ограничение лишь в направлении перпендикулярном к плоскости плёнки, т.е. плёнка может быть поляризована лишь в нормаль (система с ещё более низкой симметрией, поляризуемость в 1D).

Очевидно, что перколяционный переход, как переход от системы с 3D поляризуемостью, т.е. наночастицы, к системе с 2D поляризуемостью, т.е. перколяционные каналы, есть фазовый переход второго рода. Однако и переход от системы с 2D поляризуемостью, т.е. перколяционные каналы, к системе с 1D поляризуемостью, т.е. сплошная плёнка, также представляет собой фазовый переход 2 рода. Данный переход от канальной к сплошной структуре покрытия практически не рассматривается в мировой литературе, однако, как показано в работе [A3], он имеет

очень важное влияние на особенности оптических и плазмонных свойств сверхтонких металлических покрытий.

Временная динамика формирования самоорганизующихся плазмонных наночастиц (деперколяция) в результате термоактивированной грануляции (ТАГ) тонких металлических плёнок будет существенным образом определяться температурой грануляции. Исследования температурных особенностей деперколяции при изохронной грануляции проводились на примере плёнок Au с эффективной толщиной $h_{eff} = 10$ нм на подложке GGG. Образцы в количестве 4 штук были синтезированы методом термического напыления в едином цикле, после чего отжигались на воздухе при температурах 450°C, 550°C, 680°C и 950°C, соответственно, в течение времени $\tau_{TAG} = 10$ мин. Результаты РЭМ-анализа морфологии поверхности образцов после ТАГ представлены на рис. 3.5. На вставках показано распределение образовавшихся наночастиц по размерам (столбцы – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация функцией Гаусса).

Видно, что грануляция при температуре 450°C в течение 10 мин. (рис. 3.5а) приводит к образованию на поверхности сплошной плёнки Au разрозненных самоорганизующихся наночастиц. Подобная самоорганизация возможна только за счёт механизма поверхностной самодиффузии [4, 104, 115]. Следует отметить, что поверхностная концентрация таких наночастиц мала, а расстояния между соседними частицами составляют единицы микрометра, при этом сами наночастицы имеют наиболее вероятный размер 110 нм (единичные до 200 нм), со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 32$ нм.

Грануляция при температуре 550°C (рис. 3.5б) за то же время приводит к нарушению целостности плёночного покрытия в результате чего площадь интерфейса сокращается. Подобная структура покрытия характерна для начала обратного перколяционного перехода. На данном этапе возрастает количество наночастиц и их разброс по размерам, при этом наиболее вероятный диаметр d_0 равен 120 нм, со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 48$ нм.

После отжига при температуре 680°C в течение 10 мин. (рис. 3.5в) сплошная структура плёнки почти полностью разрушается, однако помимо разрозненных наночастиц круглой формы (островков) наблюдаются также эллиптические частицы и бинарные кластеры типа «гантель». Наиболее вероятный размер островка d_0 для данного образца составляет 250 нм, а среднеквадратичное отклонение $\sigma = 55$ нм.

Для образца, гранулированного в течение 10 мин. при 950°C (рис. 3.5г), наблюдается формирование только единичных островков, преимущественно круглой

формы. Максимум распределения частиц по размерам $d_0 = 217$ нм, со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 42$ нм.

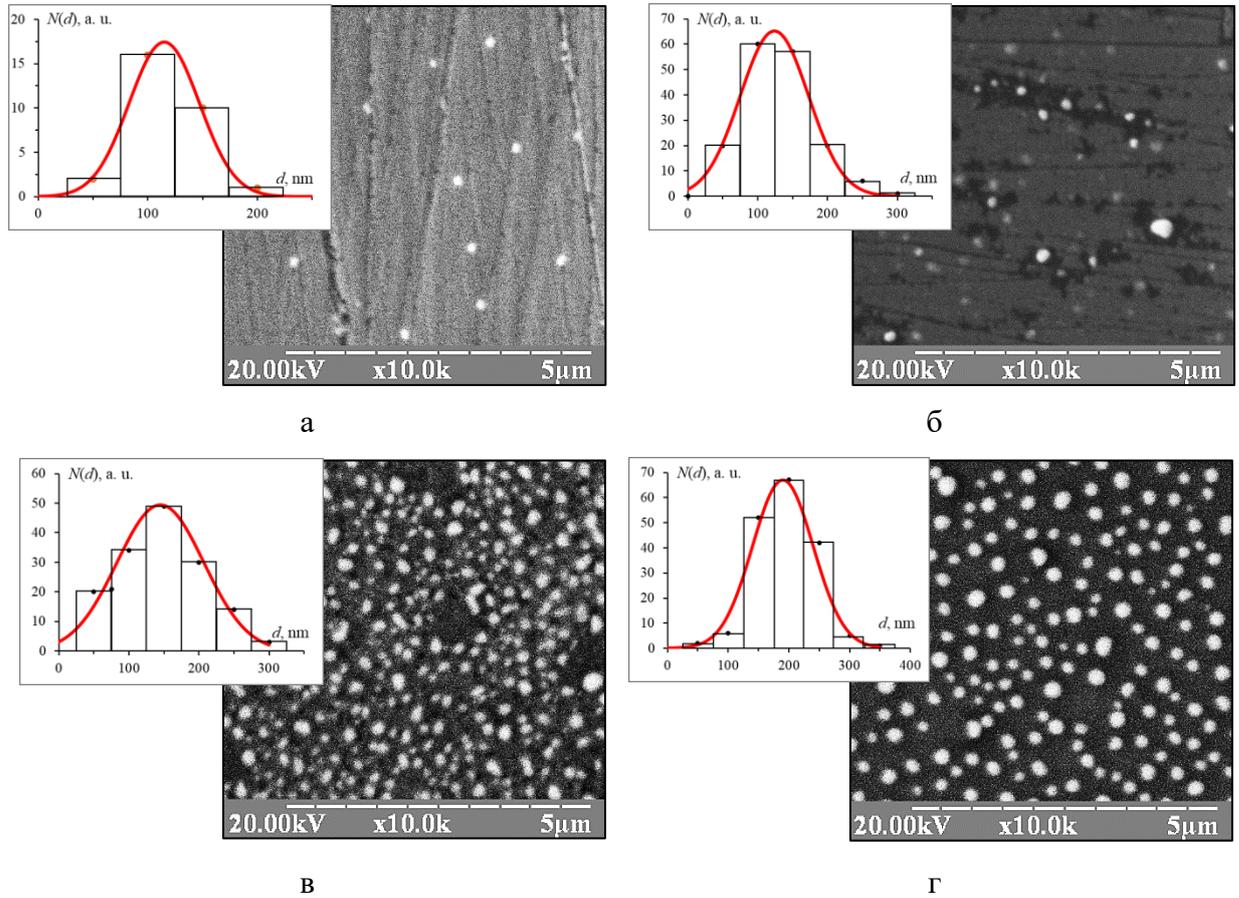


Рис. 3.5. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после изохронного отжига 10 мин. при: а – 450°C, б – 550°C, в – 680°C, г – 950°C.

На вставках показано распределение наночастиц по размерам (столбцы – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация функцией Гаусса).

Таким образом видно, что термоактивированная грануляция, т.е. обратный перколяционный переход в тонких металлических плёнках протекает при любой температуре ниже точки плавления (точки фазового перехода первого рода). Однако именно температура определяет скорость процесса грануляции, поскольку основным механизмом грануляции является термоактивированная диффузия, и чем выше температура, тем выше скорость протекания обратной перколяции.

Отдельного изучения заслуживает вопрос о влиянии эффективной толщины гранулируемого покрытия на структуру и размерные параметры образующихся саморганизованных плазмонных наночастиц.

На рис. 3.6 показаны результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после ТАГ в различных участках градиента h_{eff} (от 0 до 10 нм). Плёнка была гранулирована при температуре 950°C , в течение 10 мин.

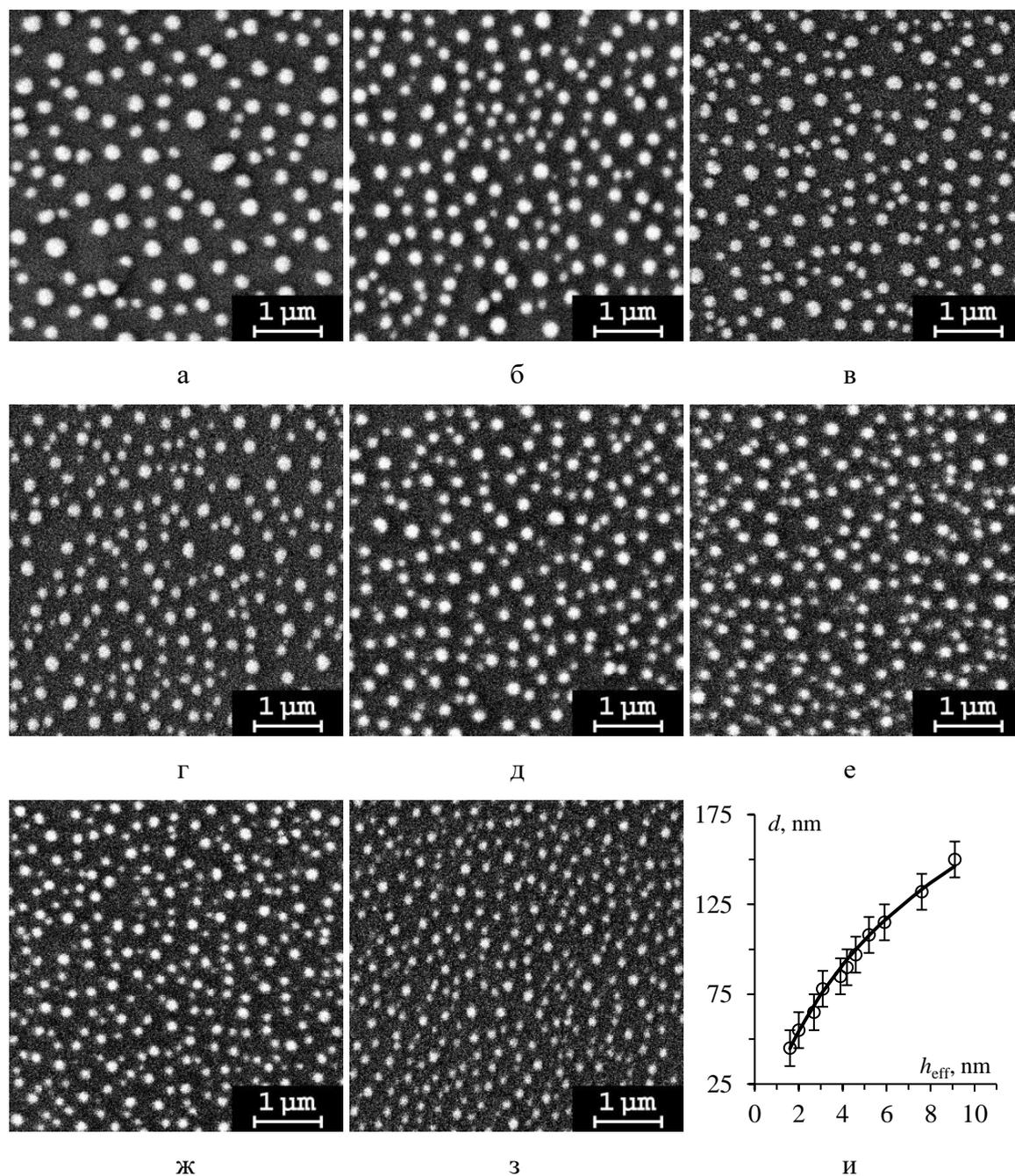


Рис. 3.6. РЭМ-исследования морфологии поверхности плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после ТАГ в различных участках градиента h_{eff} . а – 10 нм, б – 9 нм, в – 7.5 нм, г – 6.6 нм, д – 5 нм, е – 3.4 нм, ж – 2 нм, з – 0.7 нм, и – зависимость среднего размера островка от h_{eff} (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация уравнением $d = k \cdot N^{-1/3} \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$)

Как видно из рисунка в плёнке $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после ТАГ с уменьшением h_{eff} размер наночастиц также уменьшается (рис. 3.6и). На рис. 3.6и точками показаны экспериментальные данные, полученные из анализа РЭМ-снимков, сплошной линией показана аппроксимация на основании уравнения $d = k \cdot N^{-1/3} \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$, где N – поверхностная концентрация наночастиц, k – коэффициент пропорциональности.

Аппроксимация степенной функцией $d = k \cdot N^{-1/3} \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$ выбрана не случайно. Как было сказано выше эффективная толщина – это объём материала, осаждённого на поверхность с единичной площадью, а значит h_{eff} пропорциональна объёму островков в приближении их постоянной поверхностной концентрации. Таким образом диаметр островка d (линейный размер) будет пропорционален корню кубическому из эффективной толщины (объём) с некоторым коэффициентом пропорциональности k . Здесь следует сделать оговорку, что d в общем случае пропорционален не $h_{\text{eff}}^{1/3}$, а $N^{-1/3} \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$, поскольку с изменением h_{eff} концентрация островков N на единицу площади поверхности не постоянная, а меняется.

Информацию о пространственной форме частично позволяет получить АСМ исследование (рис. 3.7). На рис. 3.7а показаны отрезки сечений nanoостровков разного размера, на рис. 3.7б показаны соответствующие диаграммы профиля. Видно, что островки в сечении (рис. 3.7б) имеют форму близкую к полусфере со средним аспектным соотношением 0.5 (отношение высоты к диаметру).

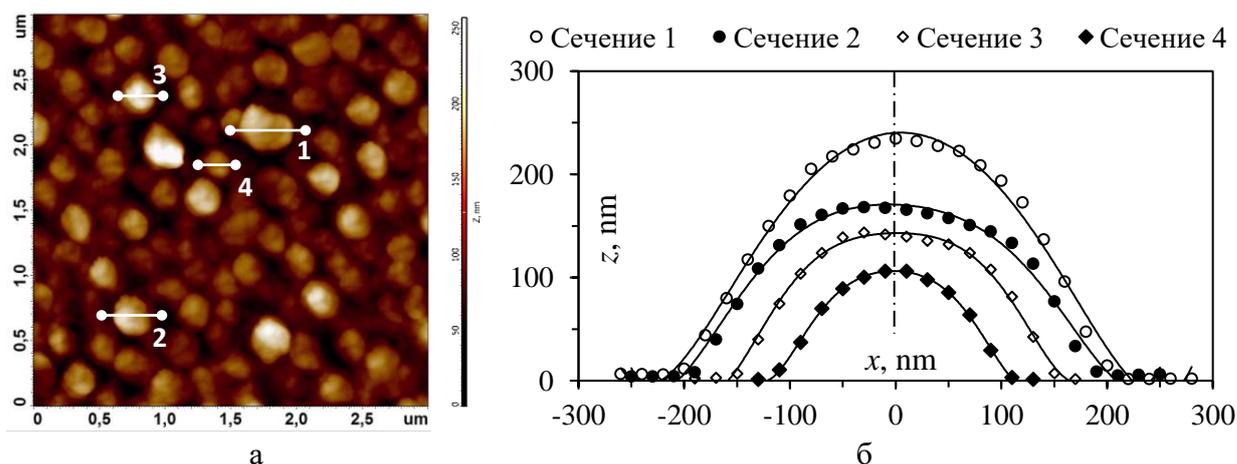


Рис. 3.7. АСМ исследование морфологии поверхности плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ ($h_{\text{eff}} = 9$ нм) после ТАГ (950°C, 10 мин): а) АСМ-снимок, б) профиль сечения островков.

Однако форма и размеры островков могут быть искажены, что связано с диаметром закругления конца зонда-кантилевера в АСМ. Кроме того, АСМ зонд выполняет

сканирование рельефа наночастицы только в верхней полусфере, абсолютно не давая информации о морфологии нижней полусферы со стороны подложки.

Наиболее информативным для понимания пространственной морфологии системы наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ является РЭМ исследование при наклонном падении электронного луча под углом $\pi/4$ и детектировании во вторичных электронах. Данная методика исследования подробно рассмотрена в предыдущей главе настоящей работы в пункте 2.4.

На рис. 3.8 показаны результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности гранулированной плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ ($h_{\text{eff}} = 9$ нм) после ТАГ (950°C , 10 мин). Исследование при падении электронного луча под углом $\pi/4$ позволяет оценить форму нижней полусферы самоорганизующихся наночастиц.

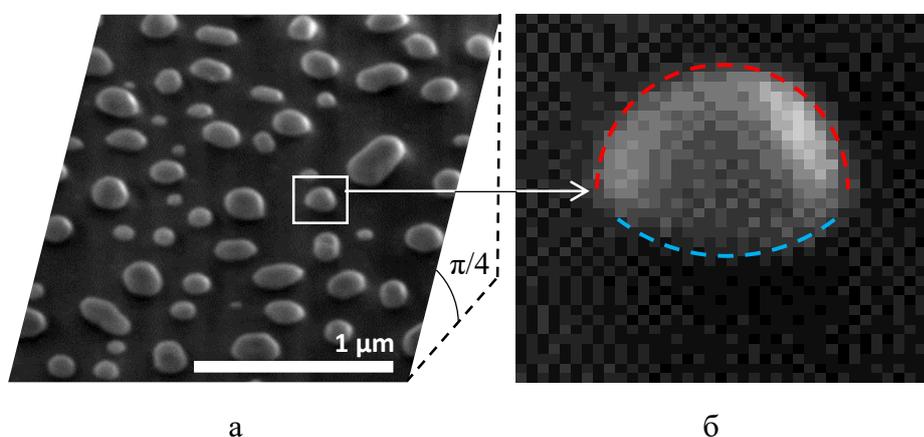


Рис. 3.8. РЭМ-исследование морфологии поверхности плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ ($h_{\text{eff}} = 9$ нм) после ТАГ (950°C , 10 мин) при падении электронного луча под углом $\pi/4$: а) РЭМ-снимок, б) увеличенное изображение единичной наночастицы.

Как видно из рис. 3.8, наночастицы имеют округлую форму как сверху, так и со стороны подложки (при грануляции Au не смачивает GGG), что принципиально невозможно увидеть при нормальном падении электронного луча или с помощью АСМ-зонда.

3.3 Структурные особенности при травлении

Для создания структурно неоднородных и градиентных плёнок и функциональных слоёв часто применяется методика ионно-плазменного травления через маску, суть которой была описана в пункте 2.2.3. Возникающие на краю маски неоднородные

плазменные потоки приводят к неоднородному распределению скорости травления и, как следствие, к формированию градиентного профиля травления. На рис. 3.9 представлены результаты исследования формы гладкого профиля края плёнки феррит-граната $(\text{BiY})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ после ионного травления через маску толщиной 500 мкм, когда маску располагали непосредственно на поверхности плёнки [Аб].

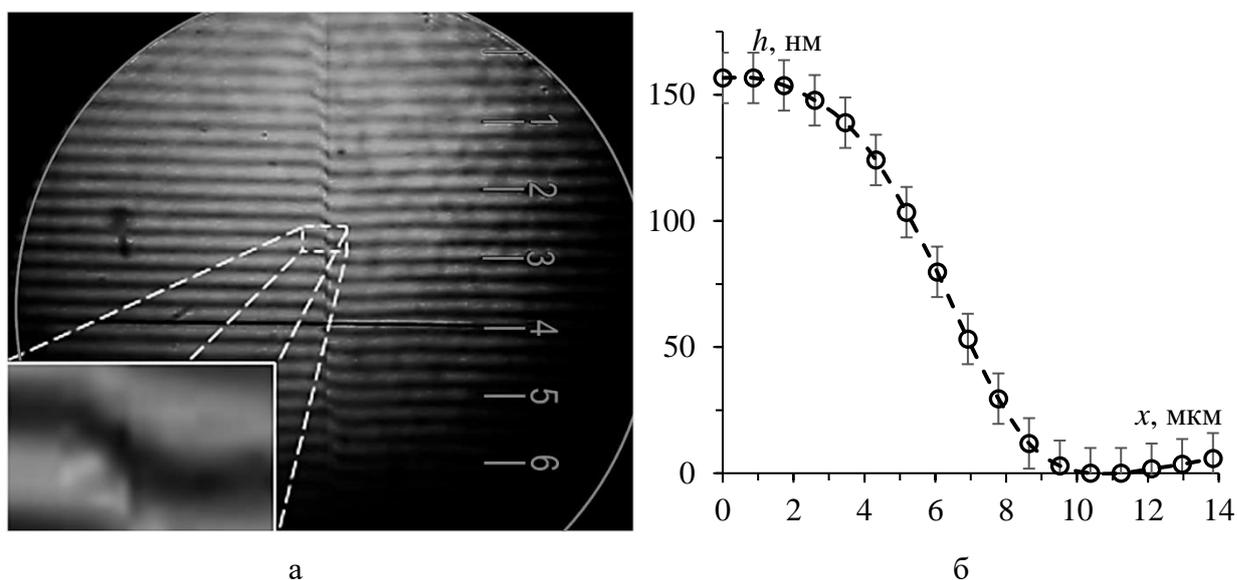


Рис. 3.9. Снимок интерференционной картины, полученной в монохроматическом излучении ($\lambda = 532$ нм) на границе области травления плёнки при расположении маски непосредственно на поверхности плёнки (а); форма профиля края плёнки (б).

На рис. 3.9а показан вид интерференционной картины при использовании светофильтра ($\lambda = 532$ нм). Отчетливо видно плавное смещение интерференционной картины на краю плёнки, что соответствует гладкому 3D-профилю края. Для анализа формы профиля был выбран участок снимка интерференционной картины, который показан на вставке. Результаты анализа в виде зависимости $h(x)$ показаны на рис. 3.9б. Видно, что при размещении маски толщиной 500 мкм непосредственно на поверхности плёнки ширина области сглаженного профиля травления составила порядка 10 мкм при общей глубине травления 160 нм.

Для увеличения ширины области сглаженного профиля травления маска была поднята над поверхностью плёнки. На рис. 3.10 показаны результаты исследования профиля края аналогичной плёнки после ионного травления через маску толщиной 500 мкм, когда маску располагали над поверхностью плёнки так, что между плёнкой и маской образовывался щелевой зазор. Высота зазора составляла 300 мкм.

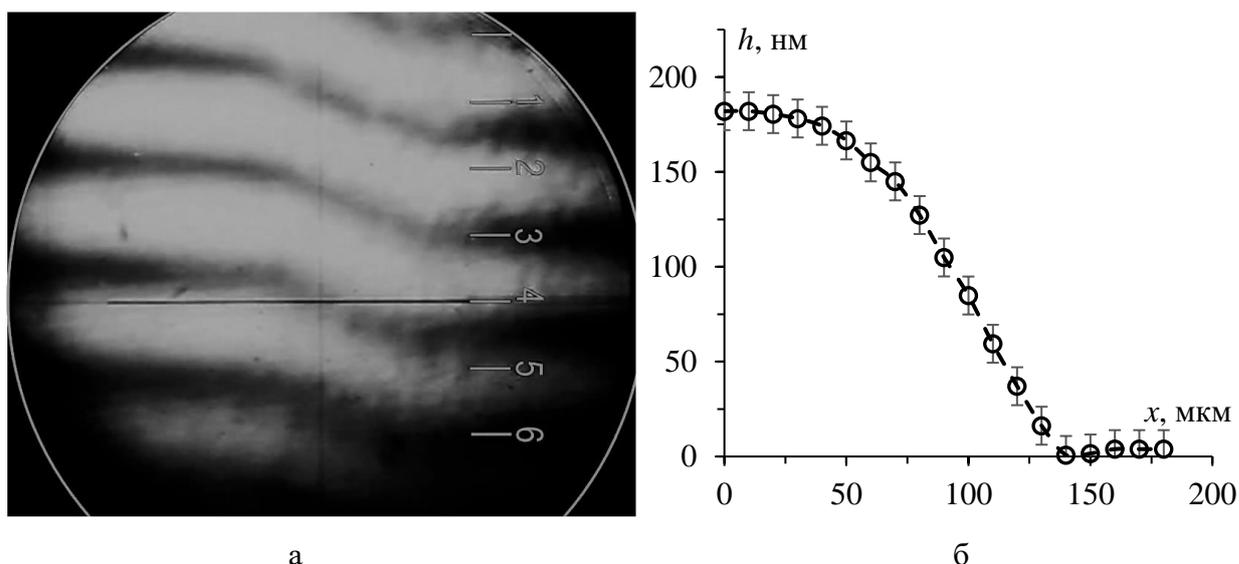


Рис. 3.10. Снимок интерференционной картины, полученной в монохроматическом излучении ($\lambda = 532$ нм) на границе области травления плёнки при расположении маски над поверхностью плёнки на фиксированном расстоянии 300 мкм (а); форма профиля края плёнки (б).

На рис. 3.10а продемонстрировано смещение интерференционной картины на краю плёнки. Результаты анализа формы профиля края плёнки $h(x)$ представлены на рис. 3.10б. Видно, что толщина плёнки на границе зоны травления монотонно уменьшается, формируя гладкий профиль края. Таким образом, при неплотном прилегании маски к поверхности плёнки (зазор 300 мкм) ширина гладкого профиля травления составила порядка 140 мкм при общей глубине травления 180 нм.

Таким образом, ширина области гладкого профиля края плёнки может быть изменена за счёт создания регулируемого зазора между маской и плёнкой, в этом случае заданный гладкий 3D-профиль формируется за счёт разной скорости травления в результате эффекта геометрической полутени. Например, увеличение зазора между плёнкой и маской до 500 мкм позволяет получить ширину гладкого профиля на краю зоны травления около 210 мкм. В общем случае при использовании масок сложной формы с переменной шириной зазора (например, эллиптического) ширина гладкого профиля травления может быть расширена вплоть до сантиметрового диапазона.

Данную методику неоднородного травления можно использовать для выполнения косых шлифов при формировании градиентных плёнок, либо для исследования поперечного сечения многослойных структур.

3.4 Структура интерфейса

Физические свойства микро- и наноплёнок во многом обусловлены свойствами их поверхности, при этом поверхность может быть или свободная (как правило контактирует с газами или вакуумом), или представляет собой границу раздела (как правило, двух конденсированных веществ, например, граница раздела плёнки и подложки). Поэтому формирование поверхности и приповерхностных слоёв с заданными физико-химическими свойствами является одной из ключевых задач при синтезе плазменных покрытий и функциональных слоёв.

Одним из ключевых факторов, определяющих свойства приповерхностных слоёв является элементный состав. Для исследования профиля распределения химических элементов на интерфейсе «плёнка-подложка» использован метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) тлеющего ВЧ-разряда на спектрометре Horiba GD Profiler 2 [A7]. Схема метода ОЭС подробно описана в подразделе 2.5.4.

Данный раздел диссертационной работы посвящён исследованию и анализу распределения химических элементов на интерфейсе «плёнка подложка», а также влияния различных механизмов диффузии на формирование профиля данного распределения. Исследования проводились на примере тонких плёнок висмут-замещённого феррит-граната, как основного магнитооптического материала.

Образцы плёнок висмут-замещённого феррит-граната (BiIG) получены методом ионно-реактивного распыления мишени состава $\text{Bi}_{1.0}\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ в атмосфере Ar (25 %мол.) + O_2 (75 %мол.) при давлении $P = 8.7 \cdot 10^{-2}$ Па (давление остаточных газов не хуже $P_{\text{res}} = 10^{-3}$ Па). В качестве подложек использованы пластины толщиной 500 мкм из полированного монокристалла гадолиний-галлиевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) с ориентацией поверхности (111). Толщина плёнок BiIG/GGG составляла 100 ± 5 нм. Сразу после напыления плёнки находились в аморфном состоянии. Кристаллизация плёнок осуществлялась методом термического отжига на воздухе при температуре 700°C в течении 20 мин.

Исследования ОЭС проводились при давлении аргона $P_{\text{Ar}} = 200$ Па, мощность разряда составляла 20 Вт, диаметр анодного окна 4 мм. В процессе анализа был использован импульсный режим генерации плазмы посредством подачи коротких пакетов высокочастотных (13.68 МГц) импульсов с частотой 5 кГц с целью проработки интерфейсных зон по глубине с высоким разрешением. Скорость распыления поверхности составляла 2 нм/с.

На рис. 3.11 показаны профили распределения различных химических элементов по глубине в плёнке BiIG/GGG непосредственно после напыления на подложку при комнатной температуре (а) и после термообработки при 700°C в течении 20 мин. (б).

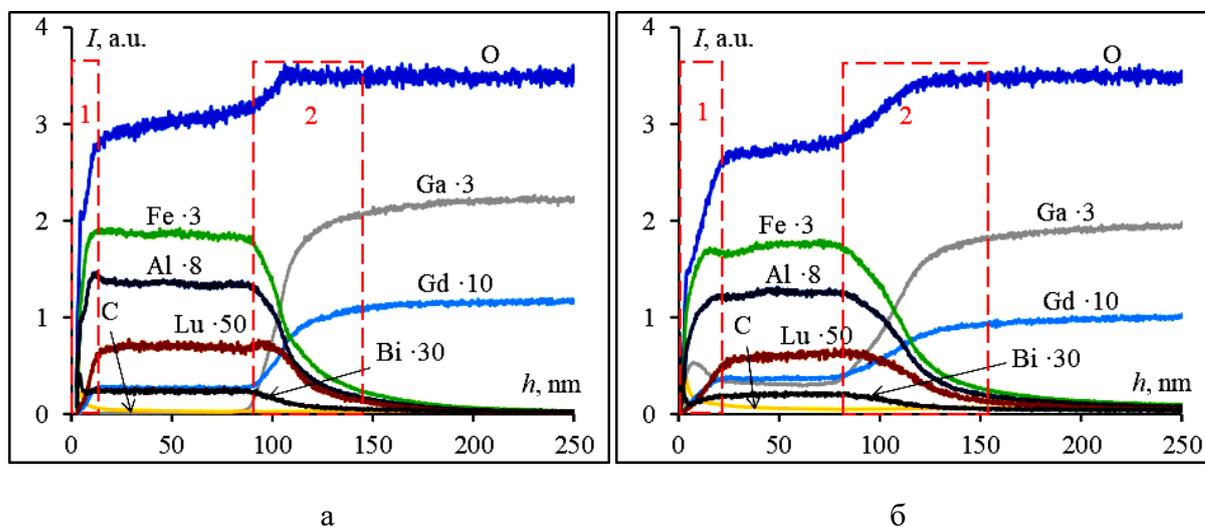


Рис. 3.11. Профили распределения химических элементов по глубине в плёнке BiIG/GGG: а) после напыления на подложку при комнатной температуре, б) после термообработки на воздухе при 700°C в течении 20 мин. (в подписи элементов указаны множители кратного увеличения интенсивности для наглядности отображения).

На рис. 3.11 отметим несколько ключевых моментов. Существенное изменение концентрации химических элементов наблюдается в двух областях (выделены на рисунке пунктиром). Область 1 – это внешняя поверхность гранатовой плёнки (“surface”), область 2 – граница раздела «плёнка-подложка» (“interface”). Анализ профилей в области 2 показывает, что интерфейс имеет некоторое размытие и распределение элементов по глубине имеет асимметричный вид (со стороны плёнки более резкое, а со стороны подложки более пологое). Отметим, что при термоактивированной диффузии формируется симметричный профиль распределения элементов (при однородности температурного поля). Следовательно, асимметрия не может образоваться в результате тепловой обработки, а является следствием ионно-стимулированной (ударной) диффузии в результате бомбардировки поверхности плёнки высокоэнергетичными ионами Ag^+ в процессе её распыления, что является неотъемлемой частью метода исследования на профилемере GD Profiler 2.

Следует отметить, что на рис. 3.11а (напыление при комнатной температуре без термообработки) вклад термодиффузии минимален и вид профиля обусловлен в основном

вкладом от механизма ионно-стимулированной диффузии. Также видно, что после термообработки (рис. 3.11б) в объёме плёнки обнаруживается постоянное присутствие Ga, хотя в составе мишени и в спектрах плёнки до термообработки он отсутствует. Некоторое изменение содержания Gd в плёнке по отношению к подложке также наблюдается после отжига.

Наиболее характерным является увеличение ширины обеих областей “surface” и “interface” после термообработки, что, несомненно, является следствием проявления термоактивированной диффузии при отжиге.

Изменение интенсивности линии кислорода на интерфейсе не может быть обусловлено изменением его содержания, поскольку в ячейке граната оно составляет 12 формульных единиц как для плёнки, так и для подложки. Очевидно, что подобные изменения обусловлены изменением скорости распыления, что и привело к изменению интенсивности свечения разряда. Поэтому при дальнейшем анализе данных интенсивности линий всех элементов сначала нормировались на линию кислорода, а затем на собственное максимальное значение.

На рис. 3.12 представлены результаты анализа профилей распределения отдельных химических элементов на интерфейсе «плёнка-подложка» до и после термообработки (см. рис. 3.11). Здесь точки соответствуют экспериментальным результатам, а сплошная линия – отображает результаты модельного анализа. Моделирование проводилось в соответствии с методикой, описанной в подразделе 2.6.3.

Наблюдается хорошее совпадение теории с экспериментом. Пунктирной линией показаны начальные условия для расчёта ионно-стимулированной диффузии, т.е. «реальный» профиль распределения элементов: ступенчатый профиль, сформированный непосредственно после напыления на холодную подложку, либо «размытый» профиль в результате термодиффузии при отжиге. В таблице 1 представлены параметры, используемые при модельном анализе.

На рис. 3.12а,в,д,ж,и представлены профили до термообработки. В данном случае при математическом анализе мы пренебрегаем вкладом термодиффузии и считаем «реальный» профиль распределения химических элементов ступенчатым (начальные условия). Граничные условия при этом определяются содержанием элемента в плёнке и подложке соответственно. В данном случае наблюдаемый в эксперименте профиль распределения формируется в основном за счёт ионно-стимулированной диффузии в результате бомбардировки поверхности высокоэнергетичными ионами.

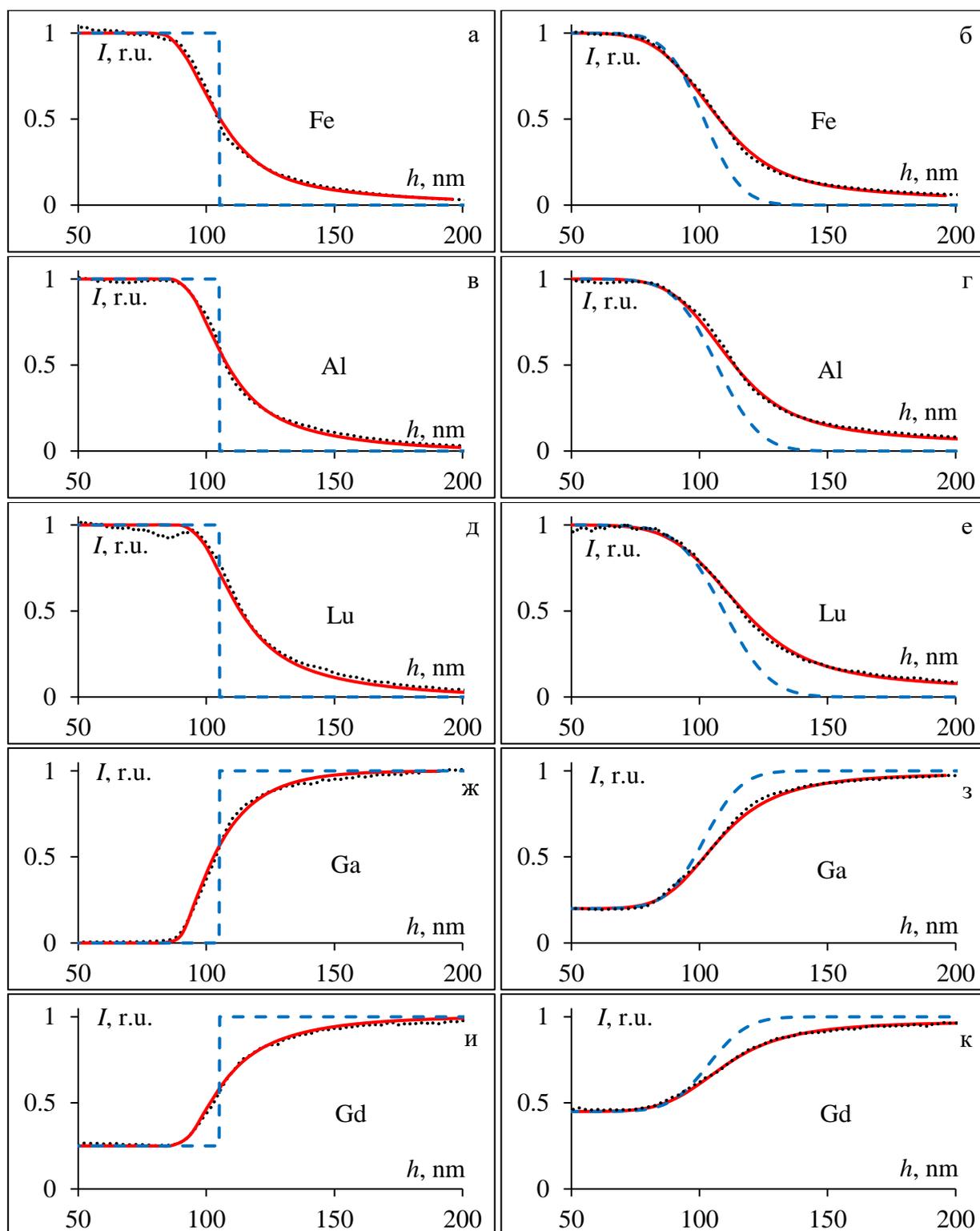


Рис. 3.12. Анализ профилей распределения химических элементов (указаны на рисунках) на интерфейсе «плёнка-подложка»: а, в, д, ж, и – до термообработки, б, г, е, з, к – после термообработки (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – модельный анализ, пунктирная линия – «реальная» форма профиля без учёта ионно-стимулированной диффузии).

Таким образом, при исследовании плёнки до термообработки, наблюдаемый экспериментально профиль распределения элементов является по большей части артефактом, обусловленным особенностью метода исследования, при этом реальная форма профиля сильно отличается от результатов эксперимента и близка к ступенчатой. Однако анализ образца до отжига позволяет нам оценить параметры ионно-стимулированной диффузии и учитывать их при анализе вклада термодиффузии после отжига.

На рис. 3.12б,г,е,з,к показаны профили распределения элементов после термообработки. В данном случае пунктирная линия отображает форму профиля, сформированного за счёт термодиффузии без учёта ионно-стимулированной диффузии. Видно, что бомбардировка поверхности ионами аргона приводит к существенному искажению наблюдаемого профиля распределения элементов по отношению к «реальному» профилю.

Таким образом, анализируя вклад различных механизмов диффузии в формирование наблюдаемого профиля распределения элементов (см. рис. 3.11), появляется возможность восстановить «реальный» профиль распределения элементов без влияния ионно-стимулированной диффузии (рис. 3.13).

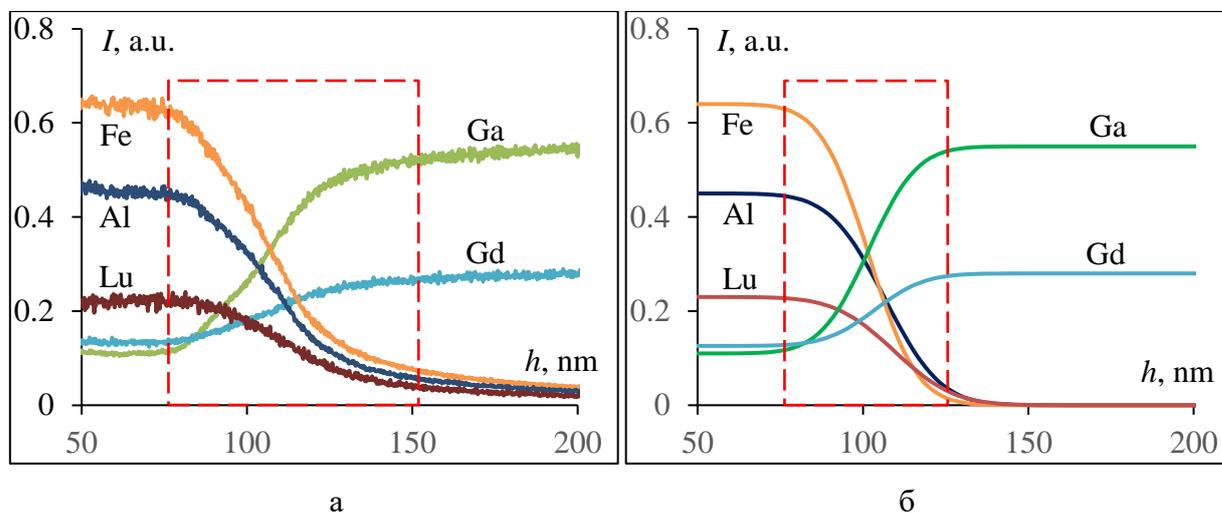


Рис. 3.13. Сравнение профилей распределения химических элементов на интерфейсе «плёнка-подложка»: а – экспериментально измеренный, б – восстановленный «реальный» вид, без учёта ионно-стимулированной диффузии.

На рисунке показано сравнение экспериментально наблюдаемого профиля распределения химических элементов (рис. 3.13а) и восстановленного «реального»

профиля (рис. 3.13б). Область интерфейса выделена пунктиром. Видно, что левый край области интерфейса на обоих рисунках совпадает. Правый край отличается существенно, при этом «реальная» ширина области интерфейса примерно в 1.5 раза меньше по сравнению с наблюдаемой (около 50 нм и 75 нм соответственно).

Краткие выводы.

Процесс формирования плазмонных покрытий в виде тонких плёнок при конденсации на подложке из паровой фазы представляет собой прямой перколяционный переход, при котором структура покрытия меняется с островковой на сплошную. При этом вторая производная от полного термодинамического потенциала в точке перехода имеет разрыв, т.е. процесс перколяции представляет собой фазовый переход второго рода, при котором энергия активации электронной проводимости (для случая проводящего покрытия) может выступать в качестве параметра порядка.

Формирование самоорганизующихся плазмонных наночастиц при термоактивированной грануляции тонких плёнок, по сути, представляет собой процесс деперколяции (обратный перколяционный переход). Процесс деперколяционной самоорганизации является необратимым и протекает в результате минимизации полной энергии системы, при этом в точке фазового перехода вторая производная от полного термодинамического потенциала имеет разрыв, что свидетельствует о наличии фазового перехода второго рода, для которого в качестве параметра порядка выступает дипольный момент зарядов (или сумма зарядов), накопленных на межчастичных барьерах.

Показано, что процесс термоактивированной самоорганизации протекает за счёт внутренней энергии напряжённых поверхностных состояний в результате минимизации полной энергии системы, при этом его динамика может быть изменена под влиянием внешних воздействий (температура).

Одним из ключевых факторов, определяющих размеры самоорганизующихся наночастиц, образующихся при термоактивированной грануляции, является эффективная толщина гранулируемого покрытия. Показано, что наиболее вероятный размер самоорганизующихся наночастиц пропорционален корню кубическому из отношения эффективной толщины к концентрации наночастиц.

Анализ пространственной формы самоорганизующихся наночастиц золота на подложке гадолиний-галлиевого граната методами АСМ и РЭМ при наклонном падении пучка показал, что наночастицы имеют округлую форму как сверху, так и со стороны подложки (при грануляции Au не смачивает GGG).

Показано, что при неоднородном ионно-плазменном травлении через маску на границе зоны травления формируется градиентная тонкоплёночная структура. Ширина области градиентного профиля травления может быть изменена за счёт создания регулируемого зазора между маской и плёнкой, в этом случае заданный градиентный профиль формируется за счёт разной скорости травления в результате эффекта геометрической полутени.

На примере напылённых плёнок висмут-замещённого феррит-граната BiIG/GGG проанализирован вклад различных механизмов диффузии на формирование профиля распределения химических элементов на интерфейсе «плёнка-подложка» при его исследовании методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Показано, что при распылении поверхности образца высокоэнергетичными ионами Ar^+ возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, которая приводит к искажению экспериментально наблюдаемого профиля распределения элементов на интерфейсе по отношению к «реальному». Предложена методика математического анализа получаемых в эксперименте профилей, которая позволяет восстановить «реальный» вид профиля без учёта воздействия ионно-стимулированной диффузии, как неотъемлемого артефакта метода исследования.

Результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в следующих работах: [A1] – [A3], [A6], [A7], [A17], [A21], [A44], [A48], [A49], [A56], [A57].

КОМПОЗИТЫ И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

4.1 Плазмонные наночастицы и композиты на их основе

Как было показано в первой главе данной работы, одним из ключевых параметров, определяющих свойства плазмонных нанокомпозитов (островковую плёнку можно также рассматривать как композит из металлических нановключений в матрице из воздуха), является их эффективная диэлектрическая проницаемость. Данная эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_{eff} может быть рассчитана на основе модели эффективной среды Максвелла Гарнетта при известных значениях диэлектрической проницаемости плазмонных включений и диэлектрической матрицы.

В качестве примера на рис. 4.1 показаны спектральные зависимости действительной $\text{Re}(\epsilon_{eff})$ и мнимой $\text{Im}(\epsilon_{eff})$ частей диэлектрической проницаемости композита, состоящего из наночастиц Au в матрице из висмут-замещённого феррит-граната при разном объёмном содержании плазмонной компоненты f_2 (указана в легенде). Расчёт спектров выполнен по формуле Максвелла (1.12), поглощением в гранате пренебрегаем.

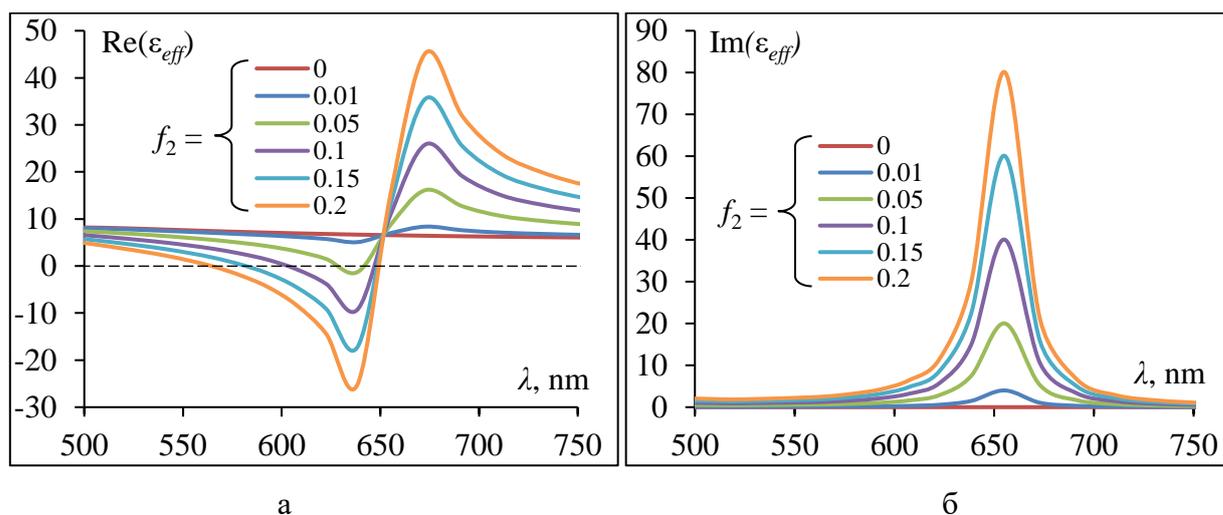


Рис. 4.1. Расчётные спектры (а) действительной $\text{Re}(\epsilon_{eff})$ и (б) мнимой $\text{Im}(\epsilon_{eff})$ частей диэлектрической проницаемости композита $\text{Au}_{(NP)}@BiIG$ при разном объёмном содержании плазмонной компоненты f_2 (указана в легенде).

Видно, что на длине волны $\lambda \approx 655$ нм на спектре $\text{Re}(\epsilon_{\text{eff}})$ наблюдается точка перегиба, положение которой не зависит от доли плазмонной компоненты f_2 , а на спектре $\text{Im}(\epsilon_{\text{eff}})$ на этой же длине волны имеется характерный максимум (пик поглощения). Данный характерный вид кривых как раз и свидетельствует о наличии на длине волны $\lambda \approx 655$ нм локализованного плазмонного резонанса.

Здесь следует сделать оговорку, что в рамках данной модели не учитывалось изменение размеров плазмонных нановключений, предполагая, что доля плазмонной компоненты f_2 будет изменяться только за счёт изменения их количества. Именно этот факт и предопределил неизменное положение плазмонного резонанса для всех значений f_2 . Далее будет показано, что размер наночастиц существенно влияет на их резонансные свойства и спектральное положение резонансной линии ЛПР.

Экспериментальное определение эффективной диэлектрической проницаемости может быть выполнено с помощью эллипсометрических исследований. Так «воздушный» нанокompозит в виде системы самоорганизующихся наночастиц золота $\text{Au}_{(\text{NP})}$ на подложке их монокристаллического гадолиний-галлиевого граната GGG был получен методом термоактивированной грануляции золотой плёнки на воздухе при температуре 800°C в течении 120 мин. Плёнка Au/GGG была получена методом термического вакуумного напыления при давлении остаточных газов не более $6 \cdot 10^{-4}$ Па. При напылении Au применялась методика нанесения покрытия с градиентом эффективной толщины.

На рис. 4.2а,б показаны РЭМ-снимки морфологии поверхности гранулированной плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в «толстой» ($h_{\text{eff}} \approx 8$ нм) и «тонкой» ($h_{\text{eff}} \approx 2$ нм) частях градиента. На вставке к рис. 4.2б для наглядности показан увеличенный участок размером 1×1 мкм. Видно, что после грануляции плёнки Au образовались ансамбли самоорганизующихся плазмонных наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}$ округлой формы.

На рис. 4.2в,г показаны диаграммы распределения самоорганизующихся плазмонных наночастиц в «толстой» и «тонкой» частях градиента эффективной толщины, соответственно. Столбцы соответствуют экспериментальным данным, сплошная кривая – результат аппроксимации функцией Гаусса. Видно, что распределение наночастиц по размерам достаточно хорошо описывается функцией нормального распределения с наиболее вероятным размером наночастиц $d_0 = 125$ нм на участке с $h_{\text{eff}} \approx 8$ нм и $d_0 = 89$ нм на участке с $h_{\text{eff}} \approx 2$ нм, со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 35$ нм для «толстого» и $\sigma = 23$ нм для «тонкого» участков, соответственно.

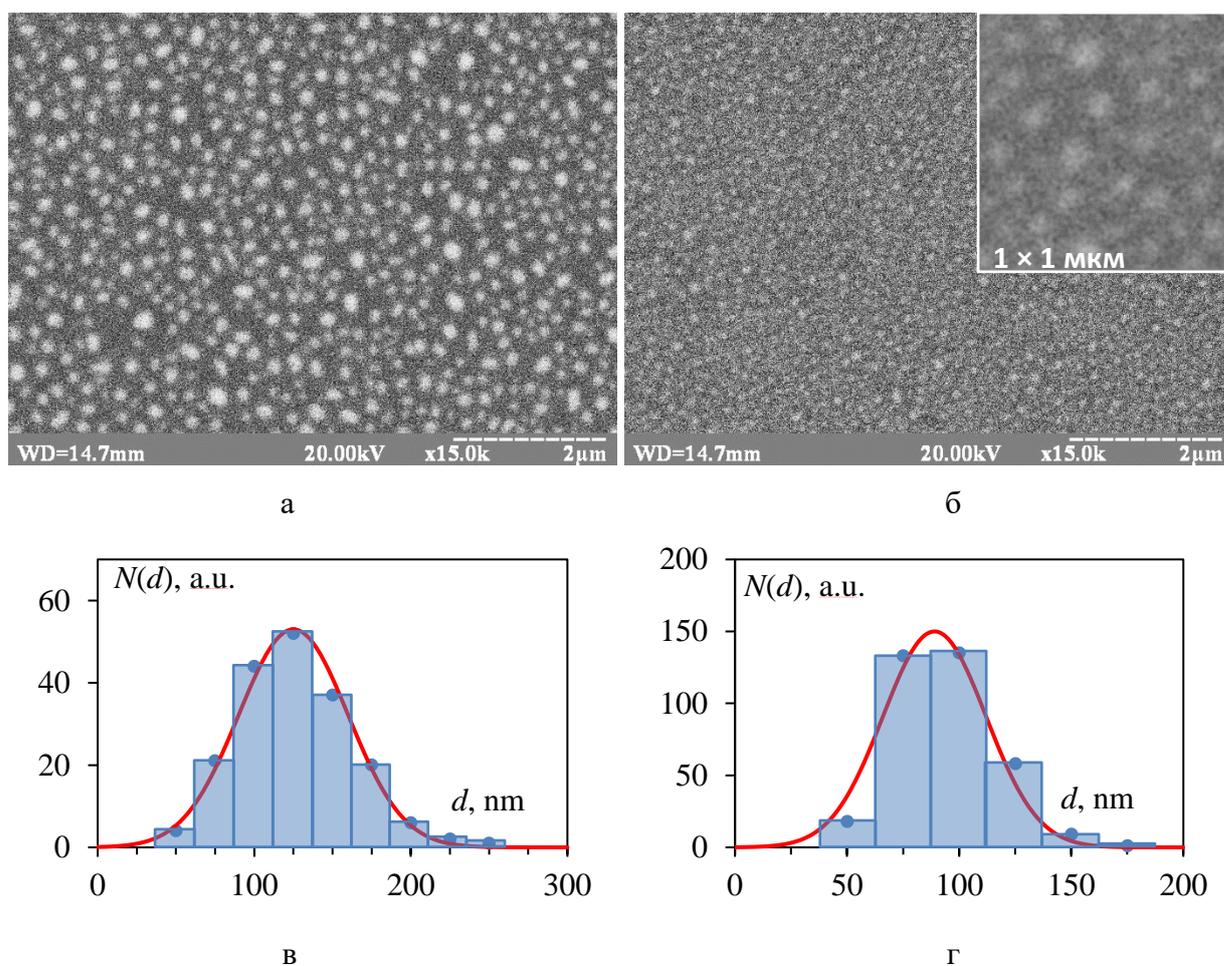


Рис. 4.2. Результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности гранулированной плёнки Au_(NP)/GGG в разных участках градиента эффективной толщины: а – $h_{eff} \approx 8$ нм, б – $h_{eff} \approx 2$ нм, в и г – распределение самоорганизующихся наночастиц по размерам в «толстой» и «тонкой» частях, соответственно.

Оптические характеристики полученного образца исследовались методом спектрофотометрии на просвет в спектральном диапазоне 400 – 1000 нм. На рис. 4.3а показаны спектры пропускания системы самоорганизующихся наночастиц в «тонкой» ($h_{eff} \approx 2$ нм) части (сплошная линия) и в «толстой» ($h_{eff} \approx 8$ нм) части образца (пунктирная линия). На вставке к рисунку показаны спектры первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$. Точки минимума на спектре пропускания (точки пересечения с осью абсцисс на спектре $dT/d\lambda$, отмечены кругами) соответствуют возбуждению различных мод локализованного плазмонного резонанса (LPR) в наночастицах. Видно, что в «тонкой» области образца возбуждается только дипольная плазмонная мода на длине волны $\lambda = 620$ нм. В «толстой» части образца возбуждаются два типа плазмонных мод: дипольная мода на длине волны $\lambda = 750$ нм и квадрупольная – при $\lambda = 536$ нм [44].

Эллипсометрические измерения проводились с помощью монохроматического нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М-1. В качестве оптического источника использовался He-Ne лазер с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Анализ эллипсометрической модели эффективной среды выполнялся с использованием программного пакета WinSpall. На рис. 4.3б,в показаны результаты эллипсометрических исследований структуры Au_(NP)/GGG. Рис. 4.3б соответствует результатам эллипсометрии в «тонкой» части плёнки, а рис. 4.3в – в «толстой».

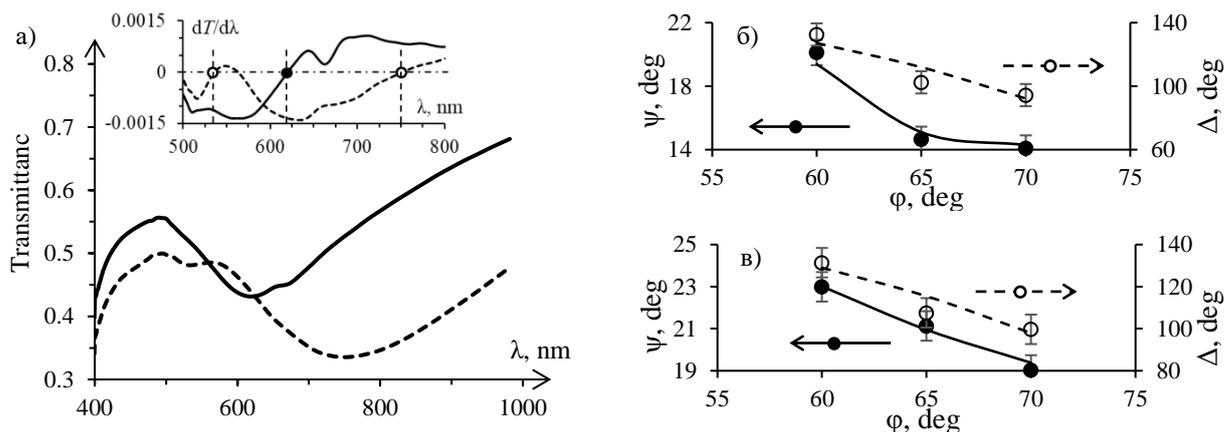


Рис. 4.3. Оптические свойства структуры Au_(NP)/GGG: а) спектры пропускания в «тонкой» части (сплошная линия) и в «толстой» части образца (пунктирная линия), на вставке – спектры производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$; б) результаты эллипсометрии в «тонкой» части; в) результаты эллипсометрии в «толстой» части (круги – результаты эксперимента, линии – модельный анализ).

Модельный анализ результатов эллипсометрии показал, что исследуемые системы плазмонных самоорганизующихся наночастиц с высокой долей достоверности можно рассматривать как слои определённой толщины с соответствующей эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} . В частности, для «тонкой» части образца ($h_{eff} \approx 2$ нм) получены значения толщины $h = 39$ нм и эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{eff} = -2.36 + 5i$. Для «толстой» части образца ($h_{eff} \approx 8$ нм), соответственно, $h = 87$ нм, а $\epsilon_{eff} = -3.5 + 7.1i$. Полученные значения толщины h соответствуют гипотетической толщине условного композитного слоя (наночастицы золота в воздухе), и приблизительно равны средней высоте плазмонных самоорганизующихся наночастиц. Полученные значения толщины слоя металл-воздушного композита соответствуют объёмной доле плазмонной компоненты $f_2 \approx 0.05$ для «тонкого» участка градиента и $f_2 \approx 0.09$ – для «толстого».

Для получения магнитоплазмонного нанокompозита сначала была синтезирована тонкая плазмонная плёнка Au/GGG с градиентом эффективной толщины h_{eff} так, что в самой «тонкой» области толщина плёнки стремилась к 1 нм, а в самой «толстой» составляла около 5 нм. Исследование спектров пропускания плёнки осуществлялось вдоль градиента h_{eff} с шагом 0.5 нм. Распределение h_{eff} вдоль градиента для круглого испарителя подробно рассмотрено в подразделе 2.2.1, где переход от значения шага ΔR к значению эффективной толщины h_{eff} выполнен на основании уравнений (2.5) – (2.7).

На рис. 4.4 показаны спектры пропускания плёнки Au/GGG на различных участках градиента h_{eff} , (значение толщины в области исследования указано в легенде). Видно, что уже после напыления плёнки в спектрах пропускания наблюдается характерный минимум, обусловленный поглощением энергии падающего излучения на резонансное возбуждение локализованных плазмонов [A3].

Увеличение h_{eff} плазмонного покрытия приводит к смещению положения ЛПП в «красную» область спектра, при этом резонансная линия уширяется (добротность резонанса падает), что свидетельствует об изменении структуры плазмонного покрытия от островковой к сплошной для наиболее «толстых» участков плёнки ($h_{eff} = 5$ нм).

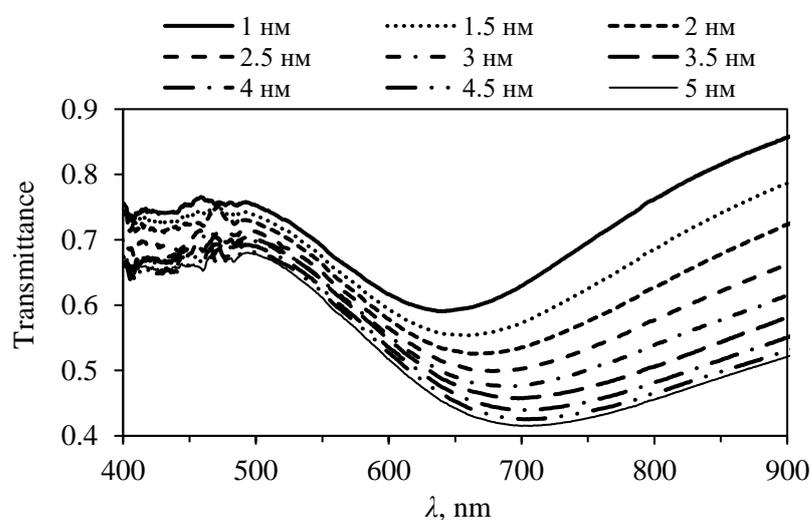


Рис. 4.4. Спектры пропускания плёнки Au/GGG на различных участках градиента h_{eff} (значение толщины в области исследования указано в легенде).

Для формирования плазмонных самоорганизующихся наночастиц плёнка Au/GGG с градиентом h_{eff} была гранулирована методом термического отжига на воздухе при температуре 950°C, в течение 10 мин.

На рис. 4.5 приведены спектры пропускания гранулированной плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в различных участках градиента h_{eff} (значение толщины в области исследования указано в легенде). Видно, что после грануляции плёнки в спектрах пропускания наблюдаются характерные узкие резонансные линии, связанные с возбуждением ЛПП в самоорганизующихся наночастицах $\text{Au}_{(\text{NP})}$.

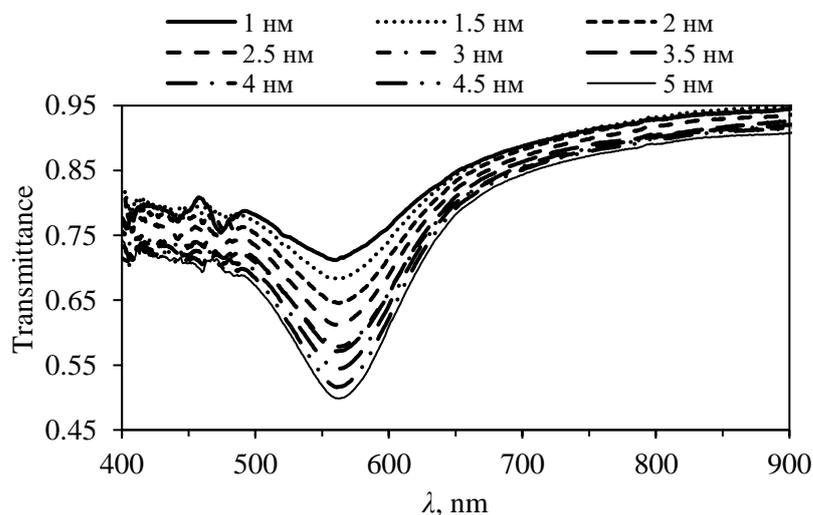


Рис. 4.5. Спектры пропускания гранулированной плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ на различных участках градиента h_{eff} (значение толщины в области исследования указано в легенде).

Для формирования слоя магнитоплазмонного композита на поверхность самоорганизующихся наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ методом ионно-реактивного напыления осаждался слой висмут-обогащённого феррит-граната BiIG со стехиометрическим составом $\text{Bi}_{1,0}\text{Lu}_{0,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{12}$. Толщина напылённого магнитооптического слоя была однородной по всей поверхности образца и составляла порядка 100 нм. Кристаллизация граната осуществлялась методом термического отжига на воздухе при температуре 680°C в течении 20 мин.

На рис. 4.6 приведены спектры пропускания магнитоплазмонного нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в различных участках градиента h_{eff} плазмонного слоя (значение толщины плазмонного слоя в области исследования указано в легенде). Видно, что после напыления слоя феррит-граната изменение диэлектрического окружения плазмонных наночастиц (матрицы) привело к «красному» спектральному сдвигу линии ЛПП на 110–120 нм.

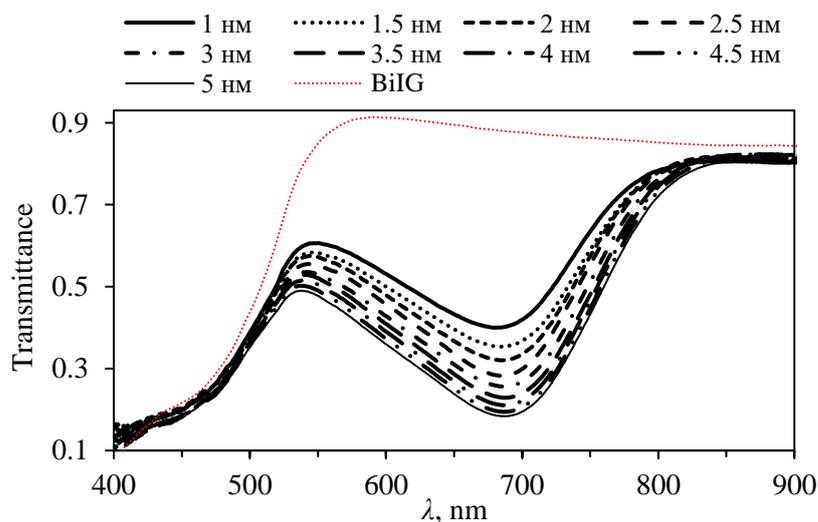


Рис. 4.6. Спектры пропускания магнитоплазмонного нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ на различных участках градиента h_{eff} плазмонного слоя (значение толщины плазмонного слоя в области исследования указано в легенде).

На рис. 4.7 показано изменение положения спектрального минимума на спектрах пропускания в зависимости от эффективной толщины h_{eff} плазмонного слоя в магнитоплазмонном нанокompозите на всех стадиях его синтеза.

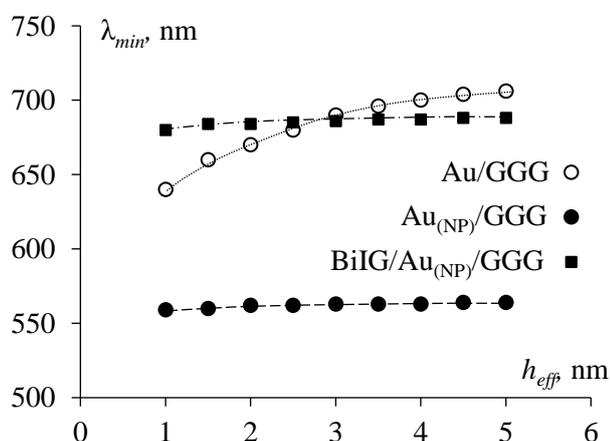


Рис. 4.7. Изменение положения спектрального минимума на спектрах пропускания в зависимости от эффективной толщины h_{eff} плазмонного слоя на всех стадиях синтеза магнитоплазмонного нанокompозита.

Видно, что при грануляции плёнки Au/GGG сдвиг спектрального минимума в «зелёную» область спектра тем больше, чем толще плёнка ($\Delta\lambda = 80$ нм для $h_{\text{eff}} = 1$ нм и $\Delta\lambda = 140$ нм для $h_{\text{eff}} = 5$ нм). После напыления магнитооптического слоя BiIG на

гранулированную плёнку $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (самоорганизованные наночастицы золота) спектральный сдвиг линии ЛПП составляет около 20% и практически одинаковый на всех участках градиента эффективной толщины плазмонного слоя.

4.2 Многорезонансные структуры с локализованными плазмонами

Как было показано в 1 главе, в металлических наночастицах помимо дипольных плазмонных колебаний возможно возбуждение более высоких мультипольных резонансных мод (квадрупольных, октапольных и т.д.). В разделе 4.1 (см. рис. 4.3) уже упоминалось возбуждение квадрупольной плазмонной моды в «крупных» самоорганизующихся наночастицах Au.

Для анализа влияния размерных факторов на особенности возбуждения различных резонансных мод локализованных плазмонов было синтезировано покрытие Au/GGG (золото на подложке из гадолиний-галлиевого граната) методом термического напыления в вакууме (давление остаточных газов не более $6 \cdot 10^{-4}$ Па). При напылении применялась методика «тонкой заслонки» для синтеза покрытия с градиентом эффективной толщины h_{eff} , при этом максимальная толщина покрытия была 20 нм, а минимальная стремилась к нулю, градиент эффективной толщины $\text{grad } h_{\text{eff}} = 2$ нм/мм.

Для получения самоорганизующихся наночастиц плазмонное покрытие подвергалось термоактивированной грануляции (ТАГ) посредством отжига на воздухе при 950°C в течение 10 мин. На рис. 4.8 представлены РЭМ-снимки морфологии поверхности ансамблей самоорганизующихся наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ на различных участках градиента h_{eff} .

Видно, что на участке $h_{\text{eff}} = 20$ нм (рис. 4.8а) после грануляции наблюдаются крупные (до 800 нм) металлические частицы как круглой, так и эллиптической формы. На участке градиента с $h_{\text{eff}} = 10$ нм после грануляции образуются более мелкие островки (до 400 нм) преимущественно круглой формы. На тонком участке с $h_{\text{eff}} = 2$ нм присутствуют мелкие круглые наночастицы размером до 150 нм. Таким образом сформирована градиентная плазмонная структура в виде монотонно меняющихся по размерам плазмонных наночастиц.

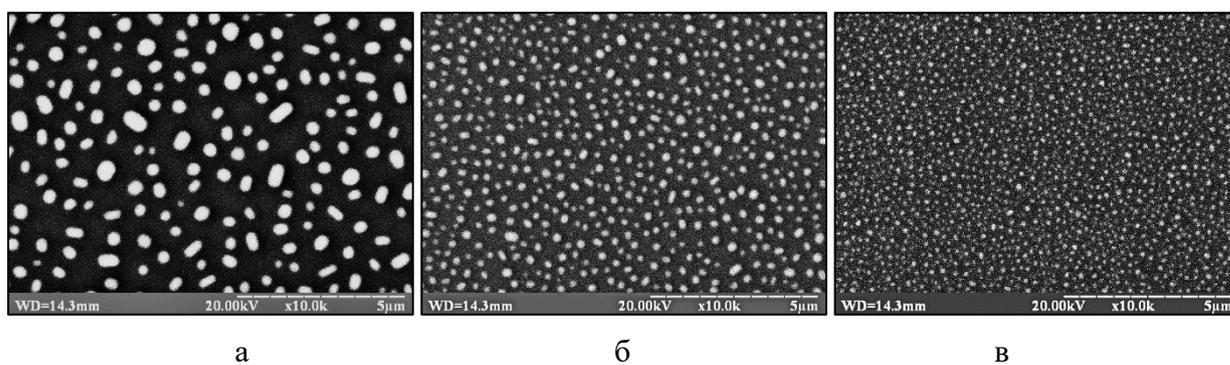


Рис. 4.8. Морфология поверхности гранулированной плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ на различных участках градиента h_{eff} : а – 20 нм, б – 10 нм, в – 2 нм

Вид спектров пропускания полученной структуры до и после грануляции на различных участках h_{eff} показан на рис. 4.9.

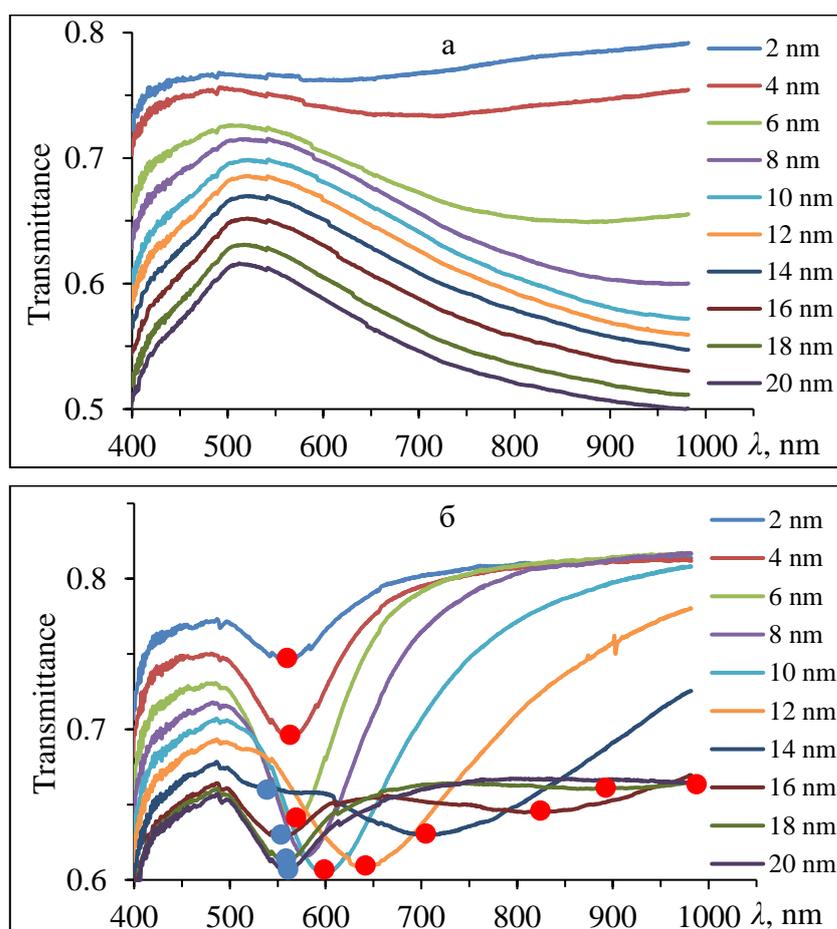


Рис. 4.9. Спектры пропускания плазмонной структуры на различных участках h_{eff} (указана в легенде): а – Au/GGG до грануляции, б – $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после грануляции.

Как видно на рис. 4.9а до грануляции в спектрах пропускания плёнки Au/GGG вплоть до 8 нм толщины присутствуют спектральные минимумы, связанные с резонансным возбуждением локализованных плазмонов. При толщинах плёнки 10 нм и более спектры пропускания соответствуют объёмному поглощению в сплошной плёнке золота.

После грануляции (рис. 4.9б) на всех участках градиента наблюдаются линии ЛПР. При этом на «тонких» участках, при значениях h_{eff} от 2 до 12 нм, в спектрах наблюдается присутствие только дипольных резонансов, которые испытывают «красный» спектральный сдвиг по мере увеличения эффективной толщины. Для «толстых» участков градиента h_{eff} (более 14 нм) на спектрах пропускания помимо дипольного резонанса наблюдается также эффективное возбуждение квадрупольного резонанса. Сравнивая спектры на рис. 4.9 и РЭМ-снимки на рис. 4.8 можно сделать вывод, что эффективное возбуждение квадрупольных резонансных мод в плазмонных частицах золота наблюдается при размерах частиц свыше 200 нм.

На рис. 4.10 показано изменение спектрального положения λ_{LPR} дипольных и квадрупольных резонансных линий в зависимости от эффективной толщины h_{eff} гранулированной плёнки Au_(NP)/GGG.

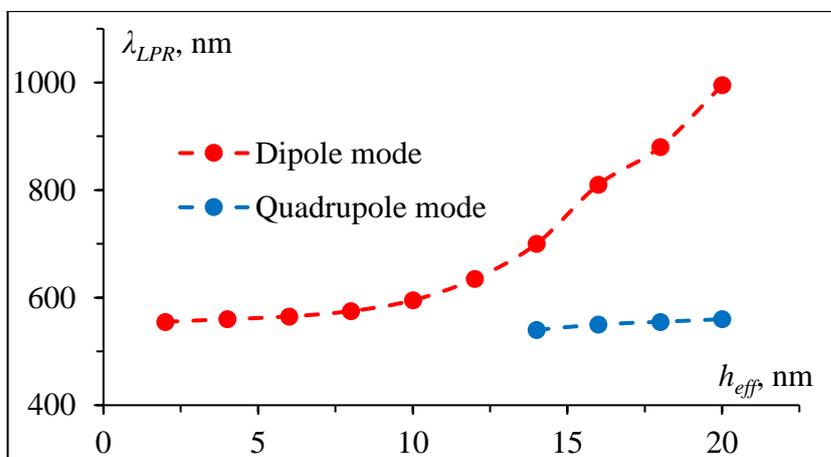


Рис. 4.10. Спектральное положение λ_{LPR} дипольных и квадрупольных плазмонных мод в гранулированной плёнке Au_(NP)/GGG в зависимости от эффективной толщины h_{eff}

Таким образом в крупных плазмонных наночастицах возможно возбуждение нескольких плазмонных мод с различной мультипольностью на соответствующих резонансных частотах. Однако, помимо собственных плазмонных мод в отдельных

наночастицах в магнитоплазмонных нанокompозитах возможно возникновение связанных резонансных мод, например, диполь-дипольных ($d-d$ -мод) [A13].

Для исследования возбуждения связанных $d-d$ -мод в магнитоплазмонном нанокompозите были синтезированы самоорганизующиеся наночастицы золота ($Au_{(NP)}$) на подложке из полированного монокристаллического гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) с ориентацией (111) (рис. 4.11б). Наночастицы получены методом грануляции сверхтонкой плёнки золота на воздухе при температуре 950°C в течение 10 мин. Тонкая плёнка $Au/$ GGG с эффективной толщиной $h_{eff} = 5$ нм получена методом термического вакуумного напыления при давлении остаточных газов не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

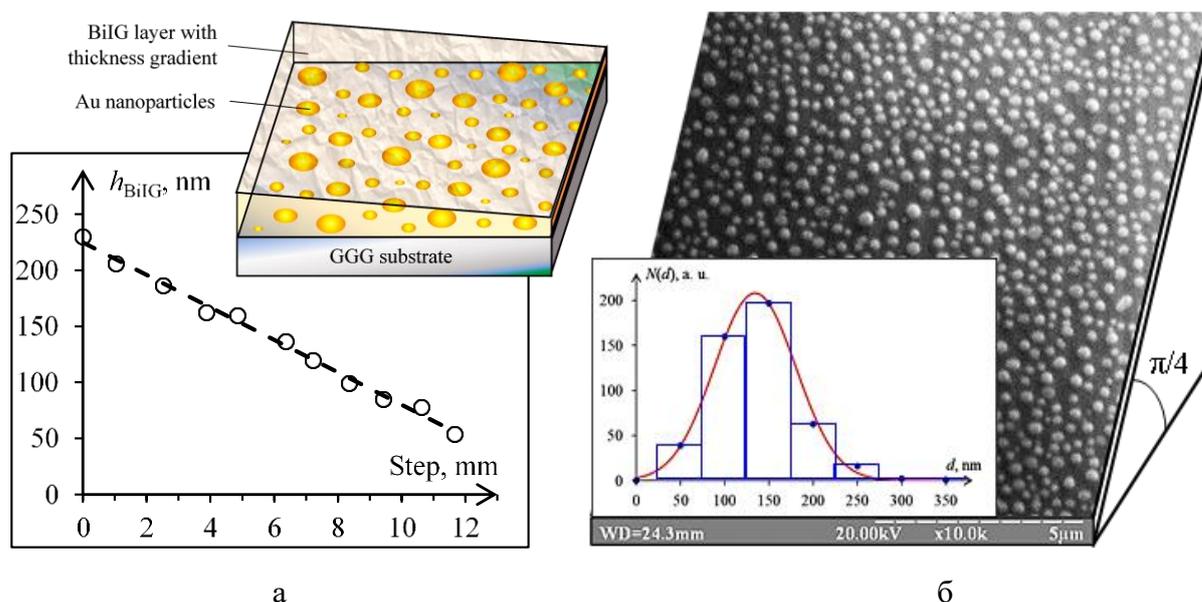


Рис. 4.11. (а) Распределение толщины плёнки BiIG по градиенту, вставка – схема магнитоплазмонного нанокompозита $BiIG_{(grad\ h)}/Au_{(NP)}/GGG$; (б) Морфология поверхности самоорганизующихся МНЧ $Au_{(NP)}$ (микроскоп РЭМ-106 Selmi, угол падения электронного луча $\pi/4$ к плоскости поверхности), вставка – распределение $Au_{(NP)}$ по размерам (столбцы – экспериментальные данные, линия - аппроксимация функцией Гаусса).

На вставке к рис. 4.11б показано распределение самоорганизующихся плазмонных наночастиц Au по размеру. Видно, что распределение наночастиц достаточно хорошо аппроксимируется функцией Гаусса с наиболее вероятным размером (диаметром) $d_0 = 135$ нм и среднеквадратичным отклонением $\sigma = 45$ нм.

Для получения магнитоплазмонного нанокompозита на поверхность наночастиц Au наносился слой висмут-замещённого феррит-граната (BiIG) состава $Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O_{12}$. Напыление граната осуществлялось методом ионно-реактивного распыления мишени в

среде Ar (25 %) + O₂ (75 %). Слой BiIG наносился с градиентом толщины вдоль образца как показано на рис. 4.11а. После напыления слой BiIG кристаллизовался методом отжига на воздухе при температуре 680°C в течение 20 мин.

Спектры оптического пропускания тонкой плёнки Au/GGG (до отжига) и самоорганизующихся плазмонных наночастиц Au_(NP)/GGG (после отжига) представлены на рис. 4.12а. Видно, что после отжига в спектре пропускания наблюдается характерный минимум, связанный с поглощением энергии падающего излучения при резонансном возбуждении дипольной моды ЛПП в самоорганизующихся наночастицах Au_(NP) (*d*-мода), резонансная длина волны которой составляет $\lambda_{LPR} = 660$ нм.

На рис. 4.12б представлены спектры оптического пропускания плазмонного нанокompозита BiIG_(grad h)/Au_(NP)/GGG в различных участках градиента толщины слоя феррит-граната (толщина слоя h_{BiIG} указана в легенде). Как видно на рис. 4.12б после нанесения слоя BiIG поверх плазмонных наночастиц дипольная *d*-мода ЛПП смещается в инфракрасную часть спектра. Кроме того, в спектрах появляется второй «высокочастотный» локальный минимум, обусловленный возбуждением дополнительной диполь-дипольной моды ЛПП.

Видно, что с увеличением толщины слоя BiIG обе резонансные моды испытывают существенный «красный» сдвиг, при этом эффективность возбуждения «высокочастотной» *d-d*-моды возрастает (увеличивается эффективность ближнепольного взаимодействия между соседними резонирующими частицами), а эффективность «низкочастотной» *d*-моды – снижается. В целом возбуждение *d-d*-мод менее эффективно, чем возбуждение *d*-мод, поскольку *d*-моды возбуждаются во всех наночастицах, а связанные *d-d*-моды возбуждаются только в некоторых частицах, расположенных рядом друг с другом и способных образовывать связанные диполь-дипольные состояния.

Для анализа спектрального сдвига резонанса различных мод ЛПП при изменении толщины слоя BiIG на рис. 4.12в показана зависимость производной спектра пропускания $dT/d\lambda$, где нулевые значения $dT/d\lambda$ соответствуют резонансным длинам волн. Изменение толщины слоя BiIG изменяет резонансные длины волн $\lambda_{LPR}(h_{BiIG})$ для обеих мод ЛПП (рис. 4.12г). Следует отметить, что при увеличении толщины BiIG более 160 нм смещения резонанса практически не происходит, что связано с ограниченной глубиной проникновения локализованного плазмонного поля в магнитную среду. Таким образом, эффективное взаимодействие (глубина проникновения ближнего поля) резонирующей плазмонной подсистемы с магнитооптическим слоем BiIG достигается на масштабах, не превышающих $h_{NF} = 2.5 \cdot r_{NP}$ [116], где r_{NP} – средний радиус наночастиц Au.

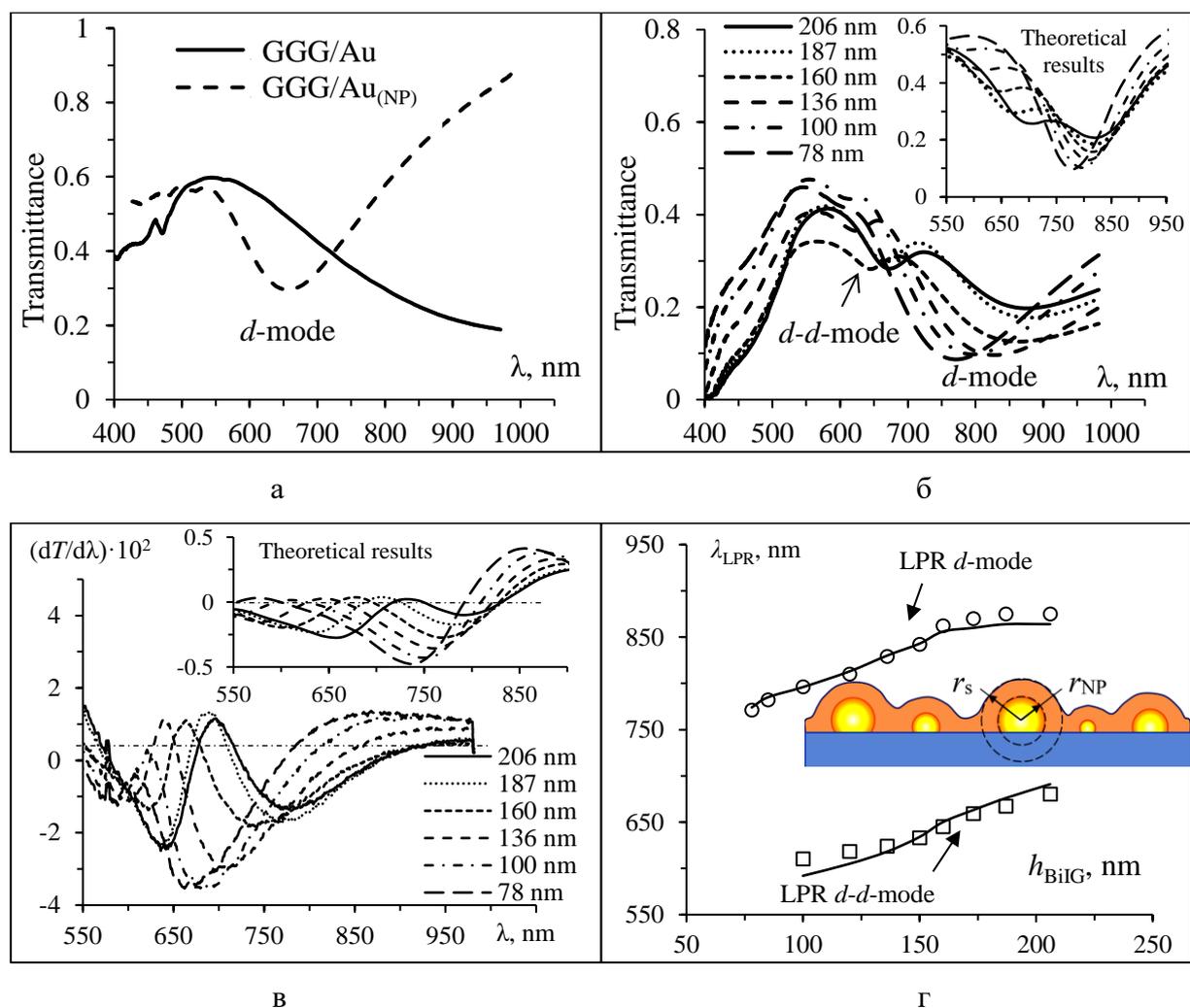


Рис. 4.12. Оптические и плазмонные свойства нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ на различных стадиях синтеза: а – спектры пропускания плёнки золота Au/GGG (до отжига) и самоорганизующихся наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (после отжига); б – спектры пропускания нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при различной толщине слоя BiIG (h_{BiIG} указана в легенде), на вставке – результаты математического анализа; в – производная от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$ при различной толщине слоя BiIG (h_{BiIG} указана в легенде), на вставке – результаты математического анализа; г – спектральное положение различных мод ЛПР в зависимости от h_{BiIG} (точки – экспериментальные данные, линии – результаты анализа, на вставке – схема модели).

На вставках к рис. 4.12б,в показаны результаты математического расчёта спектров пропускания $T = 1 - Q_{\text{ext}}$ нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при различном значении толщины диэлектрического слоя феррит-граната BiIG (на основании оболочечной модели для d -моды и $d-d$ -моды, см. подраздел 2.6.2). Полные спектры пропускания были получены как сумма выражений для одиночных дипольных колебаний (d -мода) и для

связанных диполь-дипольных колебаний ($d-d$ -мода). Видно, что результаты математического анализа условий возбуждения обеих мод ЛПП хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Возможно создание трёхрезонансных композитных структур на ЛПП, в которых помимо дипольной и квадрупольной мод наблюдается также диполь-дипольная мода связанных колебаний. На рис. 4.13 представлены РЭМ-снимки поверхности нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, который представляет собой плазмонные самоорганизующиеся наночастицы Au, заключённые в матрице (плёнке) висмут-замещённого феррит-граната $\text{Bi}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{12}$. На вставках к снимкам показаны участки поверхности с наночастицами $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ до напыления феррит-граната.

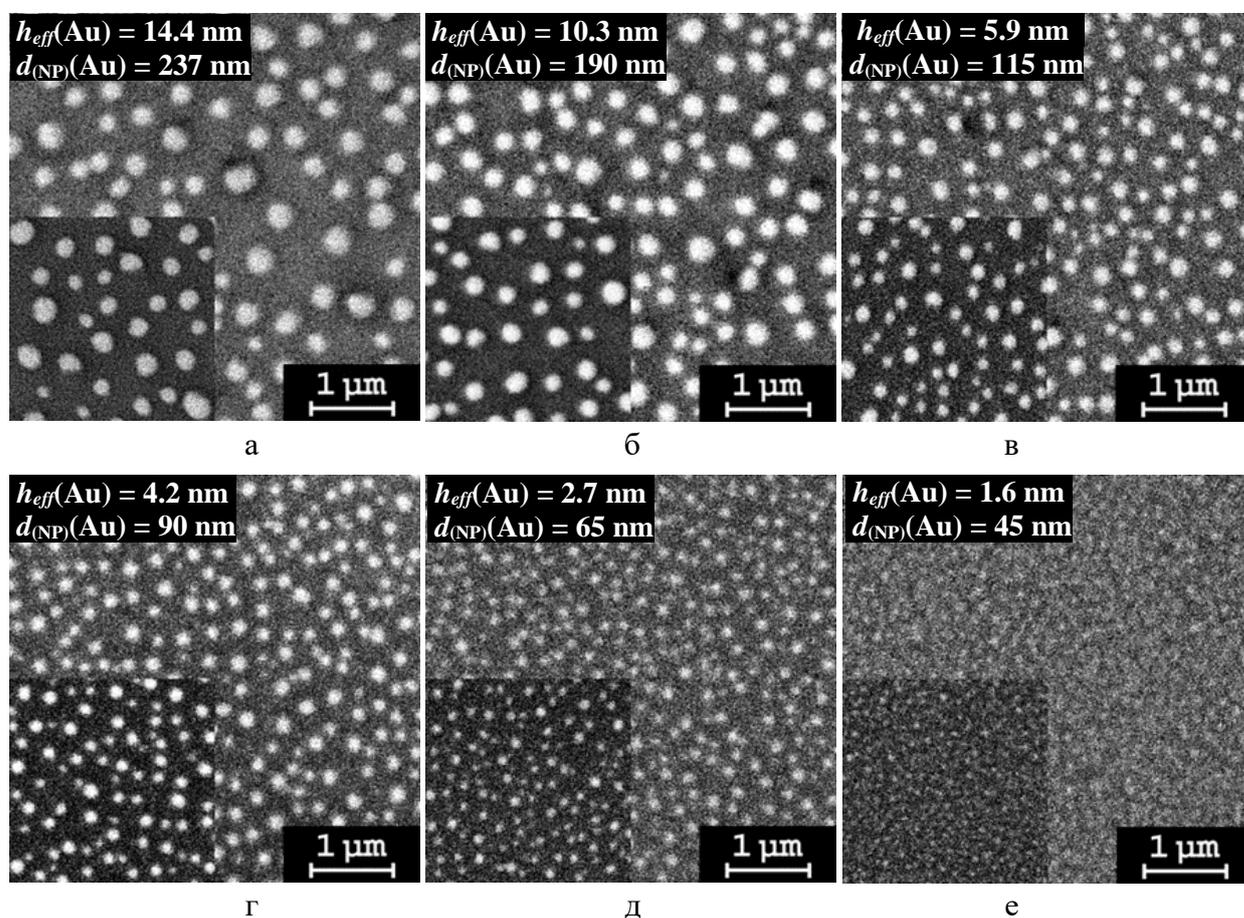


Рис. 4.13. Результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности нанокompозитной системы $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$: (а–е) – участки образца, содержащие наночастицы Au различного размера, на вставках показан участок поверхности с наночастицами $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ до напыления феррит-граната.

На рис. 4.14а и 4.14в приведены спектральные зависимости коэффициента пропускания системы самоорганизованных золотых наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ разного размера (до напыления феррит-граната) и магнитоплазмонного нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$. В легендах указан наиболее вероятный диаметр наночастиц золота $d_{(\text{NP})}$. На рис. 4.14б и 4.14г показаны соответствующие графики спектрального смещения различных мод плазмонного резонанса при изменении $d_{(\text{NP})}$.

На спектрах пропускания образца $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (рис. 4.14а) видно, что для крупных наночастиц наблюдается возбуждение двух типов резонансных колебаний (две резонансные моды): первый «высокочастотный резонанс» (500–540 нм) соответствует квадрупольной плазмонной моде, а второй «низкочастотный резонанс» – дипольной.

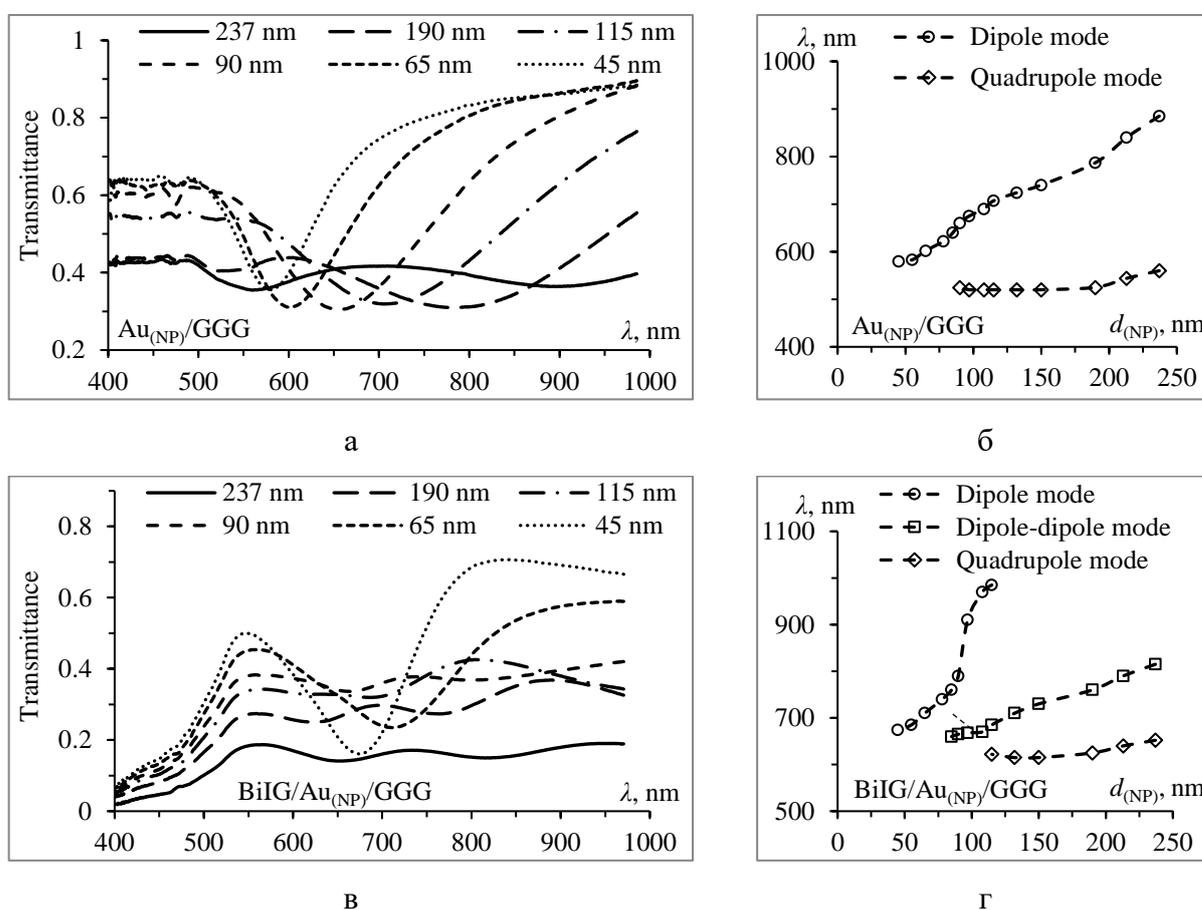


Рис. 4.14. Спектры пропускания наночастиц золота $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ разного размера (а) и нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (в) (наиболее вероятный размер наночастиц $d_{(\text{NP})}$ указан в легенде); спектральное смещение плазмонных пиков при изменении $d_{(\text{NP})}$ для образца $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (б) и для нанокompозита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (г).

В спектрах нанокompозита BiIG/Au_(NP)/GGG (рис. 4.14в) можно отметить несколько особенностей вызванных наличием слоя феррит-граната. Во-первых, наблюдается «сильное» (порядка 100 нм) спектральное смещение плазмонных резонансов в «красную» область по сравнению со спектрами системы Au_(NP)/GGG, что связано с влиянием магнито-диэлектрической гранатовой оболочки на металлических наночастицах. Во-вторых, на спектрах присутствуют три «пика» плазмонного резонанса (возбуждаются три резонансные моды). Два из них по-прежнему соответствуют дипольной и квадрупольной плазмонным модам. Третий пик представляет собой результат резонансного возбуждения моды связанных диполь-дипольных колебаний.

Иной способ создания многомодовых плазмонных структур на базе ЛПП заключается в совмещении нескольких типов плазмонных систем с различными типами плазмонных мод, например, самоорганизующиеся наночастицы (локализованные плазмоны, ЛПП) и металлическая плоская решётка (распространяющиеся плазмоны, ППП). При этом если расстояние между плазмонными системами позволяет осуществлять ближнепольное взаимодействие, то возможно появление гибридных плазмонных мод.

Подобная концепция была реализована в структуре, где на поверхность магнитоплазмонного нанокompозита была нанесена плазмонная одномерная решётка Au [A12]. Схема полученной гибридной структуры показана на рис. 4.15.

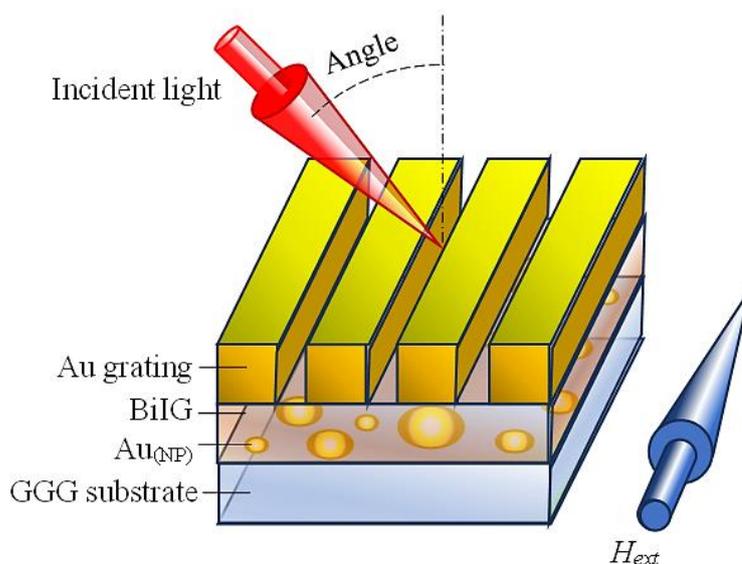


Рис. 4.15. Схема гибридной плазмонной структуры, состоящей из магнитоплазмонного нанокompозита и плазмонной одномерной плоской решётки [A12].

Параметры структуры, изображённой на рис. 4.15, следующие: наиболее вероятный диаметр плазмонных наночастиц $Au_{(NP)}$ – 65 нм (резонансная длина волны 700 нм), толщина магнитооптического слоя BIG – 100 нм, толщина плазмонной решётки – 80 нм, период решётки – 550 нм, ширина воздушных зазоров – 90 нм.

На рис. 4.16а показана диаграмма волновых и угловых спектров пропускания полученной гибридной плазмонной структуры. Расшифровка диаграммы с учётом различных плазмонных мод показана на рис. 4.16б.

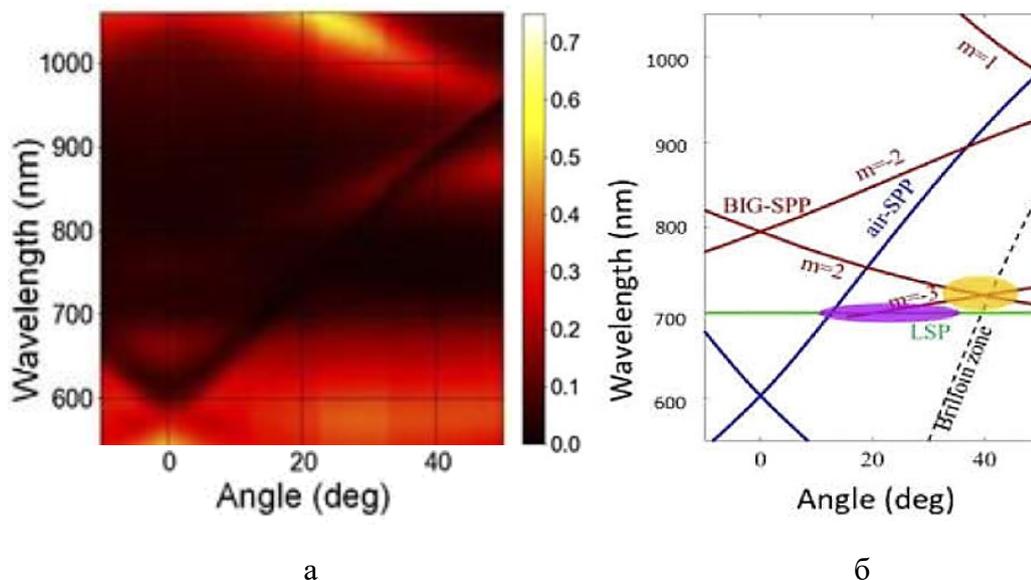


Рис. 4.16. Волновые и угловые спектры пропускания гибридной магнитоплазмонной структуры с наночастицами Au (диаметр 65 нм) и решёткой (период 550 нм, зазор 90 нм) [A12]: а – 2D диаграмма, б – интерпретация различных резонансных мод.

Видно, что для полученной гибридной плазмонной структуры помимо дипольной моды ЛПП (LSP), наблюдаются также моды ППП на границе решётка-воздух (air-SPP) и на границе решётка-феррит (BIG-SPP), причём для различных дифракционных порядков m . Выделенные области соответствуют условиям гибридизации различных плазмонных мод.

Таким образом, наибольший фундаментальный и прикладной интерес представляют многорезонансные композиты и гибридные структуры, в которых совмещаются резонансные моды различных типов и появляются новые связанные и гибридные моды. Локализация поля вблизи резонирующих плазмонных наноосцилляторов позволяет воздействовать на окружающую диэлектрическую среду, что делает их перспективными для применения в магнитооптике и сенсорике.

4.3 Магнитоплазмонные эффекты на локализованных плазмонах

В магнитных феррит-гранатах за счёт добавления к ним плазмонной подсистемы самоорганизующихся металлических наночастиц наблюдается усиление эффекта Фарадея. Подробное исследование такого усиления является интересным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поскольку магнитоплазмонные наноконпозиты являются весьма перспективным материалом в области спинтроники, сенсорики, магнитооптики и т.д.

Исследовались особенности взаимодействия плазмонных мод различного типа с магнитной матрицей висмут-замещённого феррит-граната при изменении соотношения радиуса золотых частиц и толщины ферритового покрытия. В частности, изучалась роль такого взаимодействия при возбуждении различных мод ЛПП с одной стороны и эффектов обратного воздействия различных мод ЛПП на магнитооптические свойства ферритового покрытия (усиление эффекта Фарадея, вертикальное смещение магнитооптической петли гистерезиса) с другой.

Для магнитоплазмонного наноконпозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, структурные и плазмонные свойства которого рассмотрены на рис. 4.11 и 4.12, измерялся угол вращения плоскости поляризации излучения Θ_{TR} («полное» вращение) после прохождения его через образец, намагниченный до насыщения (внешнее поле $H_0 = 170$ мТ, поле насыщения $H_S \approx 80$ мТ). Измерения проводились в спектральном диапазоне 460 – 980 нм, при этом вектор магнитного поля был ориентирован как вдоль волнового вектора излучения (поле H^+), так и против него (поле H^-). На рис. 4.17 показаны спектры магнитооптического вращения плоскости поляризации в полях H^+ и H^- при различной толщине магнитооптического слоя h_{BiIG} .

Как видно из рисунка, спектры магнитооптического вращения в полях H^+ и H^- не являются симметричными по сравнению с чистым слоем граната BiIG/GGG без плазмонной подсистемы (см. вставку на рис. 4.17а) [A15]. Данная асимметрия тем более значительна, чем меньше толщина слоя феррит-граната. Как было показано выше, это связано с ограниченной глубиной проникновения поля резонирующей плазмонной наночастицы в окружающий магнетодиэлектрик, т.е. эффекты, связанные с ЛПП в плазмонной подсистеме, тем более выражены, чем выше эффективность взаимодействия поля резонирующей частицы с гранатовым слоем. Кроме того, видно, что при малой толщине слоя BiIG спектры вращения в полях H^+ и H^- могут пересекаться. Объяснение данного эффекта будет дано ниже на основании анализа магнитооптических петель гистерезиса (МОПГ).

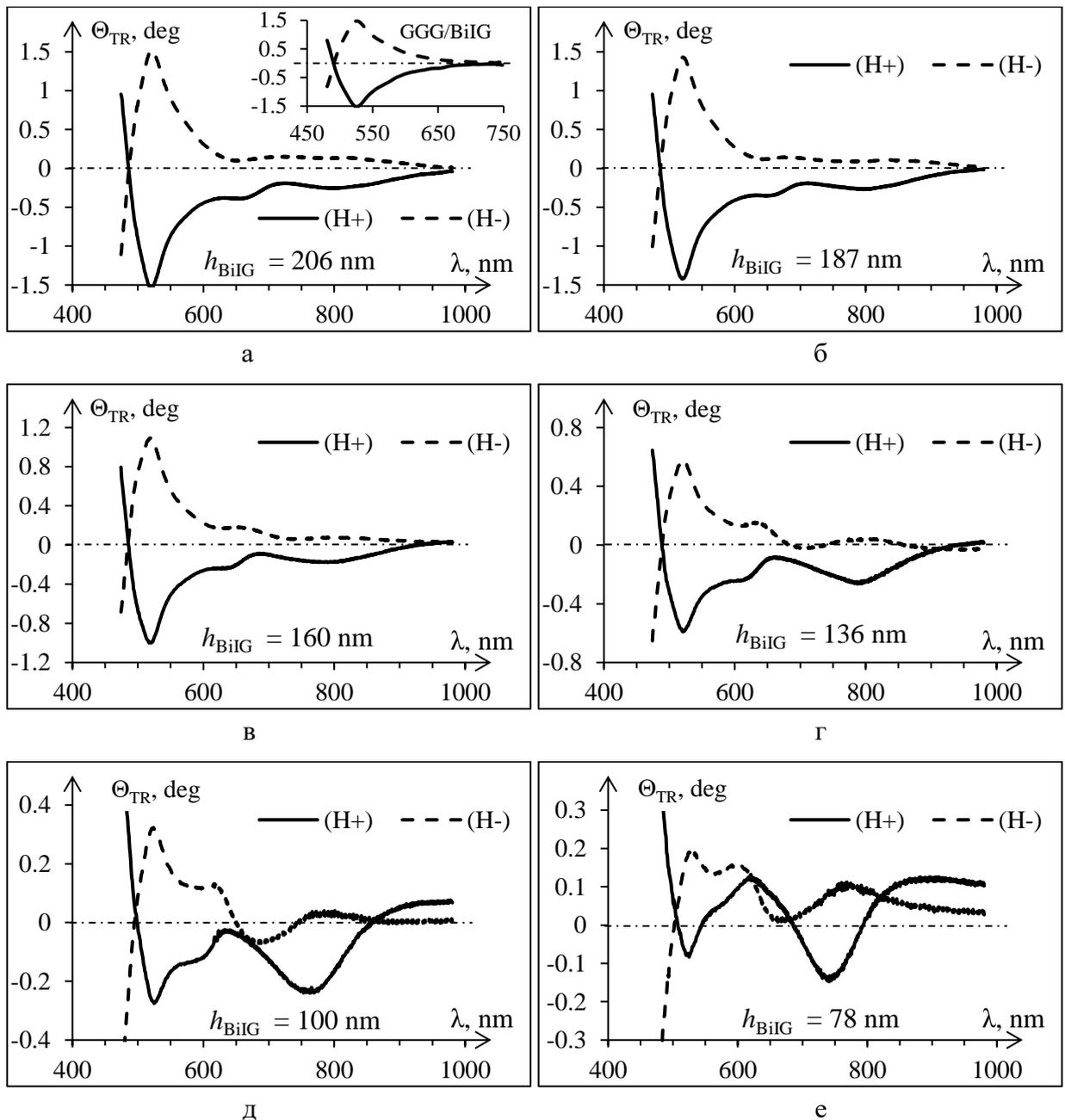


Рис. 4.17. Магнитооптическое вращение плоскости поляризации света прошедшего через нанокompозит $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ намагниченный вдоль волнового вектора (H^+) и против волнового вектора (H^-) при разном значении толщины h_{BiIG} : а – 206 нм (на вставке – аналогичные измерения для плёнки GGG/BiIG толщиной 200 нм без плазмонной подсистемы); б – 187 нм; в – 160 нм; г – 136 нм; д – 100 нм; е – 78 нм.

Непосредственно фарадеевское вращение $\Theta_{\text{FR}}(\lambda)$ может быть найдено как полувысота МОПГ, либо как половина расстояния между спектрами полного магнитооптического вращаения $\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda)$ и $\Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda)$ в полях H^+ и H^- , соответственно, и определяется выражением:

$$\Theta_{FR}(\lambda) = \left[\Theta_{TR(H+)}(\lambda) - \Theta_{TR(H-)}(\lambda) \right] / 2 - \Theta_{FR(GGG)}(\lambda), \quad (4.1)$$

где $\Theta_{FR(GGG)}(\lambda)$ – спектр фарадеевского вращения от парамагнитной подложки GGG.

На рис. 4.18а-д показаны спектры фарадеевского вращения $\Theta_{FR}(\lambda)$, полученные на основании (4.1) для нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, при различной толщине магнитооптического слоя h_{BiIG} . На рисунках также приведены спектры фарадеевского вращения $\Theta_{FR}'(\lambda)$ для чистой плёнки BiIG/GGG без плазмонной подсистемы (пунктирная линия).

Как видно из рис. 4.18 в магнитоплазмонном композите $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в области обеих мод ЛПП наблюдается усиление Фарадеевского вращения по сравнению с чистой плёнкой BiIG/GGG . Для анализа такого усиления за счёт различных мод ЛПП рассчитывался коэффициент усиления (рис. 4.18е):

$$\eta = \Omega_{FR}(\lambda_{LPR}) / \Omega_{FR}'(\lambda_{LPR}). \quad (4.2)$$

Величина коэффициента усиления определяется эффективностью возбуждения плазмонной моды и эффективностью ближнепольного взаимодействия магнитной и плазмонной подсистем в композите. Так усиление за счет d -моды ЛПП значительно увеличивается с уменьшением толщины слоя BiIG и достигает гигантского значения $\eta = 21$ для толщины BiIG $h_{\text{BiIG}} = 78$ нм. Сравнивая полученное значение коэффициента усиления с известными мировыми аналогами, можно сделать вывод, что это самое большое усиление эффекта Фарадея, когда-либо достигнутое локализованными плазмонными модами.

В спектральной области возбуждения d -моды ЛПП усиление эффекта Фарадея менее выражено – η составляет около 1.42 – 1.56.

Таким образом, обнаружено гигантское усиление эффекта Фарадея в магнитоплазмонных нанокompозитных плёнках на основе наночастиц Au и слоя висмутзамещенного феррит-граната BiIG , которое связано с возбуждением одиночного и коллективного локализованных плазмонных резонансов в наночастицах Au.

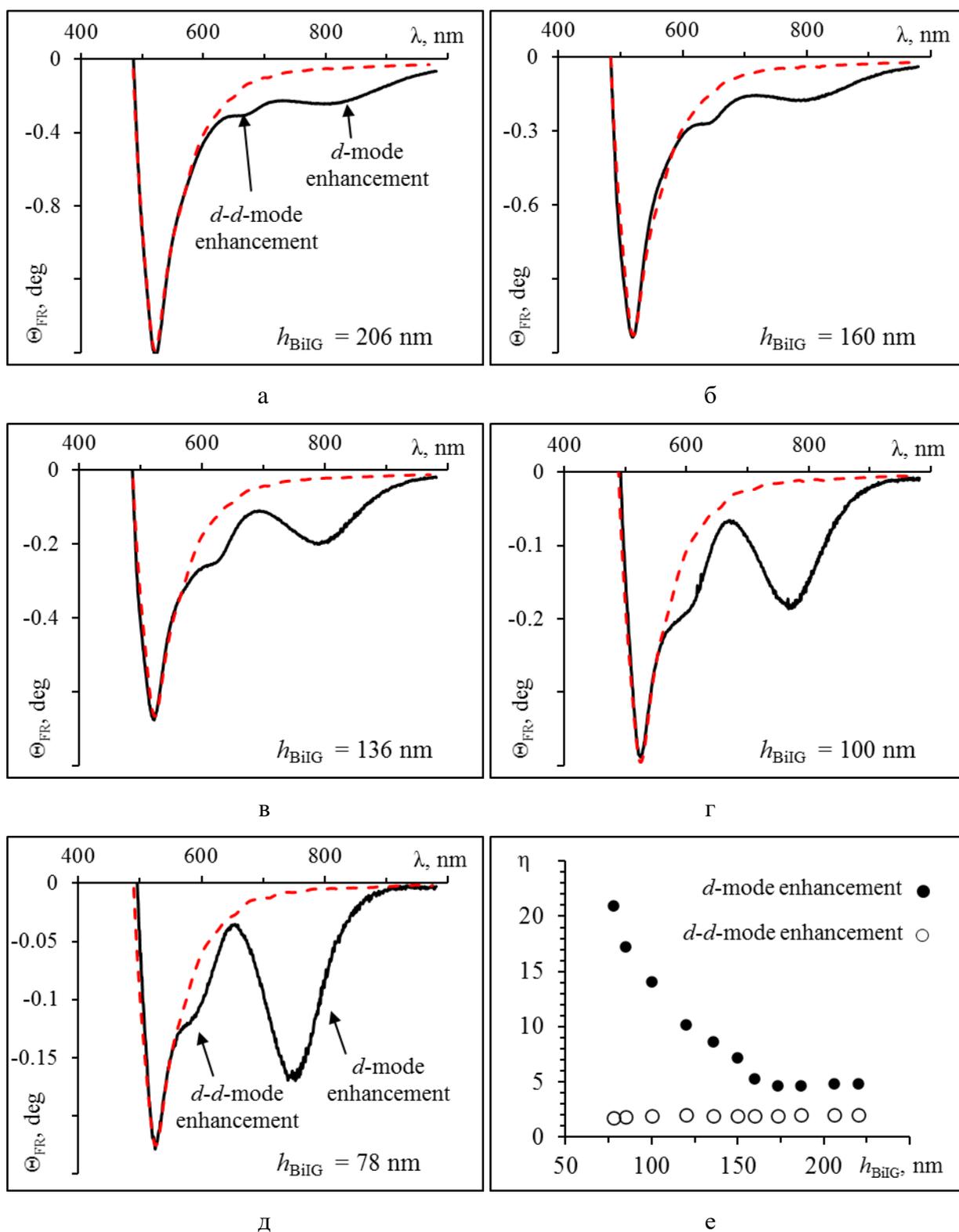


Рис. 4.18. (а-д) Спектры эффекта Фарадея в магнитоплазмонном нанокompозите $BiIG_{(grad\ h)}/Au_{(NP)}/GGG$ (сплошная линия) и в магнитной плёнке без плазмонных наночастиц $BiIG_{(grad\ h)}/GGG$ (пунктирная линия) при различной толщине слоя $BiIG$:

а – 206 нм; б – 160 нм; в – 136 нм; г – 100 нм; д – 78 нм.

(е) Коэффициент усиления фарадеевского вращения для d -моды и $d-d$ -моды ЛПП в зависимости от толщины слоя $BiIG$.

Проанализируем величину $\Delta\Theta(\lambda)$ эффекта асимметрии магнитооптического вращения (АМОВ), которую можно получить из спектров полного вращения $\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda)$ и $\Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda)$ в полях H^+ и H^- , соответственно, на основании уравнения:

$$\Delta\Theta(\lambda) = \left[\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda) + \Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda) \right] / 2. \quad (4.3)$$

Подобная асимметрия возникает в результате вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса. Анализ спектров АМОВ $\Delta\Theta(\lambda)$ (рис. 4.19а) показывает, что наибольшее вертикальное смещение наблюдается в окрестности обеих мод ЛПР. При этом смещение $\Delta\Theta$, как правило, меняет знак при спектральном переходе через ЛПР, а в самом резонансе $\Delta\Theta(\lambda_{\text{LPR}}) = 0$. В более общем случае при наличии нескольких близко расположенных резонансных мод на графике $\Delta\Theta(\lambda)$ в условии резонанса наблюдается точка перегиба.

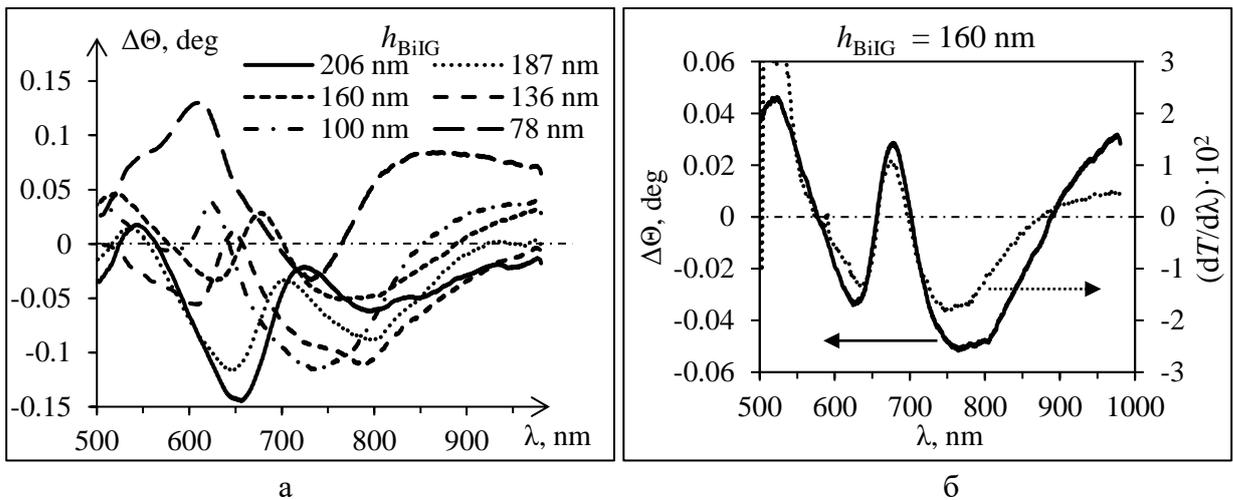


Рис. 4.19. (а) Спектры АМОВ $\Delta\Theta(\lambda)$ в магнитоплазмонном нанокompозите $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}(\text{NP})/\text{GGG}$ при различном значении толщины магнитооптического слоя h_{BiIG} (указана в легенде). (б) Графический сравнительный анализ спектральных зависимостей $\Delta\Theta(\lambda)$ и $dT/d\lambda(\lambda)$, полученных при толщине магнитного слоя $h_{\text{BiIG}} = 160$ нм.

Выявлена корреляция между спектрами вертикального смещения МОПГ $\Delta\Theta(\lambda)$ и спектрами первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda(\lambda)$ (положением резонансных мод ЛПР и шириной резонансных линий), результаты исследования которой описаны в том числе в работе [A26]. Подобная корреляция прослеживается и в спектрах АМОВ на рис. 4.19а. Так на рис. 4.19б показано сравнение спектральных зависимостей

$\Delta\Theta$ и $dT/d\lambda$ в окрестности плазмонной $d-d$ -моды (650 нм) и d -моды (890 нм) для нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при толщине $h_{\text{BiIG}} = 160$ нм.

Таким образом, природа АМОВ (вертикального смещения МОПГ) носит плазмонный характер, а спектральная зависимость $\Delta\Theta(\lambda)$ полностью определяется положением и формой резонансных линий разных мод ЛПР.

Как показано на рис. 4.17, при малых толщинах слоев BiIG в композите $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (менее 160 нм) спектральные кривые магнитооптического вращения в полях H^+ и H^- могут пересекаться. Для объяснения этого факта были исследованы петли магнитооптического гистерезиса $\Theta_{\text{TR}}(H)$ для образца $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при толщине слоя феррит-граната $h_{\text{BiIG}} = 90$ нм (рис. 4.20).

На рис. 4.20а представлены спектры магнитооптического вращения плоскости поляризации при намагничивании образца в полях H^+ и H^- , штриховыми линиями и цифрами показаны участки спектра, в которых исследовались МОПГ, а именно: $\lambda = 640$ нм – вблизи $d-d$ -моды ЛПР, $\lambda = 750$ нм – вблизи d -моды ЛПР, $\lambda = 920$ нм – в области после пересечения кривых $\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda)$ и $\Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda)$.

На вставке к рис. 4.20а показана соответствующая форма МОПГ при перемагничивании образца в поле $H = \pm 170$ мТл. Как видно из рисунка, форма МОПГ имеет деформацию, линейные участки выше поля насыщения имеют «отрицательный» наклон. Наибольшая деформация наблюдается у МОПГ, полученной при $\lambda = 920$ нм (в максимальном поле величина деформации превышает высоту самой петли). Для анализа характера и величины деформации и восстановления «истинной» формы МОПГ $\Theta_i'(H)$ из экспериментальной зависимости $\Theta_i(H)$ вычиталась «подгоночная» прямая $k \cdot H + \Delta\Theta$. На рис. 4.20б,в,г показаны соответствующие «подгоночные» прямые и их уравнения, а также вид МОПГ $\Theta_i'(H)$ после вычитания этих прямых. Критерием выбора «подгоночной» прямой были следующие условия: МОПГ симметрична относительно начала координат и линейный участок намагниченности насыщения параллелен оси ординат. В уравнении линейной «подгонки» свободный член $\Delta\Theta$ характеризует влияние вертикального смещения МОПГ и легко находится из уравнения (4.3), а угловой коэффициент k характеризует степень деформации петли. Видно, что степень деформации МОПГ различна в разных областях спектра. Максимальный коэффициент деформации петли гистерезиса $k = -2,7 \cdot 10^{-4}$ град/мТл наблюдается при $\lambda = 640$ нм и уменьшается с увеличением длины волны ($k = -2,4 \cdot 10^{-4}$ град/мТл при $\lambda = 750$ нм и $k = -2,25 \cdot 10^{-4}$ град/мТл при $\lambda = 920$ нм, соответственно).

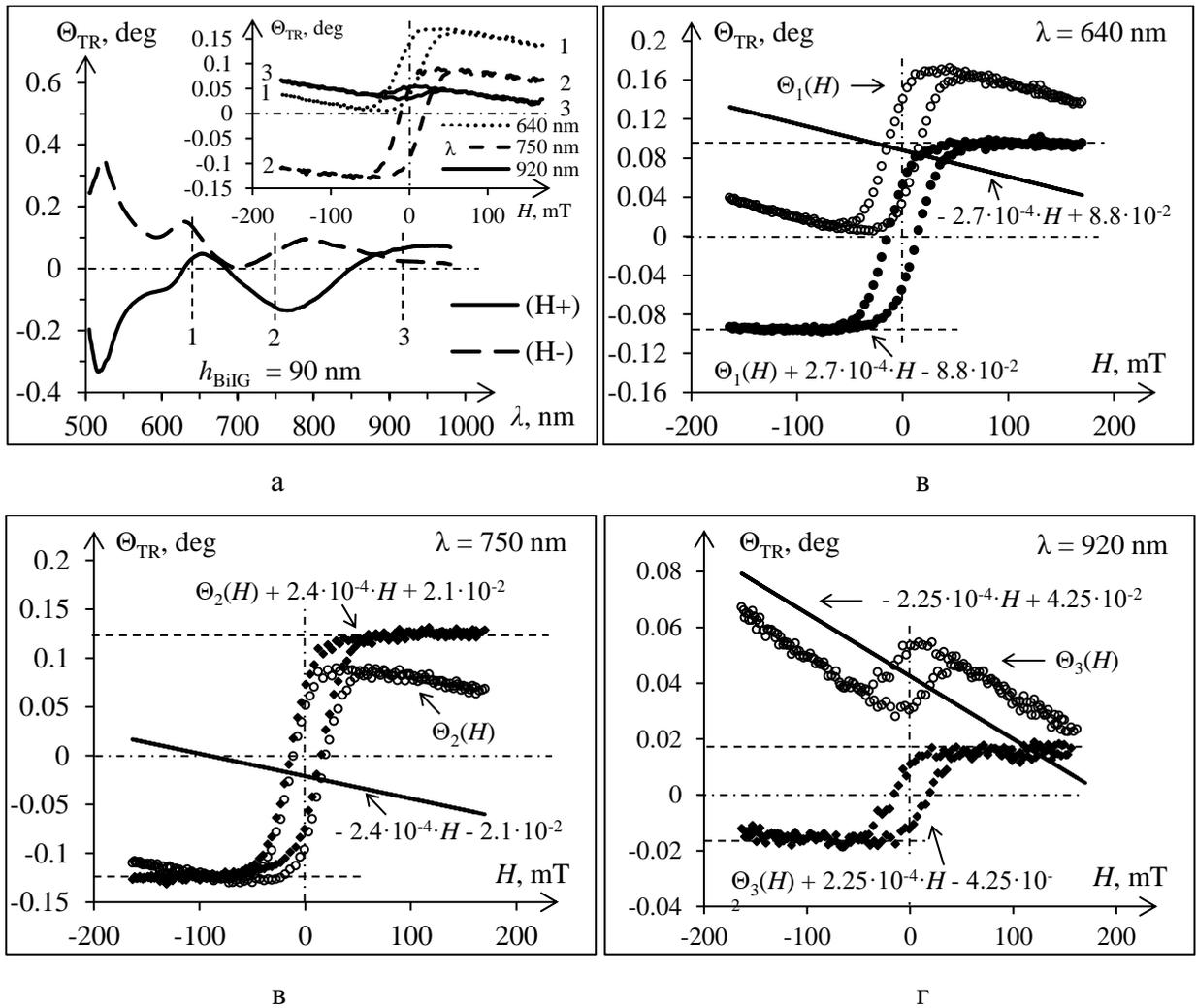


Рис. 4.20. Результаты анализа МОПГ, полученных при различных значениях длины волны падающего излучения λ для образца $\text{ViIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ толщиной $h_{\text{ViIG}} = 90$ нм: а – спектры магнитооптического вращения в полях H^+ и H^- (штриховой линией и цифрами показаны спектральные области, в которых изучались МОПГ, на вставке – соответствующий вид МОПГ); б, в, г - анализ смещений и деформаций МОПГ $\Theta_i(H)$.

Анализ показывает, что после вычитания «подгоночной» прямой вид всех МОПГ становится одинаковым с точностью до кратного множителя, то есть $a_1 \cdot \Theta_1'(H) = a_2 \cdot \Theta_2'(H) = a_3 \cdot \Theta_3'(H)$. Это указывает на то, что природа всех МОПГ идентична и обусловлена истинным эффектом Фарадея с учётом резонансного усиления в области разных мод ЛПП в плазмонной подсистеме нанокompозита. Деформация же формы МОПГ связана с парамагнитным вкладом подложки GGG (достаточно толстой по сравнению с магнитооптическим слоем ViIG).

Помимо усиления магнитооптического эффекта Фарадея в плазмонных композитах и гибридных структурах наблюдается также усиление магнитооптического эффекта

Керра. Так на гибридной магнитоплазмонной структуре, состоящей из плазмонного композита $\text{BiIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ с нанесённой плазмонной решёткой Au (см. рис. 4.15) исследовались спектральные зависимости экваториального эффекта Керра (ТМОКЕ) при различном угле падения светового пучка [A12].

На рис. 4.21а показана 2D диаграмма экспериментально измеренных волновых и угловых спектров экваториального эффекта Керра в гибридной магнитоплазмонной структуре с наночастицами Au (диаметр 65 нм) и решёткой (толщина 80 нм, период 550 нм, зазор 90 нм).

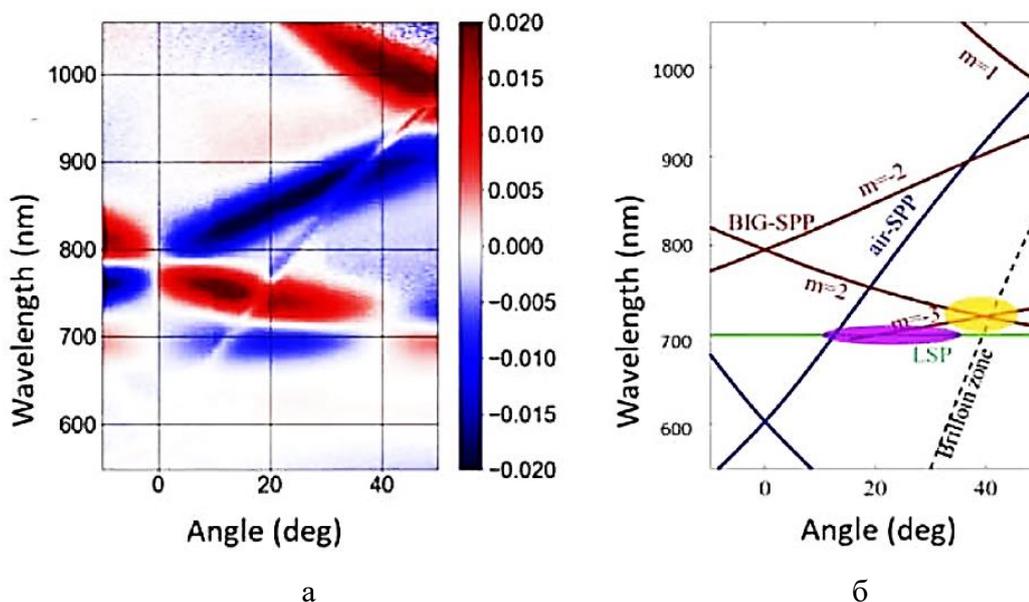


Рис. 4.21. Волновые и угловые спектры экваториального эффекта Керра в гибридной магнитоплазмонной структуре с наночастицами Au (диаметр 65 нм) и решёткой (период 550 нм, зазор 90 нм) [12]: а – 2D диаграмма, б – интерпретация разных резонансных мод.

На рис. 4.21б показаны результаты аналитической интерпретации экспериментальных результатов с учётом различных плазмонных мод (обозначения аналогичны рис. 4.16). Режимы BIG-SPP (бегущая мода вдоль границы раздела феррит-решётка), air-SPP (бегущая мода вдоль границы раздела воздух-решётка) и LSP (локализованная мода в наночастицах Au) показаны соответственно красной, синей и зеленой кривыми. Черные пунктирные линии показывают границу первой зоны Бриллюэна. Оранжевая область показывает исчезновение ТМОКЕ вблизи границы зоны Бриллюэна. Фиолетовая область показывает увеличение ТМОКЕ, вызванное гибридизацией мод ЛПП и ППП на границе феррит-решётка.

Таким образом в магнитоплазмонных структурах в окрестности плазмонного резонанса наблюдается усиление магнитооптических эффектов (Фарадея и Керра), а также вертикальный сдвиг магнитооптической петли гистерезиса. Данные явления обусловлены ближнепольным взаимодействием резонирующей плазмонной подсистемы с окружающим магнитным диэлектриком (ферритом).

4.4 Сенсорные приложения локализованного плазмонного резонанса

Как было показано выше, диэлектрическое окружение проводящего нанобъекта оказывает существенное влияние на его свойства, в частности, на процессы переноса и релаксации энергетических возбуждений, и, как следствие, на изменение условий локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) [44, 45, 89]. Поэтому на базе плазмонных систем различного типа активно разрабатываются и исследуются сенсоры для детектирования изменения свойств диэлектрических сред, в том числе и для медико-биологического применения [90–96]. Поэтому большое фундаментальное и практическое значение представляют исследования влияния диэлектрического окружения на сдвиг резонансной частоты ЛПР в металлических наночастицах.

В данном эксперименте в качестве исследуемой плазмонной системы выступают самоорганизующиеся наночастицы золота $Au_{(NP)}$, сформированные на поверхности диэлектрической подложки GGG посредством термоактивированной грануляции исходной золотой плёнки.

Влияние среды с диэлектрической проницаемостью ϵ_{env} на спектральное положение локализованного плазмонного резонанса в металлической наночастице (МНЧ) рассмотрим на примере электродинамической модели рассеяния в квазистатическом приближении (см. подраздел 2.6.2).

На рис. 4.22а показаны результаты расчёта спектров пропускания для золотых МНЧ радиусом $r_{NP} = 40$ нм при различном диэлектрическом окружении (значение ϵ_{env} указано в легенде, выбор значений обусловлен подбором материалов в экспериментальной части исследования). При моделировании учитывается влияние подложки из гадолиний-галлиевого граната ($Ga_3Gd_5O_{12}$) со значением диэлектрической проницаемости $\epsilon_{sub} = 4.042$ (модель эффективной среды Максвелла).

Для большей наглядности на рис. 4.22б представлена спектральная зависимость первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$. На вставках к рисункам 4.22а,б показаны участки спектров в области ЛПР в увеличенном масштабе. Видно, что увеличение диэлектрической проницаемости внешней среды приводит к красному сдвигу ЛПР, при этом изменение ϵ_{env} на 0.02 приводит к смещению резонанса на 0.5 нм.

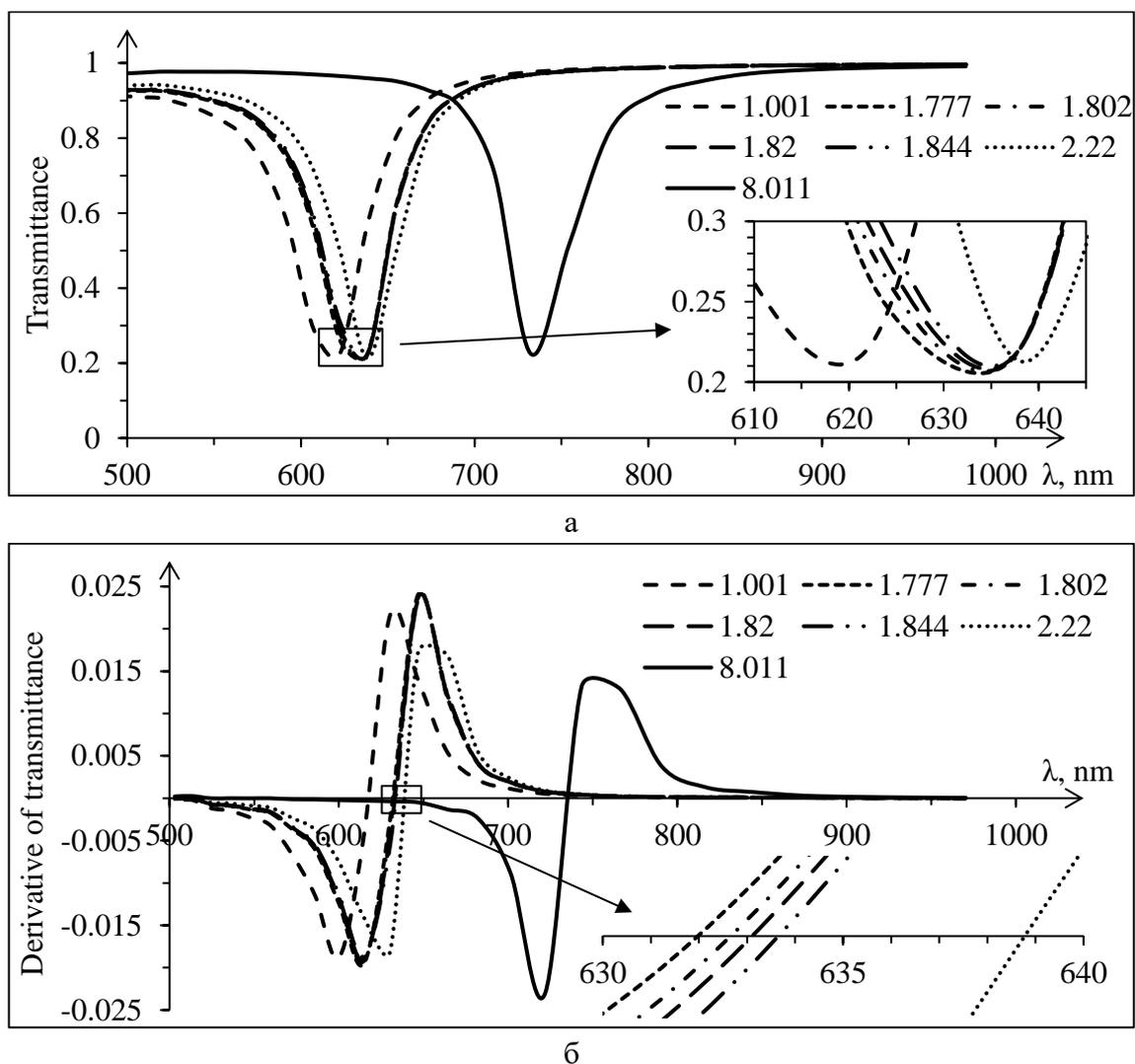


Рис. 4.22. Результаты модельного анализа влияния диэлектрического окружения (значение ϵ_{env} указано в легенде) на спектральное положение ЛПП в наночастицах $Au_{(NP)}$ радиусом $r_{NP} = 40$ нм: а – спектры пропускания; в – первая производная от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$.

В экспериментальной части была синтезирована плазмонная система в виде самоорганизующихся золотых наночастиц $Au_{(NP)}$ на подложке из монокристаллического гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG). Наночастицы $Au_{(NP)}$ были получены методом термоактивированной грануляции сплошной плёнки золота толщиной 3 нм (отжиг на воздухе при $950^\circ C$ в течении 10 мин) [A27]. Синтез исходной плёнки Au/GGG осуществлялся методом термического напыления в вакууме (остаточное давление не более $4 \cdot 10^{-4}$ Па) при температуре подложки $150^\circ C$.

В результате термоактивированной грануляции была получена плазмонная система $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, РЭМ-снимок которой представлен на рис. 4.23а (РЭМ-106, Selmi).

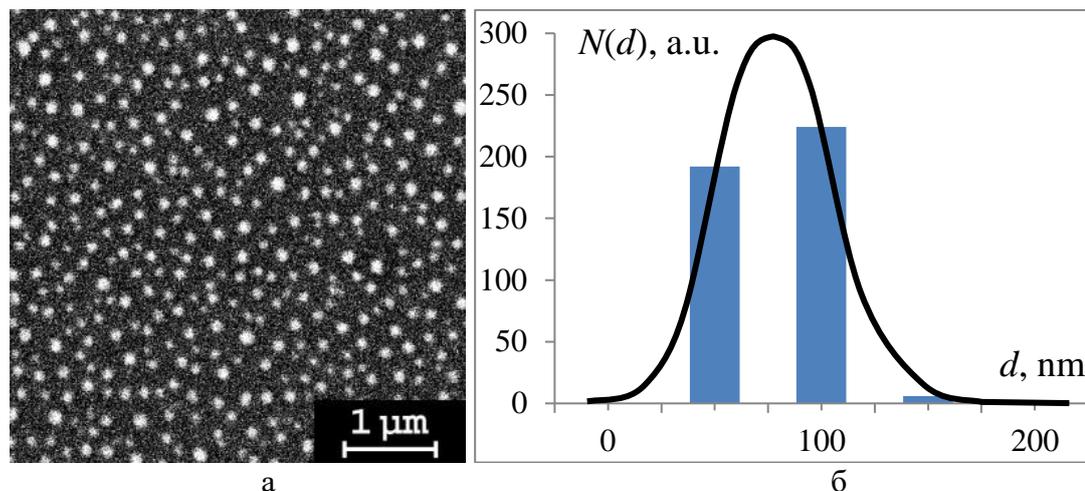


Рис. 4.23. РЭМ-снимок системы самоорганизующихся золотых наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (а); распределение наночастиц Au по размерам (б), столбцы – экспериментальные данные, гладкая кривая – аппроксимация Гауссианом.

Видно, что самоорганизующиеся наночастицы $\text{Au}_{(\text{NP})}$ имеют форму близкую к округлой, а распределение наночастиц по размеру достаточно хорошо описывается нормальным распределением (рис. 4.23б) с наиболее вероятным размером 78 нм (диаметр) и среднеквадратичным отклонением 27 нм.

Для проведения исследований плазмонная система помещалась в кювету, которая заполнялась прозрачной диэлектрической средой. В качестве диэлектрической среды применялись изотропные материалы с различной диэлектрической проницаемостью ϵ_{env} (в порядке увеличения): воздух, дистиллированная вода, водный раствор NaCl (с массовой долей 4.17%, 7.14%, 11.11%) и глицерин. Дополнительно был изготовлен образец нанокompозита, в котором система самоорганизующихся наночастиц Au была покрыта слоем висмут-замещённого феррит-граната Bi:YIG толщиной 100 нм [A27].

Результаты исследования влияния диэлектрического окружения на оптическое пропускание плазмонной системы $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ представлены на рис. 4.24а. Как видно из рисунка, в спектрах пропускания плазмонной системы $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ присутствуют спектральные минимумы, которые соответствуют поглощению энергии при резонансном возбуждении локализованных плазмонов в самоорганизующихся наночастицах $\text{Au}_{(\text{NP})}$ [83]. Уширение экспериментально полученных резонансных пиков по сравнению с расчётными связано с естественным разбросом МНЧ по размеру.

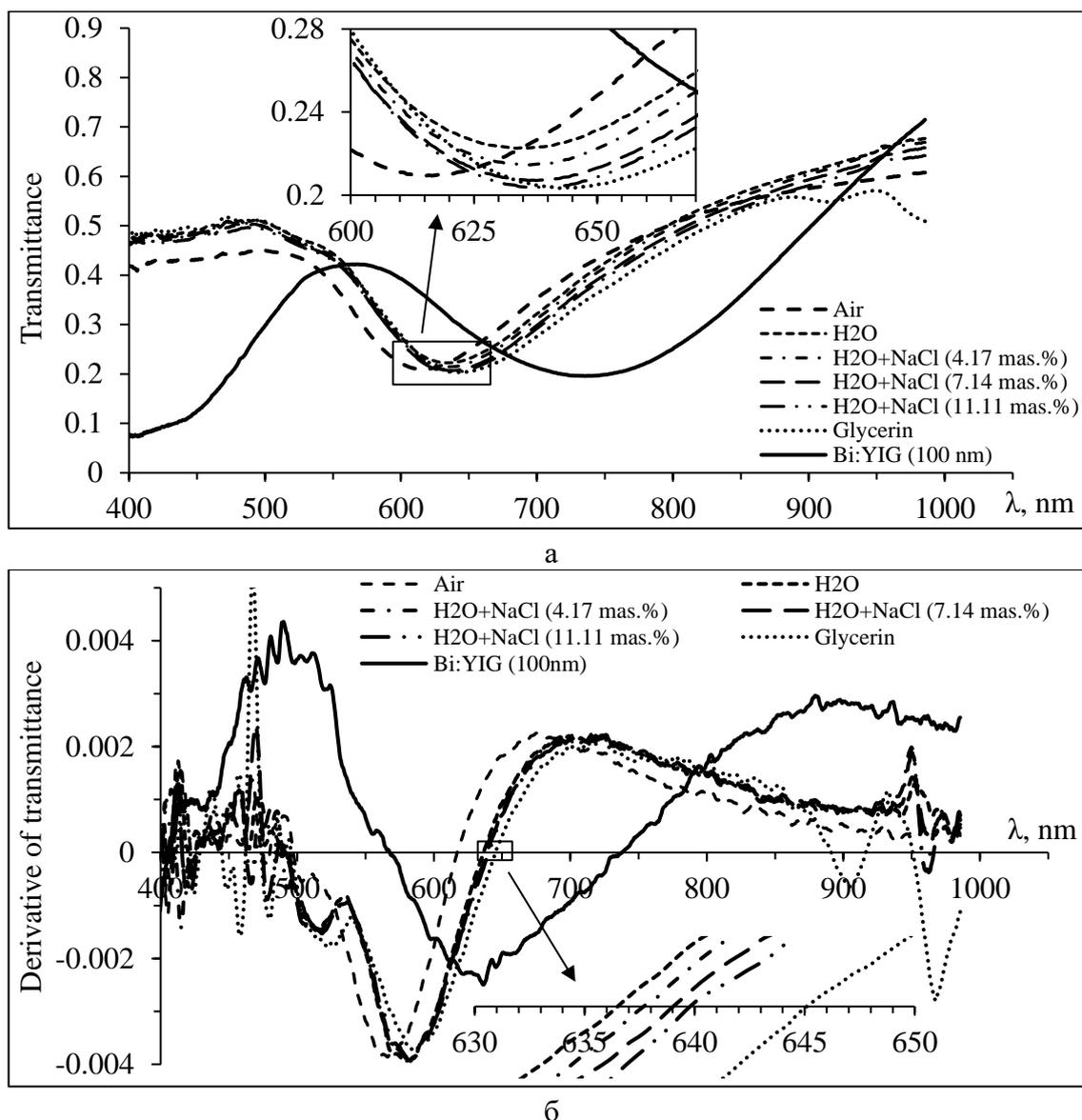


Рис. 4.24. Спектральная зависимость коэффициента пропускания плазмонной системы $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при различном диэлектрическом окружении (а) и её производная $dT/d\lambda$ (б).

Видно, что увеличение диэлектрической проницаемости окружающей среды ϵ_{env} приводит к «красному» сдвигу плазмонного резонанса, однако при малых изменениях ϵ_{env} (например, дистиллированная вода и водные растворы NaCl) наблюдение смещения плазмонного резонанса затруднено вследствие «гладкого» дна резонансного пика ЛПР. Для удобства наблюдения спектрального смещения плазмонного резонанса на рис. 4.24б представлены спектральные зависимости первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$, где точка пересечения кривой с осью абсцисс соответствует резонансной длине волны ЛПР.

В таблице 1 представлено сравнение экспериментальных результатов и модельных расчётов по влиянию ϵ_{env} на спектральный сдвиг ЛПП в наночастицах $Au_{(NP)}$. Для определения диэлектрической проницаемости растворов соли использована модель эффективной среды для однородной изотропной системы.

Таблица 1. Резонансная длина волны ЛПП в плазмонной системе $Au_{(NP)}/GGG$ при различной ϵ_{env} .

Dielectric environment	ϵ_{env}	$\lambda_{LPR}(\text{model}), \text{nm}$	$\lambda_{LPR}(\text{exper}), \text{nm}$
Air	1.001	616	617
H ₂ O	1.777	632	636.5
H ₂ O+NaCl (4.17 mas.%)	1.802	633	637.5
H ₂ O+NaCl (7.14 mas.%)	1.820	633.5	639
H ₂ O+NaCl (11.11 mas.%)	1.844	634	640
Glycerin	2.220	639	647
Bi:YIG (100 nm)	8.011	735	733

На рис. 4.25 представлена зависимость сдвига резонансной длины волны ЛПП в плазмонной системе $Au_{(NP)}/GGG$ от изменения показателя преломления n_{env} окружающей среды. Здесь принято, что для немагнитной изотропной среды $n_{env} = \epsilon_{env}^{1/2}$.

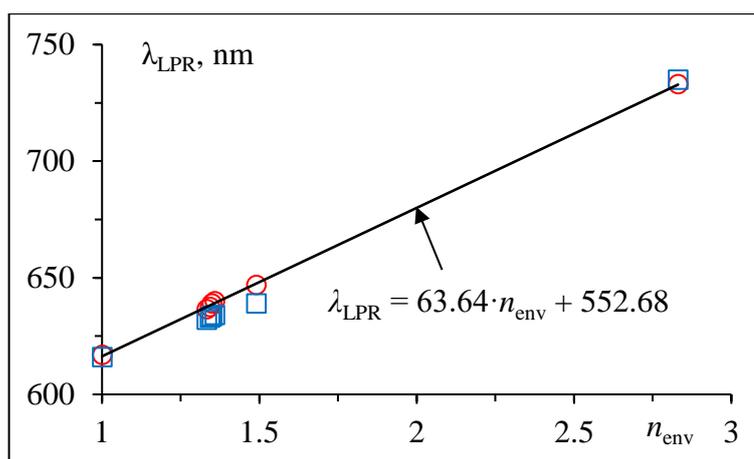


Рис. 4.25. Зависимость резонансной длины волны ЛПП в плазмонной системе $Au_{(NP)}/GGG$ от показателя преломления окружающей среды n_{env} (квадраты – результаты моделирования, круги – экспериментальные данные, на вставке – уравнение аппроксимирующей прямой для эксперимента).

Как видно из рис. 4.25, зависимость спектрального сдвига ЛПР от показателя преломления окружающей среды близка к линейной ($\lambda_{\text{LPR}} = 63.64 \cdot n_{\text{env}} + 552.68$), что также подтверждается теоретическими и экспериментальными результатами работ [45, 117]. Для исследованной плазмонной системы Au_(NP)/GGG коэффициент пропорциональности сдвига λ_{LPR} по отношению к изменению n_{env} составляет 63.64 нм, т.е. изменение показателя преломления на 0.016 приводит к спектральному смещению ЛПР на 1 нм.

Также был выполнен анализ возможности реализации плазмонного биосенсора на основе плазмонных наночастиц. В рамках данной модели наночастицы были покрыты слоем чувствительного биоматериала (лиганда), имеющего специфическую реакцию на молекулы детектируемого вещества (аналита). Анализировалось изменение диэлектрической проницаемости лиганда при образовании устойчивого химического соединения аналитом, которое приводило к сдвигу резонансной длины волны локализованного плазмонного резонанса λ_{LPR} в плазмонных наночастицах.

Исследования резонансного сдвига λ_{LPR} в наночастицах золота Au_(NP) под действием внешней диэлектрической оболочки проводились с применением оболочечной модели электродинамического рассеяния на сферических проводящих сферах в квазистатическом приближении (см. подраздел 2.6.2). В качестве исходной модели рассматривались сферические наночастицы золота радиусом $r_{\text{(NP)}} = 40$ нм. На поверхности наночастиц моделировался слой лиганда толщиной h_{lig} , имеющий диэлектрическую проницаемость ϵ_{lig} . Оба параметра (толщина и диэлектрическая проницаемость) варьировались для определения диапазона и оптимальных значений чувствительности.

На рис. 4.26 показаны результаты моделирования влияния толщины слоя лиганда на резонансный сдвиг ЛПР. Диэлектрическая проницаемость лиганда в данном случае задавалась постоянной $\epsilon_{\text{lig}} = 4$, значения толщины слоя h_{lig} варьировались в диапазоне от 0 до 200 нм.

На рис. 4.26а представлены аналитические спектры пропускания при различной толщине слоя лиганда h_{lig} (указана в легенде). Для удобства анализа сдвига резонансной длины волны на рис. 4.26б показаны спектры первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$, где точка пересечения кривой с осью абсцисс соответствует λ_{LPR} .

На вставке к рис. 4.26б показана зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} от толщины слоя лиганда h_{lig} . Видно, что уже при малых значениях толщины слоя лиганда наблюдается существенный спектральный сдвиг ЛПР, так нанесение слоя толщиной $h_{\text{lig}} = 2$ нм привело к спектральному сдвигу $\Delta\lambda_{\text{LPR}} = 7$ нм. По мере увеличения толщины h_{lig} рост спектрального сдвига постепенно уменьшается и при значениях толщины слоя лиганда h_{lig} более 150 нм резонансная длина волны практически не меняется. То есть

эффективная глубина проникновения ближнего поля резонирующей наночастицы не превышает 150 нм. Данный аналитический результат хорошо согласуется с экспериментальными данными из раздела 4.2.

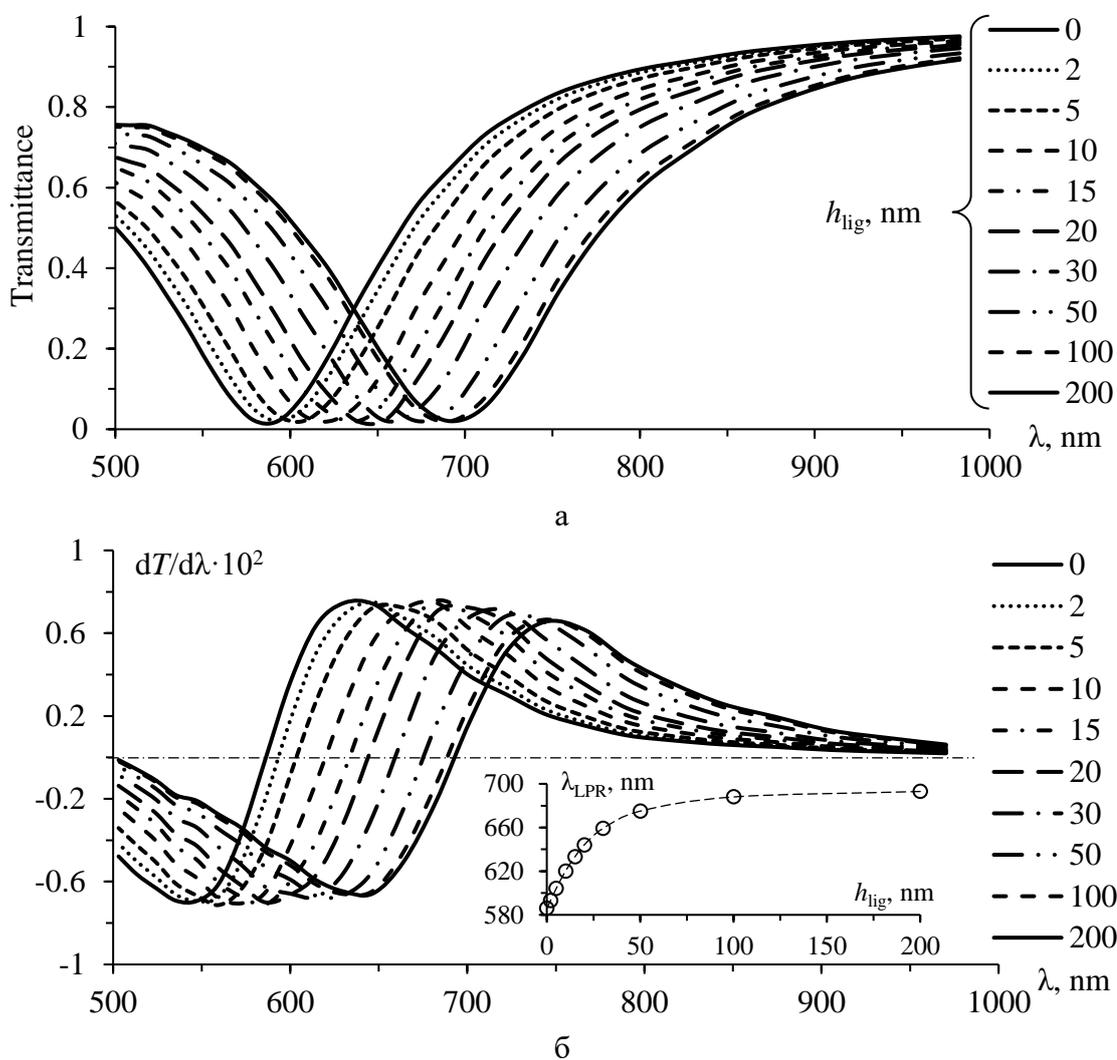


Рис. 4.26. Результаты моделирования влияния толщины слоя лиганда h_{lig} на резонансный сдвиг ЛПП в наночастицах $Au_{(NP)}$ радиусом 40 нм ($\epsilon_{lig} = 4$): а – спектры пропускания при различном значении h_{lig} (указана в легенде), б – первая производная от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$ (на вставке – зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} от h_{lig})

На рис. 4.27 показаны результаты моделирования влияния диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} на резонансный сдвиг ЛПП. Толщина слоя лиганда в данном случае задавалась постоянной и с учётом предыдущих результатов составляла $h_{lig} = 100$ нм, значения диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} варьировались в диапазоне от 1 до 4.2.

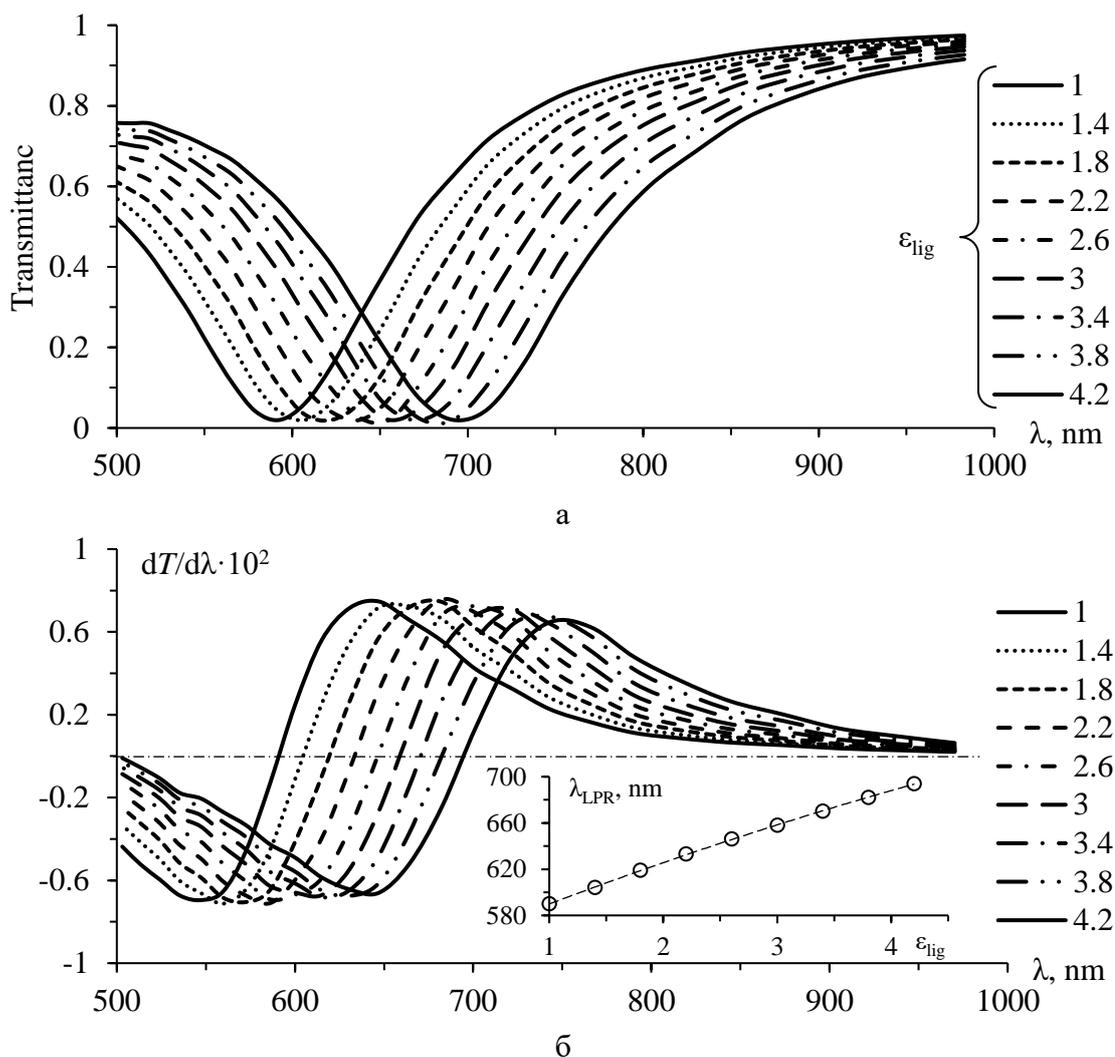


Рис. 4.27. Результаты моделирования влияния диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} на резонансный сдвиг ЛПР в наночастицах $\text{Au}_{(\text{NP})}$ радиусом 40 нм ($h_{\text{lig}} = 100$ нм): а – спектры пропускания при различном значении ϵ_{lig} (указана в легенде), б – первая производная от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$ (на вставке – зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} от ϵ_{lig})

На рис. 4.27а представлены аналитические спектры пропускания для различной диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} (указана в легенде). Для удобства анализа сдвига резонансной длины волны на рис. 4.27б показаны спектры первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$, где точка пересечения кривой с осью абсцисс соответствует λ_{LPR} .

На вставке к рис. 4.27б показана зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} от диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} . Видно, что с увеличением ϵ_{lig} резонансная длина волны ЛПР монотонно сдвигается в красную область спектра. Аппроксимирующая кривая представляет собой полином 2-ой степени. Т.е. в случае

немагнитного слоя лиганда вокруг наночастицы (показатель преломления $n_{\text{lig}} = \epsilon_{\text{lig}}^{1/2}$) зависимость λ_{LPR} от n_{lig} будет линейной, как и в случае с однородной диэлектрической средой (см. рис. 4.25).

Аналогично исследовалось влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} на спектральный сдвиг различных мод ЛПР в мультрезонансном плазмонном биосенсоре (рис. 4.28).

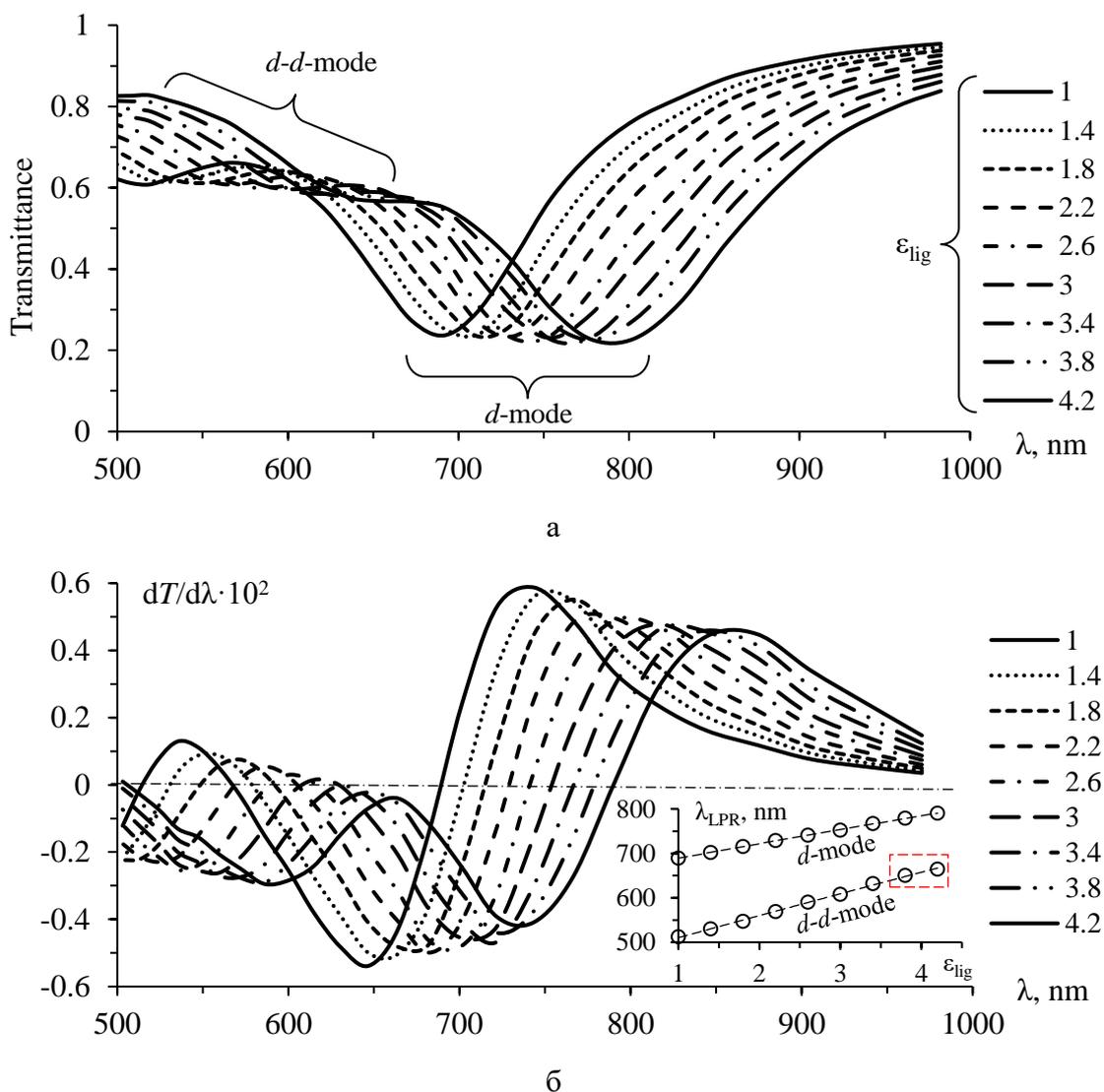


Рис. 4.28. Результаты моделирования влияния диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} на резонансный сдвиг различных мод ЛПР в мультрезонансном биосенсоре на основе наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}$ радиусом 80 нм ($h_{\text{lig}} = 100$ нм): а – спектры пропускания при различном значении ϵ_{lig} (указана в легенде), б – первая производная от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$ (на вставке – зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} от ϵ_{lig} для дипольной *d*-моды и связанной *d-d*-моды).

Расчёт выполнен для наночастиц Au_(NP) радиусом 80 нм. Толщина слоя лиганда в данном случае составляла $h_{\text{lig}} = 100$ нм, значения диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} варьировались в диапазоне от 1 (воздух) до 4.2.

На рис. 4.28а показаны расчётные спектры пропускания исследуемой плазмонной мультрезонансной системы, содержащие локальные спектральные минимумы, обусловленные резонансным возбуждением дипольной d -моды ЛПР (в диапазоне от 690 до 790 нм) и связанной диполь-дипольной d - d -моды (в диапазоне от 510 до 665 нм). Для анализа сдвига резонансной длины волны на рис. 4.28б представлены спектры первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$.

На вставке к рис. 4.28б показана зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} для различных мод ЛПР от диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} . Видно, что с увеличением ϵ_{lig} резонансная длина волны обеих мод ЛПР монотонно сдвигается в длинноволновую область спектра. При этом связанная d - d -мода претерпевает более сильный сдвиг (около 145 нм/RIU) по сравнению с d -модой (96 нм/RIU), где RIU – единица показателя преломления (англ. refractive index unit). Аппроксимирующая кривая для обеих мод представляет собой полином 2-ой степени. Т.е. в случае немагнитного слоя лиганда вокруг наночастицы (показатель преломления $n_{\text{lig}} = \epsilon_{\text{lig}}^{1/2}$) функция $\lambda_{\text{LPR}} = f(n_{\text{lig}})$ будет линейной.

Более сильный спектральный сдвиг связанной диполь-дипольной d - d -моды обусловлен тем, что изменение диэлектрического окружения приводит не только к изменению резонансных частот плазмонных диполей, но и влияет на распределение дипольных полей, и как следствие на эффективность взаимодействия соседних диполей. Таким образом, использование связанной d - d -моды ЛПР для сенсорного детектирования изменения диэлектрической проницаемости чувствительного слоя лиганда на 50 % эффективнее, по сравнению с дипольной модой.

Краткие выводы

Таким образом показано, что в плазмонных наночастицах и композитах на их основе возможно возбуждение различных резонансных мод локализованного плазмонного резонанса. Аналитически и экспериментально показаны особенности возбуждения локализованных дипольных и квадрупольных плазмонных мод, а также мод связанных диполь-дипольных колебаний и гибридных мод локализованных и распространяющихся плазмонов. Продемонстрированы мультрезонансные композитные и гибридные

структуры на основе плазмонных наночастиц в которых одновременно возможно возбуждение 2 и 3 различных мод ЛППР.

Экспериментально обнаружены и исследованы явления резонансного усиления магнитооптических эффектов (Фарадея и Керра), а также эффект вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса в окрестности ЛППР. Показано, что наибольшее усиление достигается в окрестности дипольной моды ЛППР. Получено рекордное усиление эффекта Фарадея в 21 раз в магнитоплазмонном нанокompозите. Показано, что эффект вертикального сдвига магнитооптической петли гистерезиса полностью определяется параметрами резонансной линии ЛППР и меняет знак «слева» и «справа» от резонанса, при этом в самом резонансе сдвиг петли отсутствует.

Исследования влияния окружающей среды и диэлектрического слоя на особенности возбуждения различных мод ЛППР для сенсорных применений показали, что зависимость спектрального положения всех резонансных линий ЛППР от показателя преломления среды или чувствительного слоя лиганда имеет линейный характер. Показано, что использование связанной *d-d*-моды ЛППР для сенсорного детектирования изменения диэлектрической проницаемости чувствительного слоя лиганда на 50 % эффективнее, по сравнению с дипольной модой. Аналитически и экспериментально показано, что эффективная глубина проникновения ближнего поля резонирующих плазмонных наночастиц не превышает 150–160 нм.

Результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в следующих работах: [A1], [A4], [A11], [A12], [A14], [A26], [A27], [A29], [A31], [A37 – A39], [A41], [A43], [A45], [A47], [A51].

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

5.1 Особенности поверхностного плазмонного резонанса в наноплёнках

Как было показано в первой главе, в тонких металлических плёнках возможно возбуждение распространяющихся плазмонных волн вдоль границы раздела плёнки и диэлектрической окружающей среды (поверхностные плазмон-поляритоны). Для призмных способов возбуждения при условии фазового синхронизма световой и плазмон-поляритонной волн возникает резонансное состояние (поверхностный плазмонный резонанс, ППР).

Для исследования особенностей возбуждения ППР была синтезирована плёнка Au на SiO₂ подложке методом термического напыления толщиной 42 нм. Для возбуждения и регистрации ППР была использована схема Кретчманна (см. подраздел 2.5.3). На рисунке 5.1а представлена резонансная кривая поверхностного плазмонного резонанса, которая отображает зависимость нормированной интенсивности отражённого света от угла падения светового пучка. Результат моделирования представлен на рис. 5.1б.

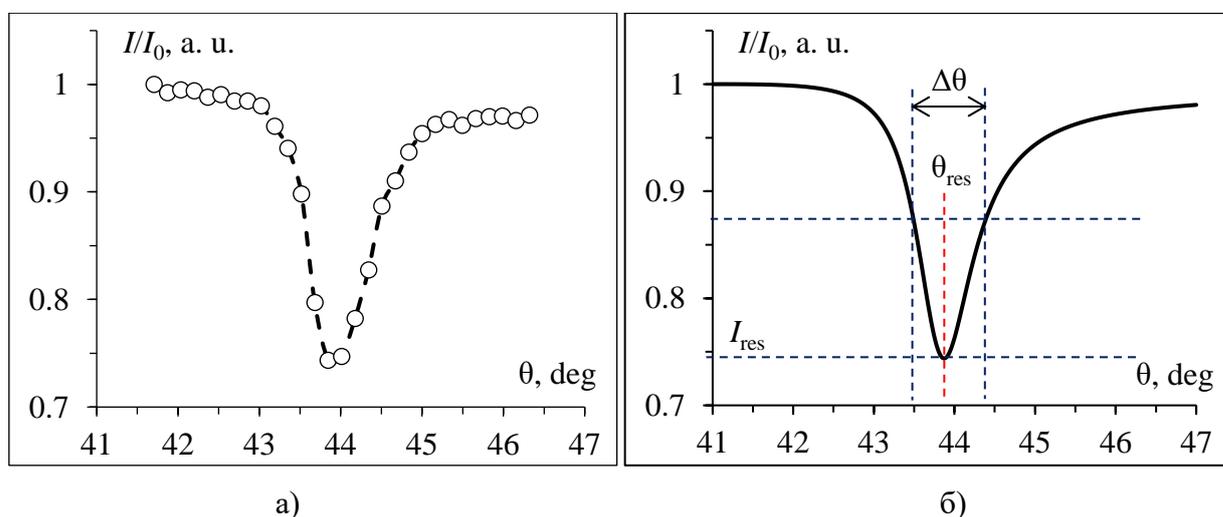


Рис. 5.1. Кривая ППР в плёнке Au/SiO₂ толщиной 21 нм:

а – экспериментальные данные, б – моделирование.

Как видно из рисунка, минимум интенсивности (поверхностный ППР) наблюдается при угле падения $\theta_{res} = 43.9^\circ$, что соответствует резонансной длине волны плазмон-

поляритона $\lambda_{SPR} = 417.4$ нм. Добротность резонанса определяется как $Q = k/\Delta k$, где k – волновое число плазмон-поляритонной волны в условии резонанса, Δk – разность волновых чисел на полувысоте резонансного пика. Для ППР, изображённого на рис. 5.1 показатель добротности $Q = 62.05$, что соответствует ширине резонансной линии $\Delta\theta < 1^\circ$.

Ключевым фактором, определяющим эффективность возбуждения ППР (глубина резонансного пика) и добротность (ширина резонансной линии), является толщина и структура плазмонного покрытия. На рис. 5.2 показан результат моделирования угловых спектров ППР в плёнке Au на подложке-призме SiO₂ (кварц, $n = 1.46$) при различном значении толщины плёнки. Возбуждающее излучение – p -поляризованная мода с длиной волны 632.8 нм, оптическая схема – конфигурация Кретчманна.

Видно, что с увеличением толщины плазмонного слоя с 30 до 54 нм, ширина резонансной линии на полувысоте монотонно уменьшается с 5.14° до 1.89° , соответственно. Глубина резонансного пика при этом возрастает в диапазоне толщин плёнки от 30 до 48 нм, а затем начинает уменьшаться, т.е. толщина 48 нм для плёнки Au соответствует максимальной эффективности возбуждения поверхностных плазмонных волн.

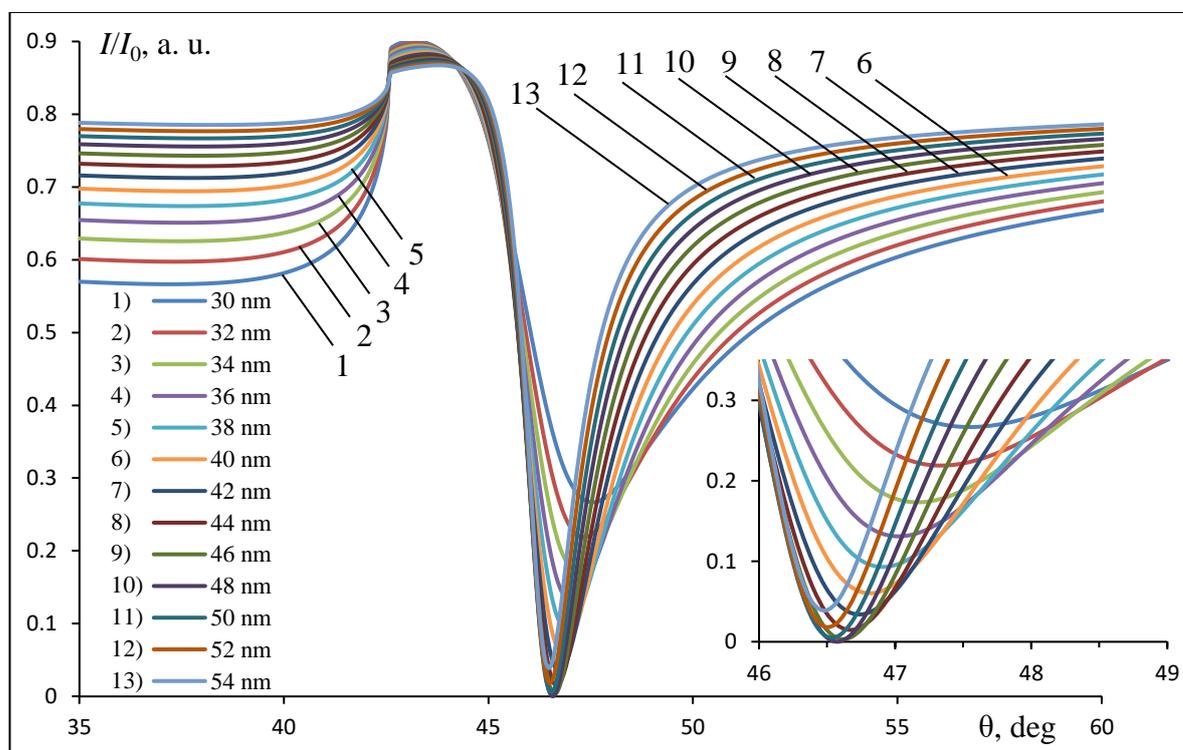
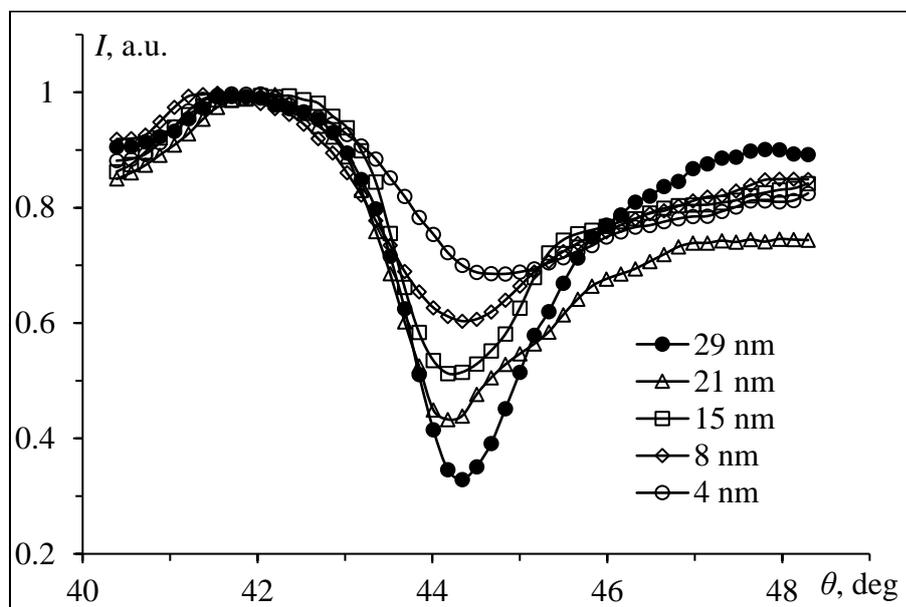
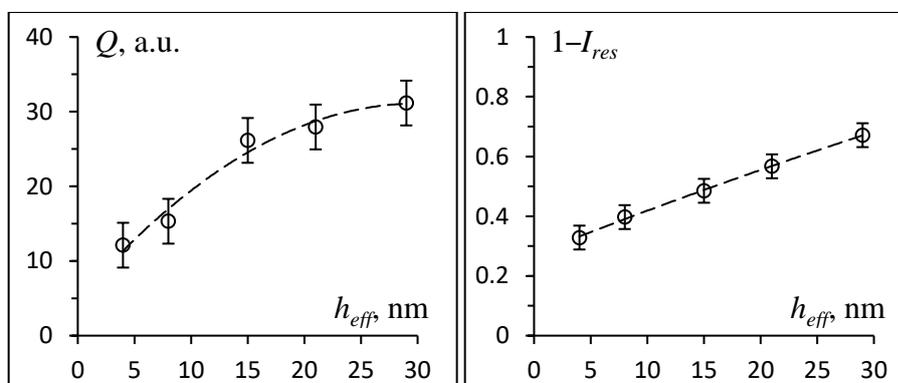


Рис. 5.2. Угловые спектры ППР в плёнке Au на подложке SiO₂ (кварц) при различном значении толщины плёнки (модель).

На рис. 5.3а показаны экспериментальные угловые спектры ППР в плёнке Au на подложке SiO₂ (стекло) при различном значении толщины плёнки (указана в легенде). Плёнка была нанесена методом термического испарения в вакууме на подложку из оптического стекла ($n = 1.51$) с градиентом толщины. Возбуждение и регистрация ППР выполнены по схеме Кретчманна.



а



б

в

Рис. 5.3. а) Угловые спектры ППР в плёнке Au на подложке SiO₂ (стекло) при различном значении толщины плёнки; б) Добротность резонанса; в) Высота резонансного пика.

Как и в случае модельного анализа, экспериментально показано (рис. 5.3б,в), что увеличение толщины плёнки с 4 нм до 29 нм приводит к существенному увеличению добротности (сужение резонансной линии) и эффективности возбуждения ППР (увеличение высоты пика).

Повышение эффективности и точности детектирования поверхностного плазмонного резонанса возможно не только за счёт оптимизации конструктивных особенностей плазмонной структуры, но и за счёт изменения принципа детектирования.

Взаимодействие электромагнитной и плазмонной волны приводит к фазовому сдвигу p -компоненты относительно s -компоненты. Такой фазовый сдвиг может быть определён с помощью эллипсометрических исследований в окрестности ППР. Сдвиг фазы p -компоненты относительно s -компоненты соответствует эллипсометрическому параметру Δ .

Для исследования влияния ППР на фазовый сдвиг отражённой электромагнитной волны в конфигурации Кретчманна была предложена модель (рис. 5.4а). В данной модели используется треугольная оптическая призма из стекла ($\epsilon_{\text{prism}} = 2.28$, мнимой частью пренебрегаем) с плоским углом при вершине 120° . На грань в основании призмы наносится тонкий слой золота ($\epsilon_{\text{Au}} = -11.647 + 1.263i$) толщиной 50 нм. Диэлектрическая проницаемость внешней среды ϵ_{env} может варьироваться для моделирования сенсорных свойств плазмонной структуры.

В качестве возбуждающей волны используется лазерный пучок с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Луч имеет циркулярную правую поляризацию, т.е. набег фазы для p - и s -компоненты изначально составляет $\Delta = 90^\circ$.

На рис. 5.4б представлены резонансные кривые в виде угловых зависимостей коэффициента Френеля R_p для p -компоненты и эллипсометрического параметра Δ . Видно, что условие резонанса наступает при угле падения возбуждающего пучка 51.44° . При этом в точке резонанса находится минимум функции $R_p(\theta)$, а функция $\Delta(\theta) = 90^\circ$, что и соответствует фазовому синхронизму p -компоненты возбуждающего поля и плазмонной волны. При отклонении луча от резонансного положения p -компонента получает прирост фазы (положительный или отрицательный), а s -компонента остаётся без изменения, т.е. параметр Δ становится отличным от 90 град.

На рис. 5.4в показано сравнение ширины резонансных линий ППР при его детектировании в виде коэффициента Френеля $R_p(\theta)$ и эллипсометрического параметра $\Delta(\theta)$. Видно, что ширина резонансной линии на кривой $\Delta(\theta)$ в 4.2 раза меньше, чем ширина резонанса на полувысоте пика на кривой $R_p(\theta)$.

На рис. 5.4г представлены результаты сравнения ширины резонансных линий ППР при его детектировании в виде производной от коэффициента Френеля $dR_p(\theta)/d\theta$ и эллипсометрического параметра $\Delta(\theta)$. В данном случае ширина резонансной линии на кривой $\Delta(\theta)$ в 2.1 раза меньше, чем ширина резонансной линии на кривой $dR_p(\theta)/d\theta$.

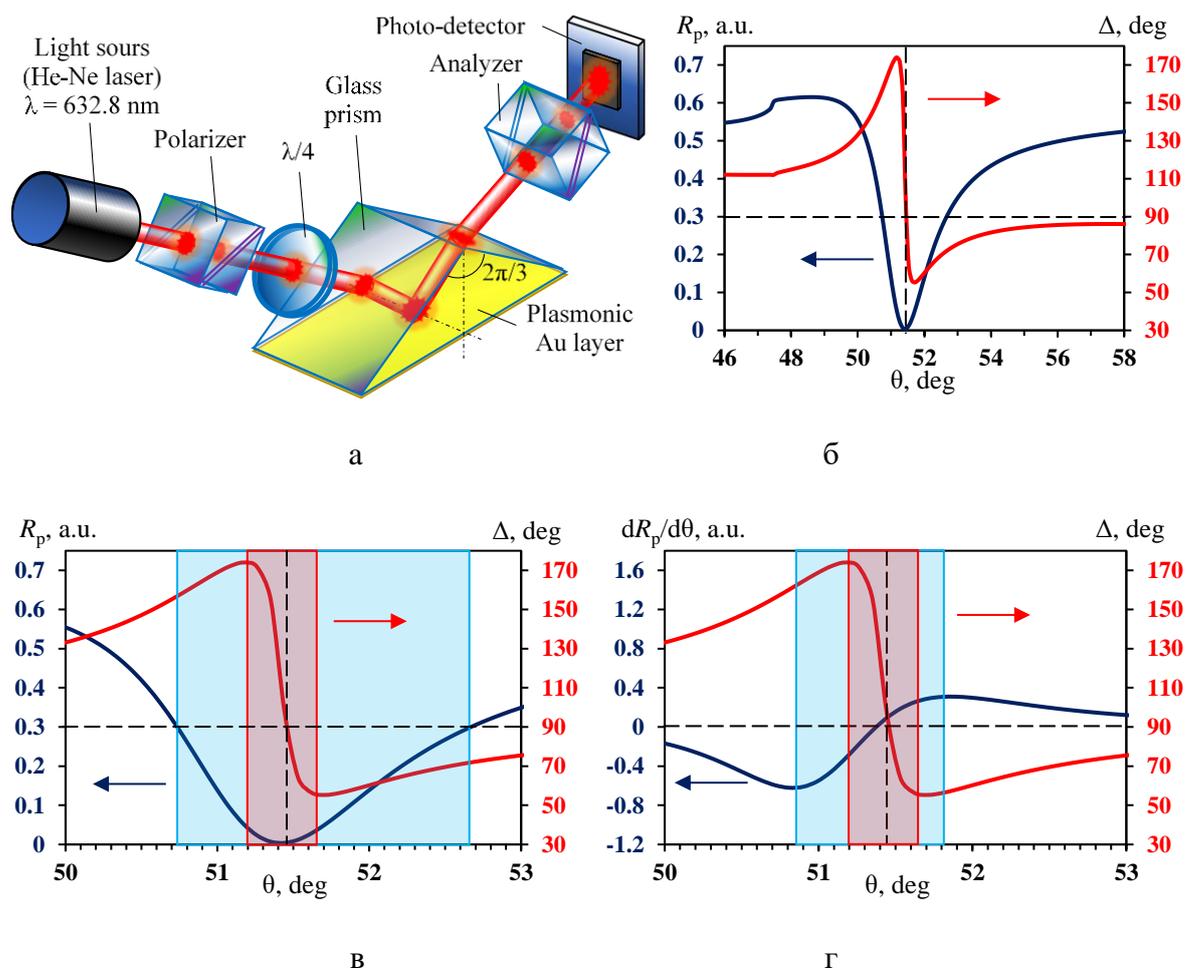


Рис. 5.4. Результаты модельного анализа различных способов регистрации ППР: а – схема исследуемой модели, б – угловая зависимость коэффициента Френеля R_p для p -компоненты и эллипсометрического параметра Δ , в – сравнение ширины резонансных линий ППР в виде $R_p(\theta)$ и $\Delta(\theta)$, г – сравнение ширины резонансных линий ППР в виде $dR_p(\theta)/d\theta$ и $\Delta(\theta)$.

Таким образом видно, что детектирование поверхностного плазмонного резонанса за счёт фазового смещения p -компоненты отражённого луча способно в несколько раз увеличить точность измерений и, как следствие, повысить чувствительность плазмонной структуры [A50].

5.2 Многорезонансные структуры с поверхностными плазмонами

Существуют конфигурации, позволяющие возбуждать в одном плазмонном покрытии независимые плазмонные моды [118, 119, A5]. Например, на рис. 5.5 показана

конфигурация многослойной структуры, для которой возможно совмещение мод, возбуждаемых как по схеме Кретчманна, так и по схеме Отто [A5, A16].

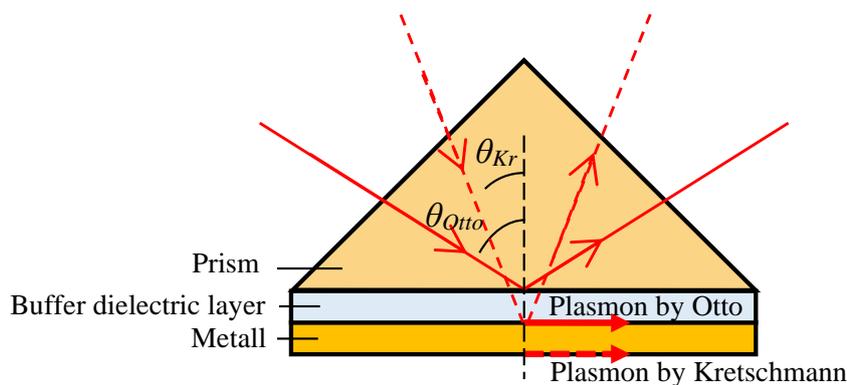


Рис. 5.5. Схема двухрезонансной плазмонной структуры для возбуждения различных мод плазмон-поляритонов за счёт совмещения конфигураций Отто и Кретчманна.

Особенность такой плазмонной структуры состоит в том, что между призмой и плазмонной металлической плёнкой располагается дополнительный (буферный) слой прозрачного диэлектрика с показателем преломления меньше, чем у призмы, но больше, чем у окружающей среды. Таким образом, полное внутреннее отражение (ПВО) на границе диэлектрического слоя и окружающей среды возникает при малых углах падения луча, при этом возбуждается плазмон-поляритонная волна на внешней поверхности плазмонной плёнки аналогично конфигурации Кретчманна (резонанс по Кретчманну). При больших углах падения луча ПВО наблюдается на границе призмы и диэлектрического слоя, при этом возбуждается плазмон-поляритонная волна на внутренней поверхности плазмонной плёнки аналогично конфигурации Отто (резонанс по Отто).

Для предложенной структуры на угловой рефлектометрической зависимости будут наблюдаться два интенсивных провала (пики) связанных с резонансным возбуждением различных мод ППР (по Кретчманну и по Отто, соответственно).

Разработанную двухрезонансную структуру для возбуждения различных мод ППР предлагается реализовать на основе оптической схемы, в которой используется прямоугольная призма полного внутреннего отражения из монокристалла гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG_{prism}) с высоким показателем преломления $n = 1.960$ для $\lambda = 632.8$ нм, на которую напыляется буферный слой диэлектрика толщиной 20 – 350 нм (с градиентом толщины) с показателем преломления меньше, чем у призмы, но

больше, чем у окружающей среды (кварц SiO_2 , $n = 1.456$ для $\lambda = 632.8$ нм). Поверх буферного слоя наносится плазмонная металлическая плёнка Au чистотой не хуже 99.95%.

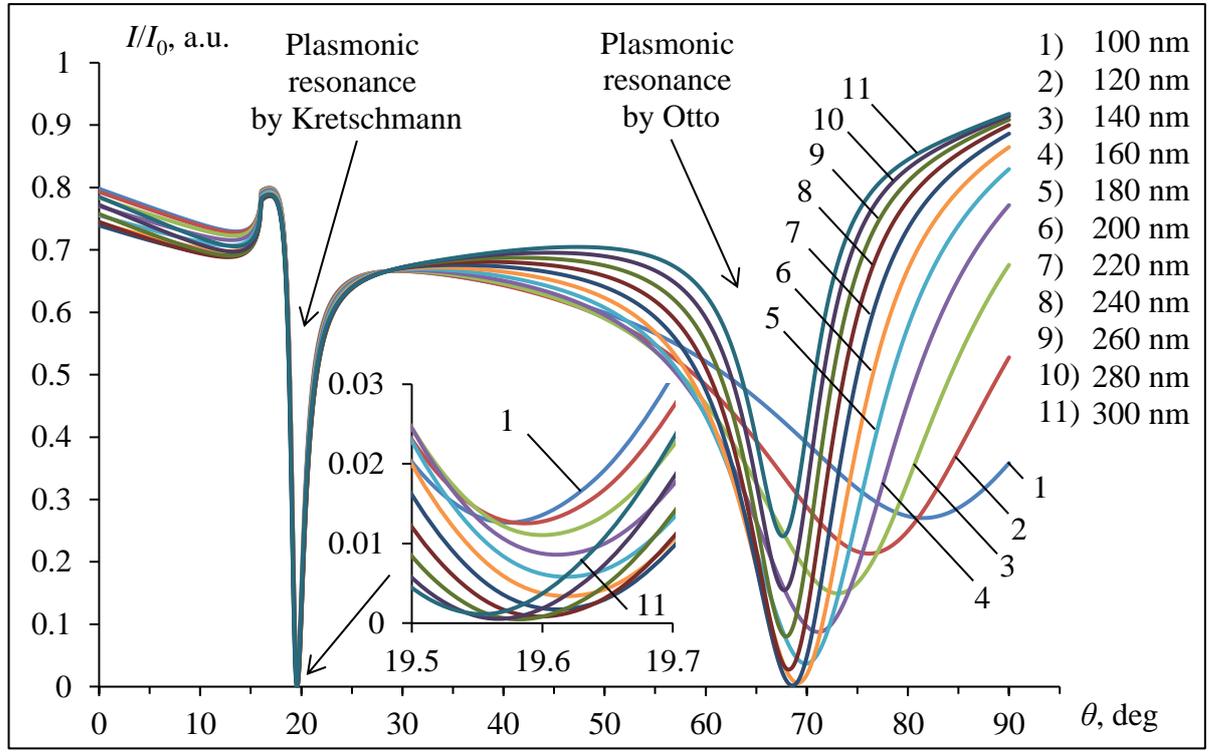
Численное моделирование многомодовой структуры для возбуждения различных мод ППР, а также оптимизация её структурных параметров и режимов работы были выполнены с использованием программного пакета WinSpall. При этом рассчитывается нормированная интенсивность отражённого луча (Френелевский коэффициент отражения R_p для p -компоненты возбуждающего монохроматического пучка) в зависимости от угла падения (угловая рефлектометрия). В качестве модели была выбрана конфигурация с треугольной призмой полного внутреннего отражения (углы 90° , 45° , 45°). Диэлектрическая проницаемость материала призмы $\epsilon_{\text{GGG}} = 3.842$, что соответствует гадолиний-галлиевому гранату на длине волны $\lambda = 632.8$ нм (мнимая часть ϵ_{GGG} в данном случае опускается, поскольку в рамках модели мы пренебрегаем потерями излучения в призме). Соответствующие параметры для буферного слоя: $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.122 + 0.0001i$ (кварц SiO_2), толщина h_{SiO_2} варьируется в диапазоне от 100 до 300 нм для оптимизации параметров. Параметры плазмонного слоя (плёнка золота): $\epsilon_{\text{Au}} = -11.647 + 1.263i$, толщина h_{Au} также варьируется от 30 до 70 нм.

Параметры резонансов Отто и Кретчманна в такой структуре определяются толщиной буферного слоя SiO_2 и толщиной плазмонного слоя Au. На рис. 5.6 показаны результаты моделирования параметров резонансов при различном значении толщины буфера SiO_2 .

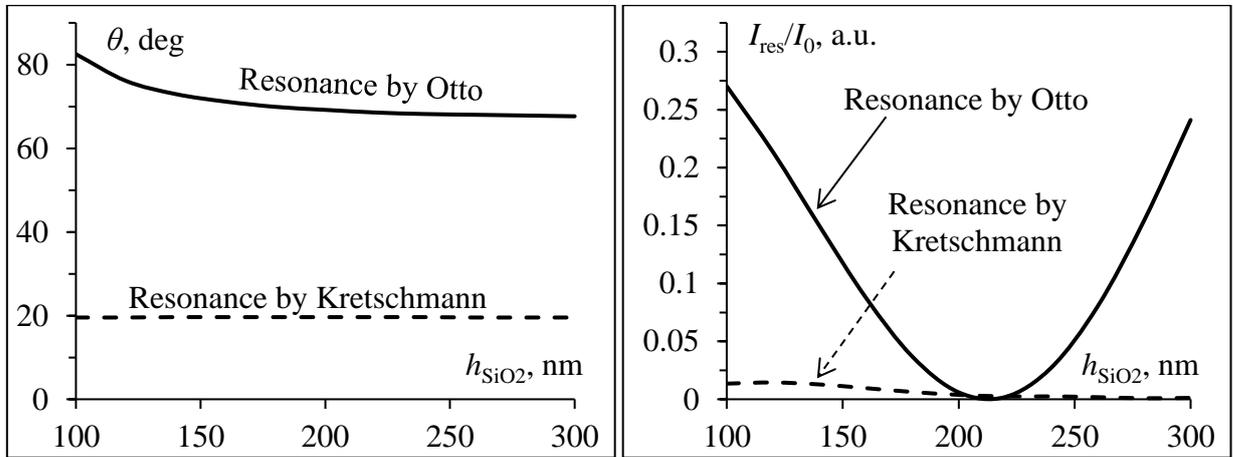
Оптимизация параметров двухрезонансной структуры для возбуждения различных мод ППР осуществлялась путём моделирования влияния толщины буферного слоя SiO_2 и толщины плазмонного слоя Au на особенности и условия возбуждения плазмонных резонансов.

Результаты влияния толщины буфера SiO_2 на плазмонные свойства двухрезонансной структуры представлены на рис. 5.6. В частности, на рис. 5.6а представлены кривые зависимости интенсивности отражённого луча от угла падения (угловая рефлектометрия) при разной толщине буферного слоя. Минимумы на кривых соответствуют поглощению световой энергии при резонансном возбуждении поверхностных (распространяющихся) плазмон-поляритонных волн. Как было сказано выше, при малых углах падения реализуется резонансное возбуждение ППР в соответствии с конфигурацией Кретчманна, а при больших углах падения – в соответствии с конфигурацией Отто.

В данном случае толщина буферного слоя варьируется в диапазоне 100 – 300 нм, толщина плазмонного слоя Au является фиксированной $h_{Au} = 50$ нм, диэлектрическая проницаемость внешней среды $\epsilon_{env} = 1$.



а



б

в

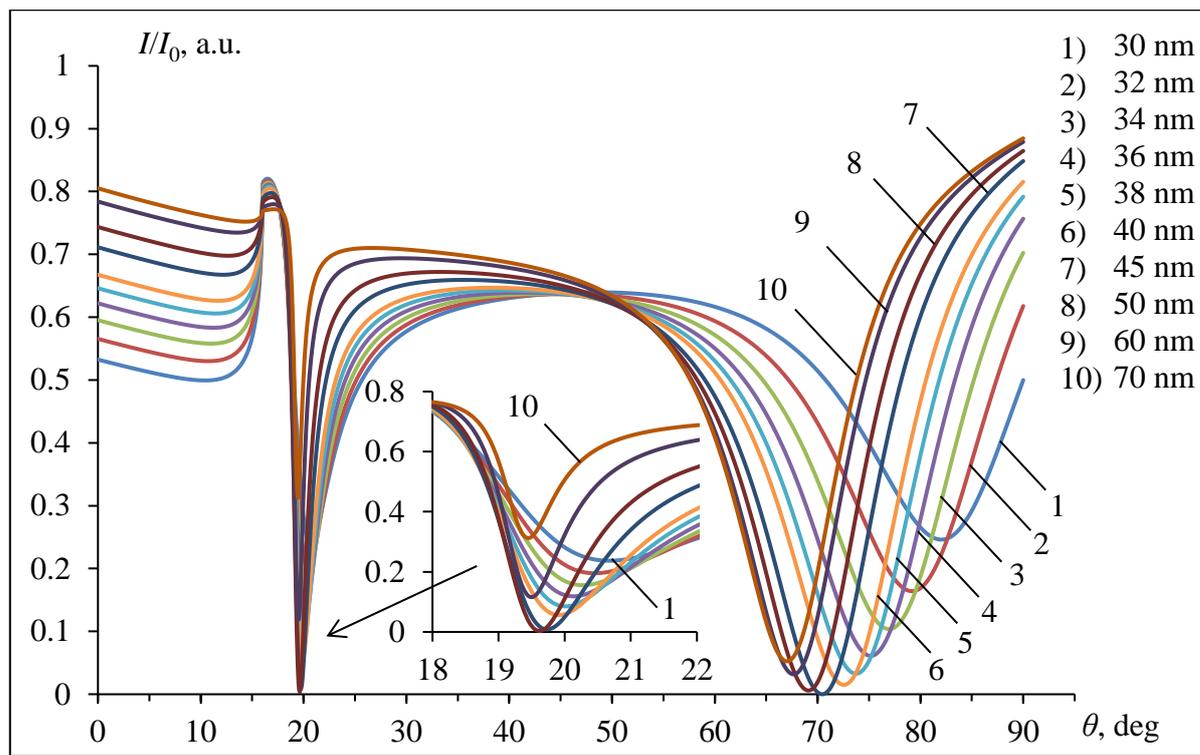
Рис. 5.6. Влияние толщины буферного слоя h_{SiO_2} на резонансные свойства плазмонной структуры $GGG_{prism}/SiO_2/Au(50)$: а – угловые зависимости интенсивности отражённого луча I нормированной на интенсивность падающего луча I_0 (h_{SiO_2} указана в легенде); б – зависимость резонансных углов $\theta_{Kr}(h_{SiO_2})$ и $\theta_{Otto}(h_{SiO_2})$; в – нормированные интенсивности резонансных сигналов $I_{res}(h_{SiO_2})/I_0$.

На рис. 5.6б представлена зависимость резонансного угла, а на рис. 5.6в зависимость нормированного резонансного сигнала от толщины буферного слоя SiO_2 (для обоих резонансов). Как видно из представленных рисунков, толщина буферного слоя слабо влияет на свойства резонанса по Кретчманну, однако существенно влияет на свойства резонанса по Отто, при этом меняется как положение резонансного пика, так и добротность резонанса. Так для малых толщин буфера (100 – 140 нм) резонанс по Отто имеет низкую добротность, характеризуется слабой степенью возбуждения ППР и наблюдается при больших углах падения. По мере увеличения толщины слоя добротность резонанса увеличивается, а положение резонансного пика смещается в область меньших углов. Наиболее «качественный» по добротности и эффективности возбуждения ППР резонанс наблюдается при толщине буферного слоя 200 – 220 нм. Дальнейшее увеличение толщины буфера приводит к уменьшению эффективности возбуждения ППР по схеме Отто, при этом положение резонанса на резонансной кривой практически не меняется.

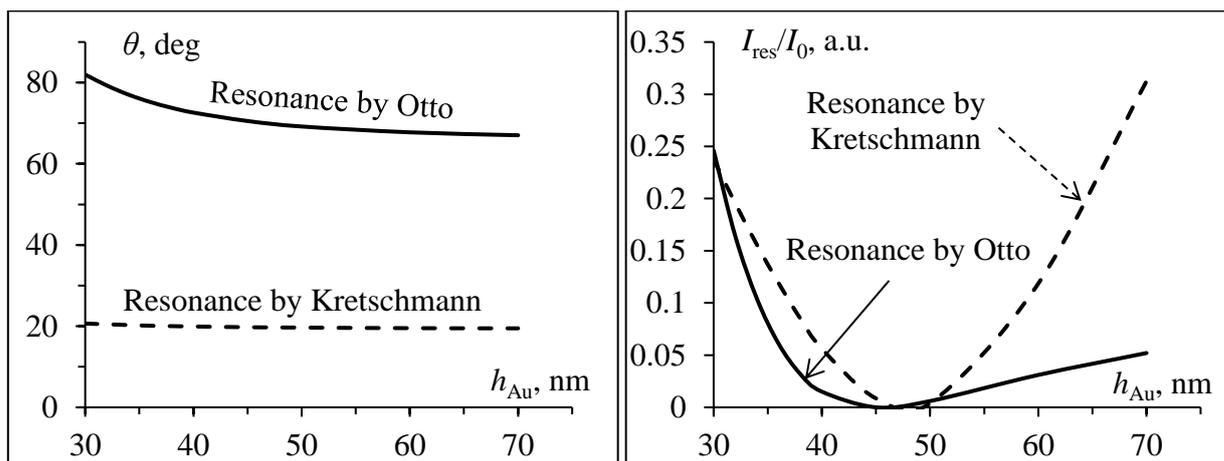
Анализ влияния толщины плазмонного слоя Au на резонансные свойства плазмонной структуры показан на рис. 5.7. В данном случае толщина плазмонного слоя Au варьируется в диапазоне от 30 до 70 нм, а толщина буферного слоя является фиксированной и составляет 200 нм.

Из анализа резонансных кривых на рис. 5.7а следует, что толщина плазмонного слоя существенно влияет на параметры обоих резонансов. При этом положение резонанса по Кретчманну меняется слабо (около 1.5 deg), а положение резонанса по Отто существенно смещается на резонансной кривой в сторону меньших углов при увеличении толщины плазмонного слоя (рис. 5.7б). Изменение добротности и эффективности возбуждения ППР (глубины резонансного пика) имеет схожее поведение для обоих резонансов (рис. 5.7в). Наибольшая эффективность возбуждения ППР для обоих резонансов наблюдается при толщине $h_{\text{Au}} = 45 - 50$ нм. При дальнейшем увеличении толщины слоя Au оба резонансных пика становятся более узкими, при этом пик резонанса по Кретчманну резко уменьшается по высоте, а пик резонанса по Отто стремится к некоторому стационарному виду.

Таким образом, на основе результатов моделирования предлагается следующая оптимальная конфигурация двухрезонансной структуры, совмещающей конфигурации Отто и Кретчманна, для возбуждения различных мод ППР. На гипотенузную грань прямоугольной равнобедренной призмы, изготовленной из монокристалла GGG, напыляется буферный слой кварца (SiO_2) толщиной 200 – 220 нм. Поверх буферного слоя напыляется плазмонный слой золота (Au, не хуже 99.95%) толщиной 45 – 50 нм.



а



б

в

Рис. 5.7. Влияние толщины плазмонного слоя h_{Au} на резонансные свойства плазмонной структуры GGG_{prism}/SiO₂(200)/Au: а – угловые зависимости интенсивности отражённого луча I нормированной на интенсивность падающего луча I_0 (h_{Au} указана в легенде); б – зависимость резонансных углов $\theta_{Kr}(h_{Au})$ и $\theta_{Otto}(h_{Au})$; в – нормированные интенсивности резонансных сигналов $I_{res}(h_{Au})/I_0$.

Двухрезонансная структура, совмещающая в себе конфигурации Отто и Кретчманна для возбуждения различных мод ППР, была изготовлена методами вакуумного напыления. Напыление буферного слоя SiO₂ на гипотенузную грань призмы из монокристаллического GGG осуществлялось методом ионно-реактивного распыления

кварцевой мишени в среде аргона и кислорода. При напылении применялась методика формирования покрытия с градиентом толщины h_{SiO_2} [103]. Направление градиента h_{SiO_2} выбрано перпендикулярно к треугольной грани призмы.

Напыление плазмонного слоя Au выполнялось методом термического испарения в вакууме исходной загрузки Au с чистотой 99.95% из молибден-вольфрамового тигля. Остаточное давление в рабочей камере не превышало $6 \cdot 10^{-4}$ Па.

Измерение толщины напыляемых слоёв выполнялось на образце-свидетеле с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 с блоком цифровой обработки. Исследование особенностей возбуждения различных мод ППР в изготовленной двухрезонансной структуре осуществлялось с использованием оптической системы на базе нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М-1. Исследования проводились в различных участках градиента толщины буферного слоя с шагом вдоль градиента 3 мм, что соответствует изменению h_{SiO_2} примерно на 40 – 60 нм.

Таким образом, была изготовлена двухрезонансная структура $\text{GGG}_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}(50)$ с расчётной толщиной слоя золота 50 нм и градиентом толщины буферного слоя h_{SiO_2} . Толщина буферного слоя h_{SiO_2} изменялась в пределах от 20 до 425 нм, исследование осуществлялось в различных точках градиента (рис. 5.8).

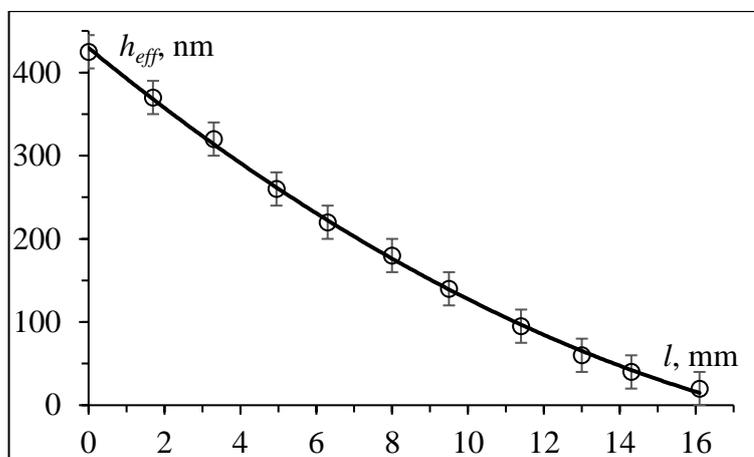


Рис. 5.8. Распределение толщины буферного слоя h_{SiO_2} вдоль градиентной области.

На рис. 5.9 показаны рефлектометрические резонансные кривые, измеренные на изготовленной структуре $\text{GGG}_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}(50)$ при различной толщине буферного слоя h_{SiO_2} .

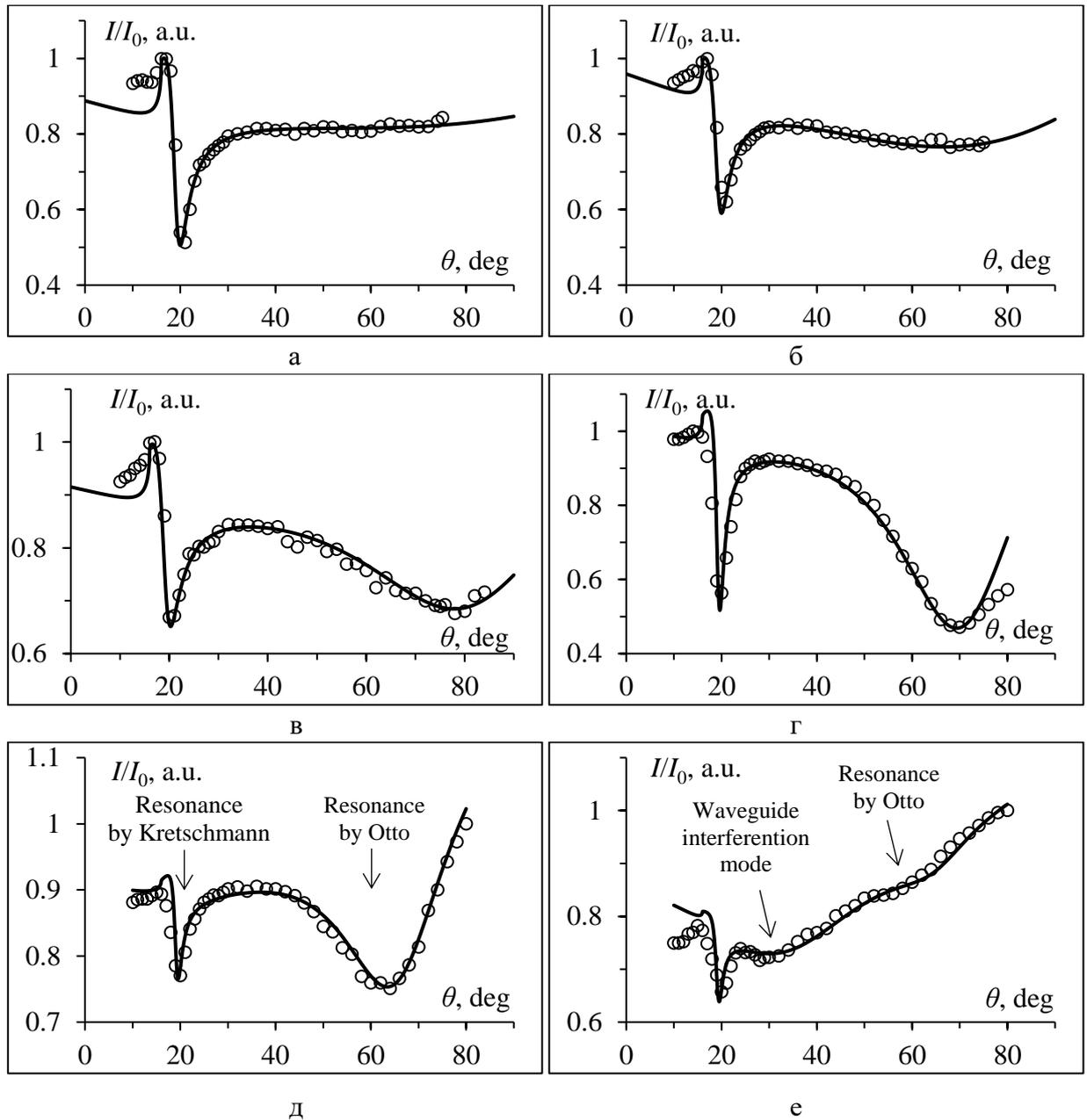


Рис. 5.9. Резонансные свойства синтезированной двухрезонансной плазмонной структуры $GGG_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}(50)$ на различных участках градиента толщины буферного слоя h_{SiO_2} : а – 20 нм; б – 70 нм; в – 125 нм; г – 160 нм; д – 220 нм; е – 350 нм (угловые зависимости интенсивности отражённого луча I нормированной на интенсивность падающего луча I_0 : круги – экспериментальные точки, сплошная линия – моделирование в пакете WinSpall).

Видно, что при малой толщине буферного слоя $h_{\text{SiO}_2} = 20$ нм (рис. 5.9а) на рефлектометрической кривой наблюдается только один пик резонанса по Кретчманну (на рисунке пустые кружки соответствуют экспериментальным результатам, сплошная линия – моделирование в программе WinSpall). Резонансный угол при этом составляет 19.5 deg и

незначительно меняется в дальнейшем при изменении h_{SiO_2} как и было показано ранее при моделировании (см. рис. 5.6).

Увеличение толщины буферного слоя до 70 нм (рис. 5.9б) приводит к возникновению локального минимума, соответствующего поглощению энергии на резонансное возбуждение плазмонных волн по механизму Отто. Однако, резонанс имеет крайне низкую добротность и малую эффективность возбуждения ППР. Увеличение толщины буферного слоя h_{SiO_2} до 125 нм (рис. 5.9в) приводит к увеличению глубины резонансного пика (возрастает эффективность возбуждения ППР) и добротности резонанса по Отто. В данном случае имеется возможность оценить резонансный угол пика по Отто, который составляет около 79 deg. При толщине буферного слоя $h_{\text{SiO}_2} = 160$ нм (рис. 5.9г) чёткий пик плазмон-поляритонного резонанса по Отто наблюдается при угле падения возбуждающего пучка 69.5 deg.

Дальнейшее увеличение толщины буферного слоя до 220 нм (рис. 5.9д) приводит к возрастанию добротности резонанса, при этом резонанс по Отто наблюдается при угле падения луча 64 deg. При этом несколько снижается эффективность возбуждения ППР по механизму Кретчманна, что связано, очевидно, с частичным рассеянием излучения внутри буферного слоя и поглощением части энергии на возбуждение плазмонных колебаний по механизму Отто.

Как и было показано при моделировании дальнейшее увеличение толщины h_{SiO_2} приводит к уменьшению высоты резонансного пика по Отто. Так при $h_{\text{SiO}_2} = 350$ нм (рис. 5.9е) резонансный пик по Отто становится слабо различим, при этом буферный слой SiO_2 приобретает свойства планарного оптического волновода и на рефлектометрической зависимости вблизи угла падения светового луча 30 deg наблюдается локальный минимум, связанный с появлением интерференционных волноводных мод [120].

Результаты, представленные на рис. 5.9, наглядно показывают возможность практической реализации предложенной двухрезонансной плазмонной структуры, для которой возможно возбуждение различных мод ППР за счёт совмещения конфигураций Отто и Кретчманна. Результаты демонстрируют хорошее совпадение экспериментальных данных с модельными расчётами.

5.3 Магнитоплазмонные эффекты на поверхностных плазмонах

Магнитоплазмонные структуры на основе диэлектрических магнитных плёнок интересны возможностью их использования в качестве магнитоуправляемых модуляторов и сенсоров света [121, 122]. Повышение эффективности таких устройств достигается за

счёт усиления плазмонных и магнитооптических (МО) свойств основных функциональных материалов [123].

В данном подразделе представлены результаты экспериментов по изучению влияния поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) на усиление МО отклика в магнитоплазмонной структуре. Данная структура была создана на основе эпитаксиальной плёнки феррит-граната (ЭПФГ) толщиной 11 мкм на монокристаллической подложке $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) толщиной 500 мкм с ориентацией поверхности (111). Поверхность ЭПФГ была покрыта плазмонной плёнкой золота (Au) толщиной 38 нм. Общая структура образца может быть представлена формулой GGG(500 мкм)/ЭПФГ(11 мкм)/Au(38 нм).

Плёнка ЭПФГ получена методом жидкофазной эпитаксии и имеет состав $(Bi,Lu)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$. ЭПФГ имеет магнитную анизотропию типа «лёгкая плоскость» с полем насыщения в плоскости вдоль оси трудного намагничивания (ОТН) — 12 Э, вдоль оси лёгкого намагничивания (ОЛН) — 1.5 Э, а в направлении, нормальном к плоскости плёнки – 1500 Э. Удельное фарадеевское вращение составляло 1 град/мкм при $\lambda = 640$ нм. Плазмонное покрытие Au было синтезировано термическим осаждением золота (95.8 %) в вакууме ($P \leq 6 \cdot 10^{-4}$ Па).

Возбуждение ППР осуществлялось призматическим вводом по схеме Кретчманна. Структура располагалась на грани гипотенузы равнобедренной треугольной призмы ($n_{\text{призм}} \approx 1.51$ при $\lambda = 640$ нм) с использованием иммерсионной жидкости для оптического контакта ($n_{\text{им}} \approx 1.47$ при $\lambda = 640$ нм). ЭПФГ ориентирована так, что ОТН перпендикулярна плоскости падения света, а ОЛН параллельна проекции волнового вектора света k на плоскость ЭПФГ. В плоскости ЭПФГ вдоль ОТН действовало постоянное внешнее магнитное поле напряженностью ≥ 25 Э для снятия остаточной намагниченности ЭПФГ в направлении ОЛН. Эффект Фарадея измерялся при намагничивании ЭПФГ внешним магнитным полем, которое прикладывалось в плоскости ЭПФГ вдоль ОЛН $\parallel k$.

На рис. 5.10а представлены нормированные угловые зависимости интенсивности отраженного р-поляризованного пучка I_{RP} с длиной волны 640 нм и 1550 нм. Возбуждающее излучение представляло собой линейно поляризованный лазерный пучок (диаметр около 2 мм), который фокусировался на структуру линзой ($D = 5 \text{ м}^{-1}$).

Как видно на рис. 5.10а поглощение света с $\lambda = 640$ нм происходит в довольно широком диапазоне углов (примерно 45 – 65 град), при этом наблюдаются периодические колебания интенсивности, связанные с интерференцией лучей, отраженных от нижней и верхней границ слоя ЭПФГ (возбуждение волноводных мод). Период этих колебаний

может изменяться при изменении длины волны света или толщины ЭПФГ, что видно на рис. 5.10а на примере резонансной кривой, измеренной для $\lambda = 1550$ нм.

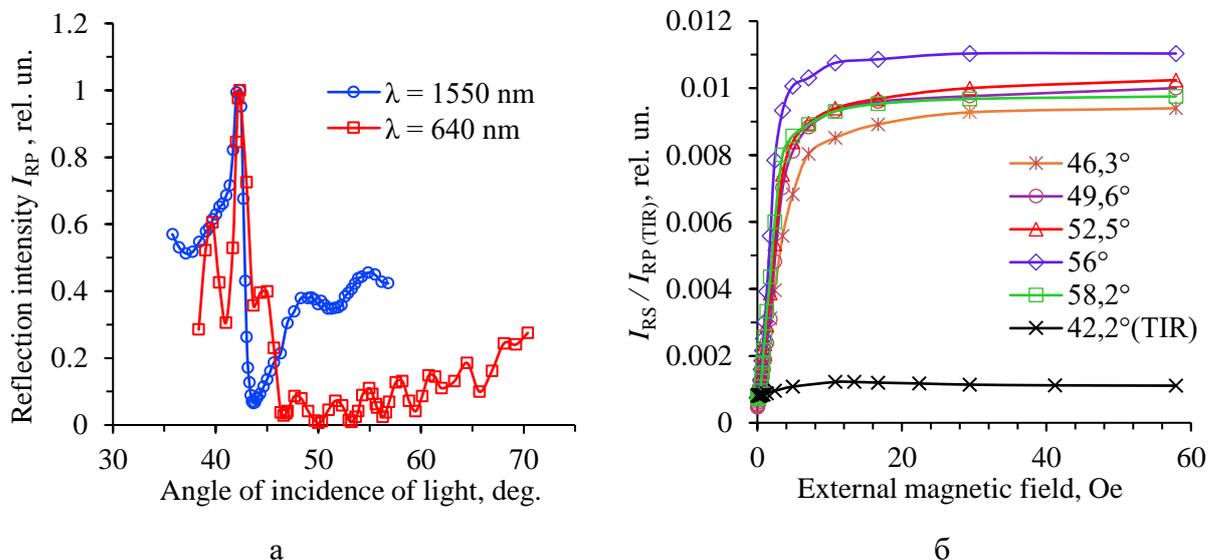


Рис. 5.10. Магнитооптические и плазмонные свойства магнитоплазмонной структуры GGG(500 мкм)/ЭПФГ(11 мкм)/Au(38 нм): а – угловые зависимости отражения p -поляризованного луча при $\lambda = 640$ нм и $\lambda = 1550$ нм; б – зависимость магнитооптического отклика от величины магнитного поля при различных углах падения света ($\lambda = 640$ нм).

На рис. 5.10б представлена полевая зависимость интенсивности s -поляризованной составляющей отраженного света I_{RS} , нормированная на интенсивность p -поляризованной составляющей $I_{RP(TIR)}$, отраженной при угле ПВО (длина волны $\lambda = 640$ нм, угол падения луча указан в легенде, внешнее магнитное поле приложено вдоль ОЛН). На рис. 5.10б видно, что увеличение внешнего поля в диапазоне от 0 до 10 Э приводит к росту I_{RS} . При напряженности поля более 10 Э плёнка ЭПФГ намагничивается до насыщения, и сигнал I_{RS} принимает постоянное значение. Хорошо видно, что магнитооптический отклик на углах возбуждения ППР в 10 раз больше, чем на угле ПВО, где плазмонный резонанс отсутствует.

Таким образом, величина магнитооптического отклика в магнитоплазмонной структуре GGG(500 мкм)/ЭПФГ(11 мкм)/Au(38 нм) возрастает на порядок при условии возбуждения ППР (для сравнения в работе [87] показано усиление только в 2.5 раза). Для описанной структуры эффект обнаруживается в широком диапазоне углов падения возбуждающего излучения, что позволяет упростить юстировку конструкции на резонансный угол и даёт возможность использовать её в системах с неколлимированными

пучками возбуждающего света, например, такими, которые формируются на выходе из оптического волокна.

5.4 Сенсорные приложения поверхностного плазмонного резонанса

Влияние диэлектрического окружения на особенности резонансного возбуждения различных мод ППР положено в основу проектирования и применения плазмонных структур в качестве сенсоров.

Рассмотрим модель однорезонансного плазмонного датчика, сконструированного по схеме Кретчманна с толщиной плазмонного слоя 50 нм. В качестве изменяемого параметра выступает действительная часть диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} в диапазоне от 1 до 1.52 с шагом в 0.04. Изменение положения резонансного пика на спектрах угловой рефлектометрии представлено на рис. 5.11.

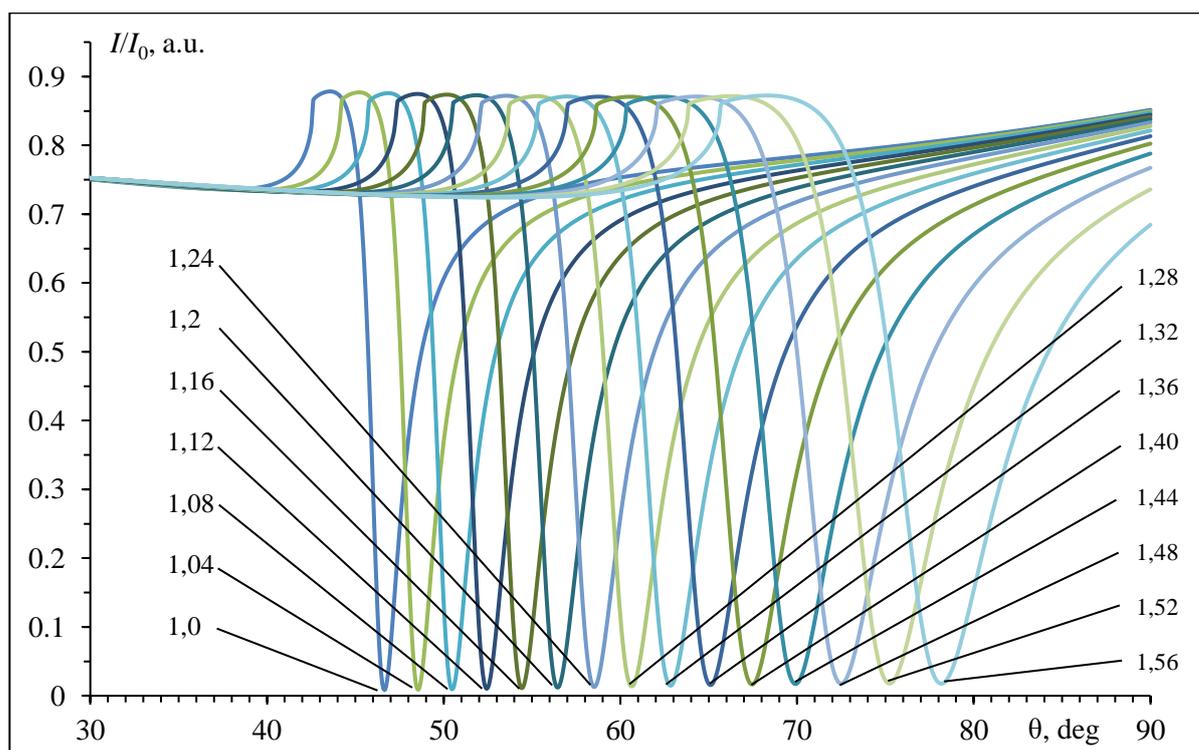


Рис. 5.11. Влияние диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} на условия возбуждения ППР в плёнке золота толщиной 50 нм.

На рис 5.11 видно, что изменение диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} существенно влияет на изменение особенностей возбуждения ППР, и в частности, на положение резонансного пика, что может быть использовано при создании плазмонного

датчика. Так изменение ε_{env} на 0.04 приводит к смещению резонансного пика по Кретчманну почти на 2–3 градуса, что соответствует чувствительности 126.7 deg/RIU (англ. refractive index unit – единица показателя преломления).

Кроме того, рассматривается модель, в которой поверх плазмонного слоя располагается дополнительный слой диэлектрика, такая конфигурация моделирует условия работы двухрезонансной структуры в режиме биосенсора [A28], где свойства чувствительного слоя (лиганда L_g) изменяются посредством варьирования его параметров (диэлектрическая проницаемость ε_{L_g} изменяется в диапазоне от 1 до 2, а толщина h_{L_g} – от 0 до 300 нм).

На рис. 5.12 представлены результаты расчёта угловых спектров одномодового плазмонного датчика с толщиной плазмонного слоя 45 нм. Диэлектрическая проницаемость лиганда в данном случае фиксированная $\varepsilon_{L_g} = 1.5$, а толщина h_{L_g} варьируется.

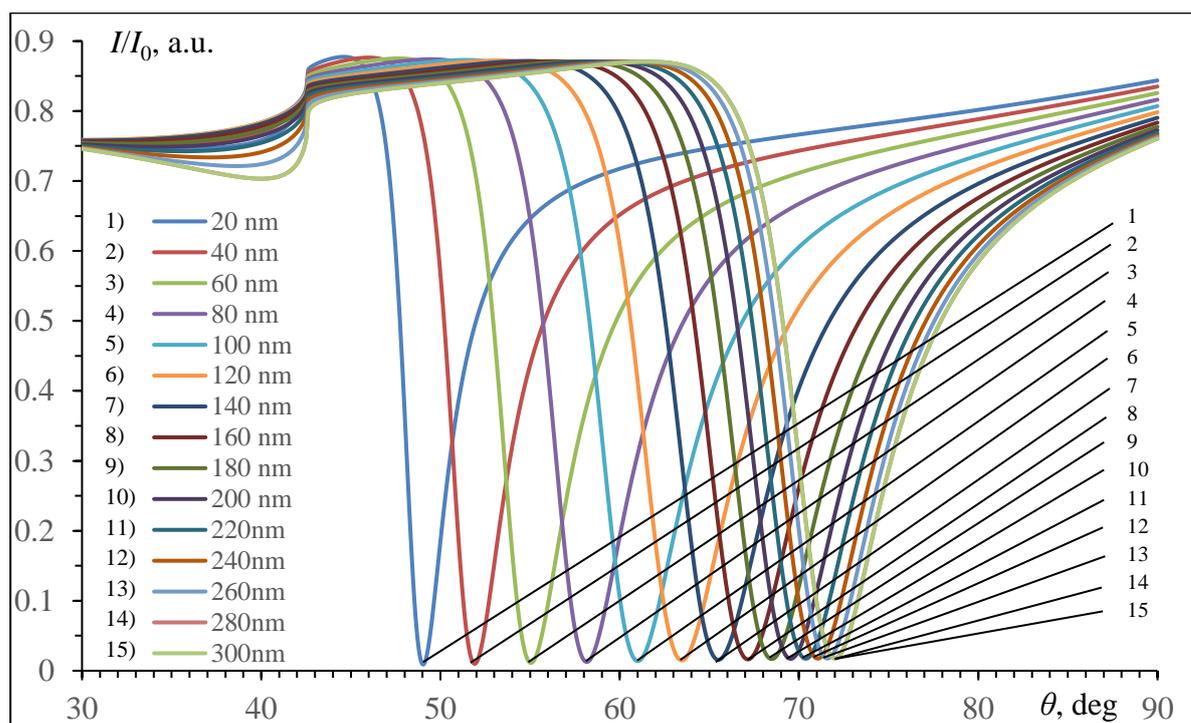


Рис. 5.12. Влияние толщины внешнего слоя лиганда h_{L_g} (указана в легенде) на резонансные свойства одномодового датчика.

Как видно из рис. 5.12, увеличение толщины диэлектрического слоя лиганда h_{L_g} приводит к смещению резонанса по Кретчманну. Однако изменение толщины свыше 200 нм слабо влияет на положение резонансного пика (пики при 280 нм и 300 нм совпадают). Поэтому использование слоев с толщинами свыше 200 нм является

избыточным. Подобное ограничение по толщине обусловлено глубиной проникновения поля плазмон-поляритонной волны в окружающий диэлектрик.

Рассмотрим влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{Lg} при толщине слоя 20 нм и 200 нм. Результаты анализа для слоя $h_{Lg} = 20$ нм представлены на рисунке 5.13.

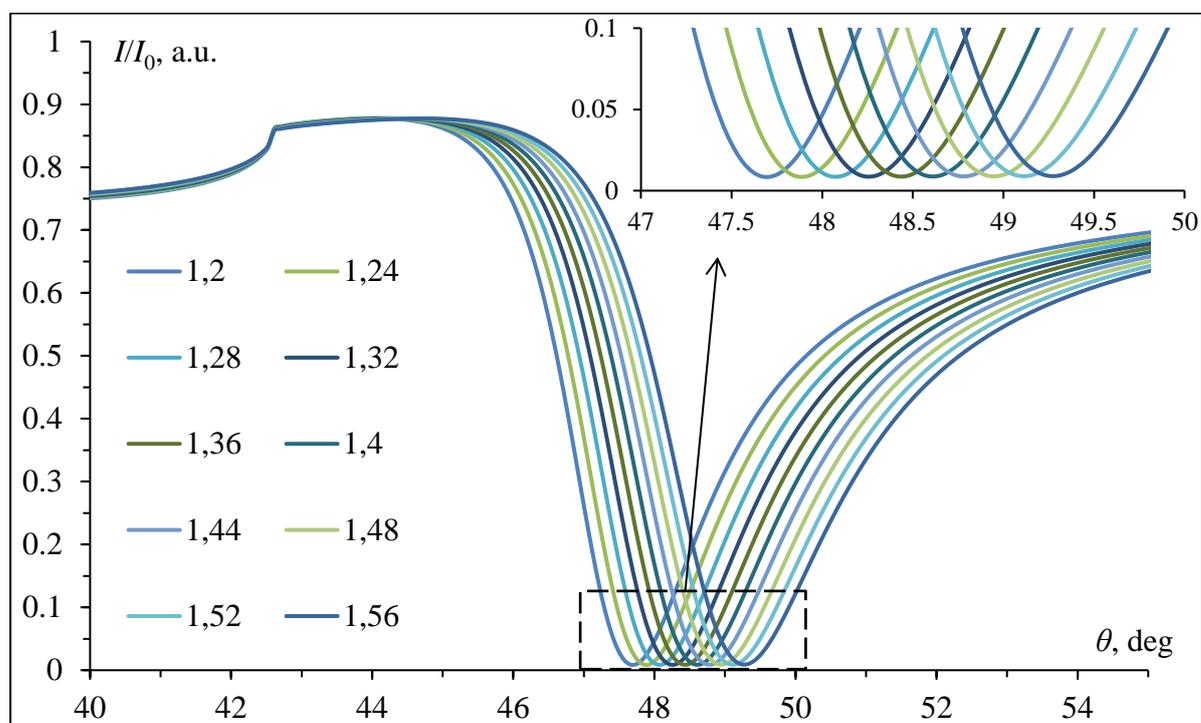


Рис. 5.13. Влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{Lg} толщиной $h_{Lg} = 20$ нм на резонансные свойства одномодового плазмонного датчика.

В модели на рис. 5.13 диэлектрическая проницаемость слоя лиганда ϵ_{Lg} изменялась от 1.2 до 1.56 с шагом 0.04. Из рис. 5.13 видно, что изменение диэлектрической проницаемости при толщине плазмонного слоя $h_{Lg} = 20$ нм слабо влияет на параметры резонанса, чувствительность составляет всего 10.5 deg/RIU. При этом изменение ϵ_{Lg} при толщине 200 нм имеет характер изменения резонансных свойств одномодового датчика близкий к аналогичному в модели с изменяемой диэлектрической проницаемостью внешней среды (рис. 5.14). Чувствительность такого датчика составляет 123.7 deg/RIU.

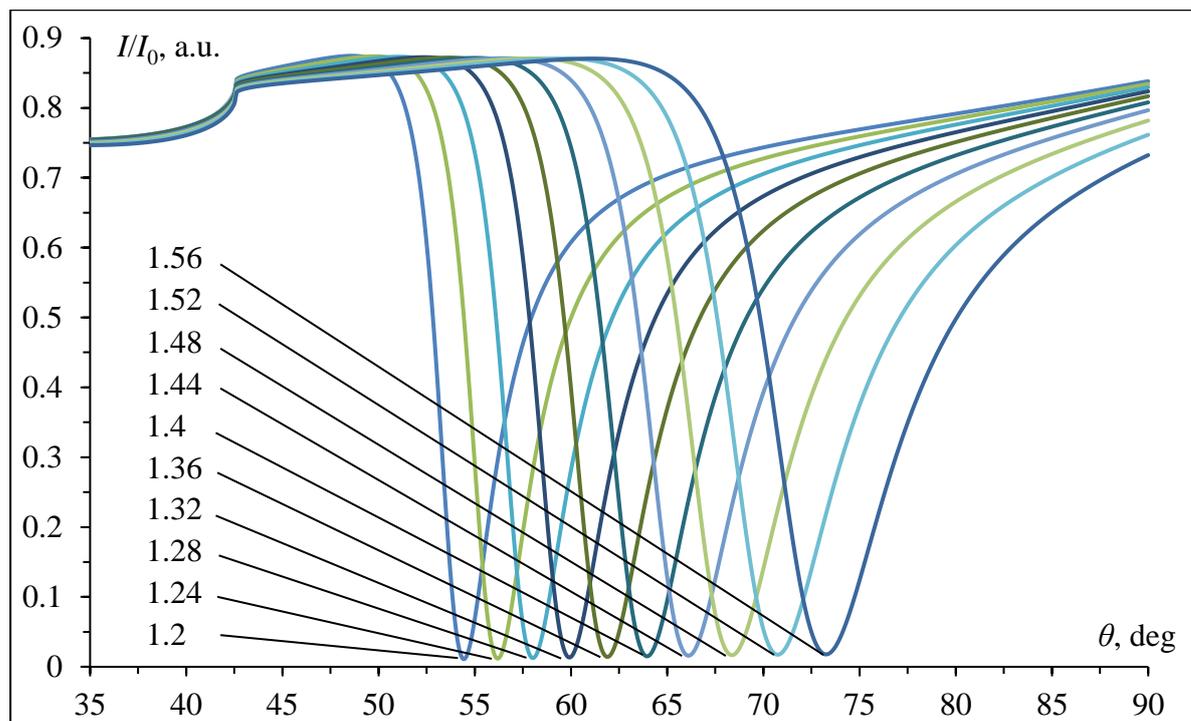
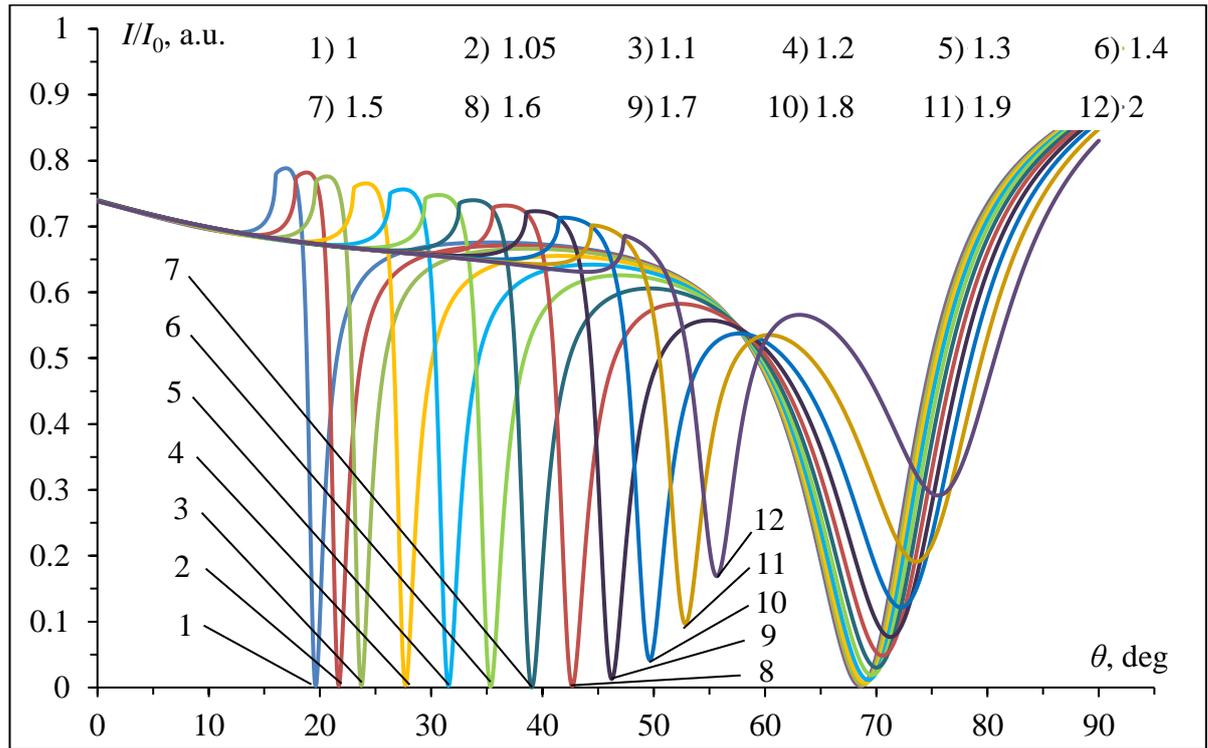


Рис. 5.14. Влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{Lg} толщиной $h_{Lg} = 200$ нм на резонансные свойства одномодового плазмонного датчика.

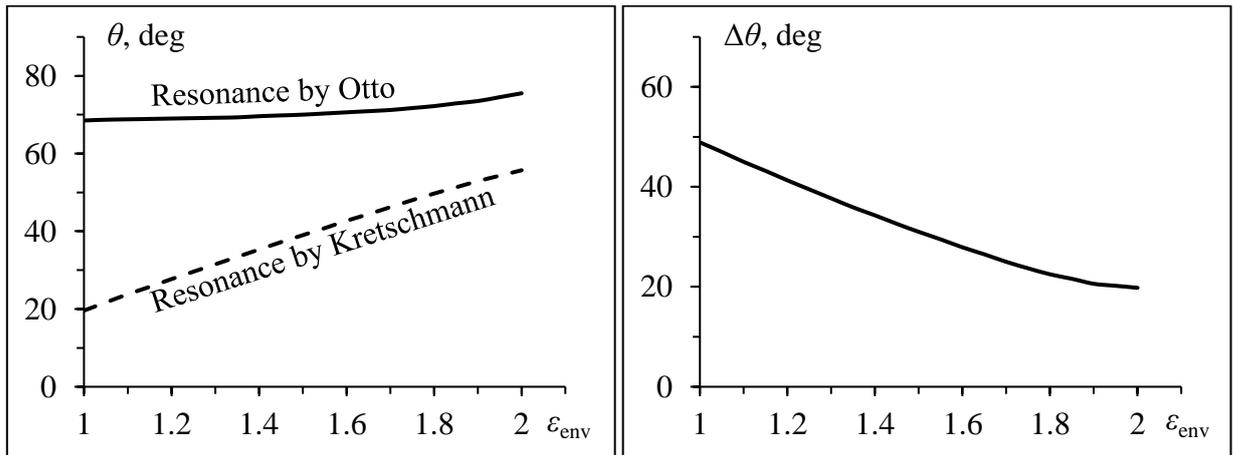
Для повышения стабильности работы плазмонных сенсоров целесообразно применение многомодовых плазмонных структур. Подобные многомодовые структуры имеют преимущество перед одномодовыми за счёт возможности переключения между модами (расширение диапазонов применения) и сравнения разных мод (дифференциальная схема) [A28].

Рассмотрим модель двухрезонансной структуры Отто-Кретчманна $GGG_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)$ с толщиной буферного слоя 220 нм и толщиной плазмонного слоя 50 нм. В качестве изменяемого параметра в модели выступает действительная часть диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} (рис. 5.15).

Как видно из резонансных кривых (рис. 5.15а), изменение диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} существенно влияет на изменение резонансных свойств двухрезонансной структуры. При малых значениях ϵ_{env} ($\epsilon_{\text{env}} \ll \epsilon_{\text{SiO}_2}$) резонансный пик по Кретчманну испытывает сильное смещение на резонансной кривой. Так изменение ϵ_{env} на 0.05 (что соответствует изменению показателя преломления примерно на 0.025) приводит к смещению резонансного пика по Кретчманну на 2 градуса, т.е. на ширину пика на полувисоте. В то же время пик резонанса по Отто весьма слабо изменяет своё положение (рис. 5.15б) вплоть до значения $\epsilon_{\text{env}} = 1.6$. При дальнейшем увеличении ϵ_{env} по мере его приближения к значению ϵ_{SiO_2} пик резонанса по Отто также начинает смещаться.



a



б

в

Рис. 5.15. Влияние диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} на резонансные свойства плазмонной структуры $\text{GGG}_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)$: а – угловые зависимости интенсивности отражённого луча I нормированной на интенсивность падающего луча I_0 (ϵ_{env} указана в легенде); б – зависимость резонансных углов $\theta_{\text{Kr}}(\epsilon_{\text{env}})$ и $\theta_{\text{Otto}}(\epsilon_{\text{env}})$; в – относительный сдвиг резонансов $\Delta\theta(\epsilon_{\text{env}}) = \theta_{\text{Otto}}(\epsilon_{\text{env}}) - \theta_{\text{Kr}}(\epsilon_{\text{env}})$.

На рис. 5.15в показана зависимость от ϵ_{env} относительного положения (сдвига) резонансных пиков Отто и Кретчманна на рефлектометрической кривой $\Delta\theta(\epsilon_{\text{env}}) = \theta_{\text{Otto}}(\epsilon_{\text{env}}) - \theta_{\text{Kr}}(\epsilon_{\text{env}})$. Видно, что при значениях $\epsilon_{\text{env}} \rightarrow \epsilon_{\text{SiO}_2}$ расстояние между резонансными пиками становится постоянным, т.е. оба пика испытывают одинаковое

смещение. Таким образом, предложенная двухрезонансная структура способна эффективно работать в роли плазмонного сенсора по принципу сравнения положений двух резонансных пиков только при условии $\varepsilon_{env} < \varepsilon_{SiO_2}$ (в нашем случае $1 < \varepsilon_{env} < 1.6$). Анализ показывает, что изменение ε_{env} на 0.05 приводит к изменению расстояния между сенсорным (по Кретчманну) и опорным (по Отто) резонансными пиками на 1.9 deg. Это соответствует чувствительности датчика 80.1 deg/RIU. Полученная чувствительность дифференциального двухмодового плазмонного сенсора несколько ниже по сравнению с интегральным одномодовым, однако такой сенсор будет иметь большую стабильность работы.

Исследования возможностей функционирования в качестве биосенсора можно также провести для двухмодовой плазмонной структуры Отто-Кретчманна. Рассмотрим влияние толщины внешнего диэлектрического слоя h_{Lg} (лиганда в плазмонном биосенсоре) на особенности резонансного возбуждения различных мод ППР в плазмонной структуре $GGG_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)/Lg$ (толщина буферного слоя 220 нм, толщина плазмонного слоя 50 нм). Диэлектрическая проницаемость лиганда $\varepsilon_{Lg} = 1.3$, а внешней среды $\varepsilon_{env} = 1$. Толщина лигандного слоя h_{Lg} варьируется в диапазоне от 0 нм (непосредственно сама структура) до 300 нм. Результаты модельного анализа зависимости интенсивности отражённого луча от угла падения при разных значениях толщины лигандного слоя h_{Lg} показаны на рисунке 5.16.

Как видно из рисунка, увеличение толщины лигандного слоя h_{Lg} приводит к смещению пика резонанса по Кретчманну, при этом пик резонанса по Отто практически не меняет своего положения на рефлектометрической кривой. Следует отметить, что, как и в случае с одномодовым сенсором, изменение толщины лигандного слоя свыше 200 нм не изменяет положение резонансного пика по Кретчманну и является избыточным.

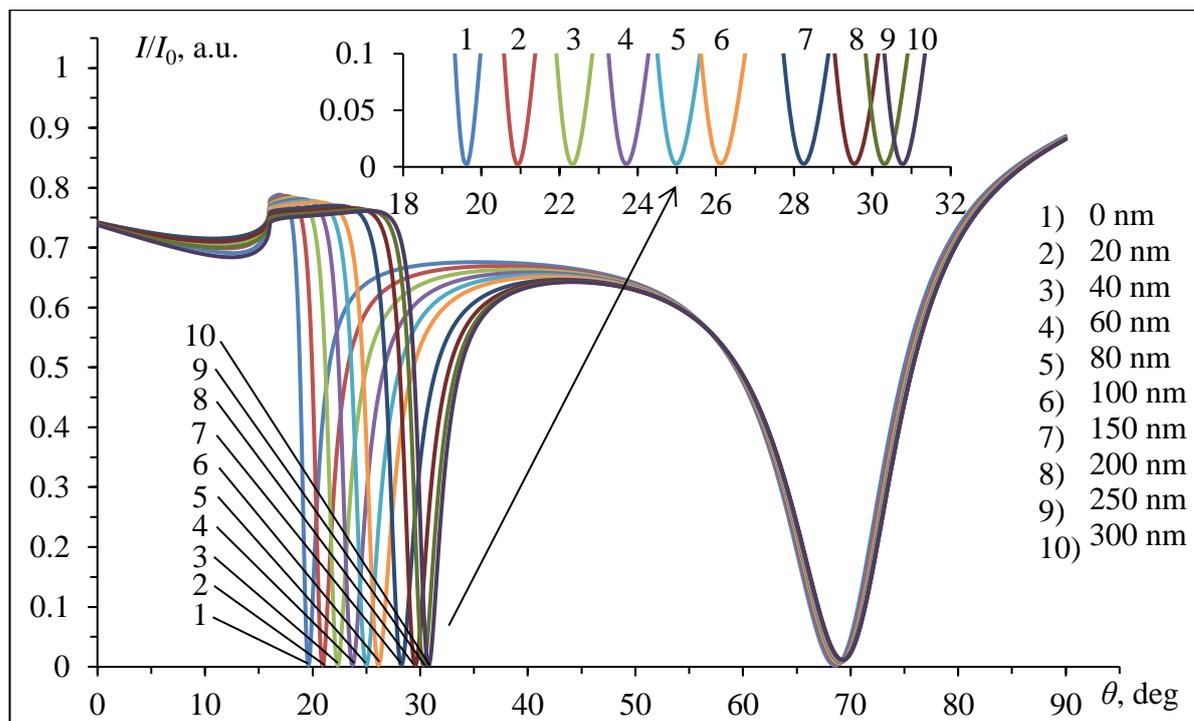
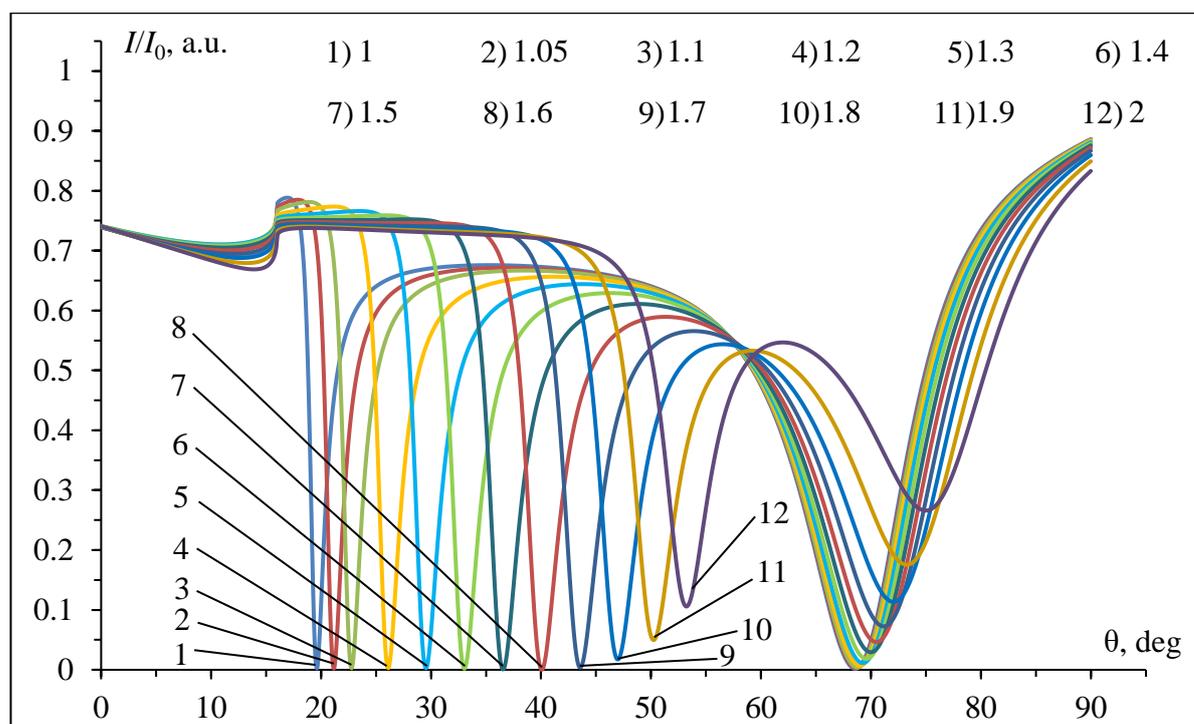


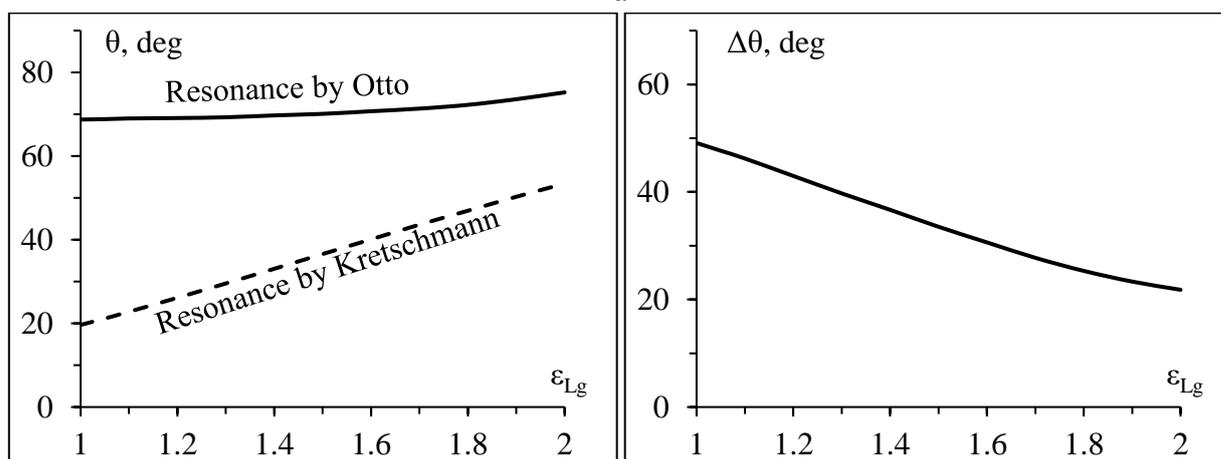
Рис. 5.16. Влияние толщины лигандного слоя h_{Lg} (указана в легенде) на резонансные свойства плазмонной структуры $G\bar{G}G_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)/Lg$ (угловые зависимости интенсивности отражённого луча I нормированной на интенсивность падающего луча I_0)

Результаты модельного анализа влияния диэлектрической проницаемости внешнего лигандного слоя ϵ_{Lg} на резонансные свойства двухрезонансной структуры $G\bar{G}G_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)/Lg(200)$ представлены на рис. 5.17. В данной модели толщина внешнего слоя h_{Lg} составляла 200 нм, а ϵ_{Lg} изменялась в диапазоне от 1 до 2.

На рис. 5.17а представлены резонансные кривые при различном значении ϵ_{Lg} (указана в легенде). На рис. 5.17б показана зависимость резонансного угла для обоих резонансов от ϵ_{Lg} , а на рис. 5.17в – зависимость относительного положения (сдвига) резонансных пиков $\Delta\theta(\epsilon_{Lg}) = \theta_{\text{Ото}}(\epsilon_{Lg}) - \theta_{\text{Кр}}(\epsilon_{Lg})$. Видно, что характер изменения условий резонансного возбуждения различных мод ППР в плазмонной структуре $G\bar{G}G_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)/Lg(200)$ при изменении ϵ_{Lg} практически аналогичен изменению условий возбуждения ППП в структуре $G\bar{G}G_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)$ при изменении диэлектрической проницаемостью внешней среды ϵ_{env} (см. рис. 5.12). Отличие составляет лишь изменение угла ПВО. Чувствительность плазмонного биосенсора в данном случае составляет 70.3 deg/RIU.



a



б

в

Рис. 5.17. Влияние диэлектрической проницаемости внешнего лигандного слоя ϵ_{Lg} на резонансные свойства плазмонной структуры $GGG_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)/\text{Lg}(200)$: а – угловые зависимости интенсивности отражённого луча I нормированной на интенсивность падающего луча I_0 (ϵ_{Lg} указана в легенде); б – зависимость резонансных углов $\theta_{\text{Kr}}(\epsilon_{Lg})$ и $\theta_{\text{Otto}}(\epsilon_{Lg})$; в – относительный сдвиг резонансов $\Delta\theta(\epsilon_{Lg}) = \theta_{\text{Otto}}(\epsilon_{Lg}) - \theta_{\text{Kr}}(\epsilon_{Lg})$.

Таким образом видно, что предложенная двухрезонансная плазмонная структура способна эффективно детектировать изменение диэлектрической проницаемости как внешней среды (плазмонный сенсор), так и тонких диэлектрических слоёв (лигандов), нанесённых на поверхность плазмонного покрытия (плазмонный биосенсор).

Особой проблемой при конструировании плазмонных биосенсоров является выбор толщины лигандного слоя [124–126]. Для повышения чувствительности сенсора слой лиганда должен быть достаточно толстым, это приведет к более значительному смещению резонанса. Однако при взаимодействии лиганда с аналитом изменение его диэлектрической проницаемости ϵ_{Lg} происходит не сразу по всему объёму слоя, а ϵ_{Lg} изменяется со временем от поверхности в объём слоя в процессе диффузии аналита в лиганд [127, 128]. Это приводит к задержке реакции сенсора на появление аналита. Наоборот, уменьшение толщины слоя лиганда приводит к увеличению быстродействия сенсора, но при этом его чувствительность снижается.

Исследуем временную зависимость сигнала плазмонного сенсора при различной толщине слоя лиганда с учётом диффузионного профиля распределения аналита в слое лиганда. В качестве модели рассмотрим двухмодовую структуру $GGG_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)/\text{Lg}$, в которой чувствительный слой лиганда расположен на поверхности плазмонного слоя Au (рис. 5.18а). Толщина слоя h_{Lg} варьируется в пределах 20–100 нм для изучения особенностей временной динамики реакции сенсора на появление аналита. Диэлектрическая проницаемость лиганда ϵ_{Lg} в модели варьируется от 1.7 до 1.8, при этом $\epsilon_{Lg} = 1.7$ соответствует нулевому содержанию аналита в лиганде, а $\epsilon_{Lg} = 1.8$ соответствует максимальной реакции лиганда на присутствие аналита.

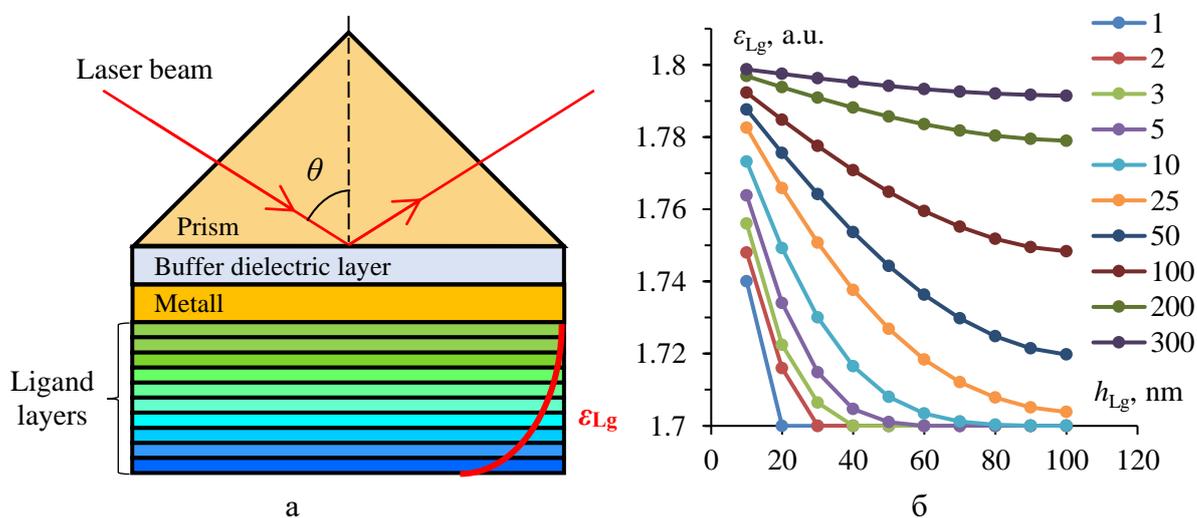


Рис. 5.18. Структурная схема исследуемой модели (а), распределение диэлектрической проницаемости в слое лиганда в разные моменты времени τ (время указано в легенде в условных единицах) (б).

Проникновение аналита в слой лиганда рассчитывается на основе стандартной модели диффузии, в которой уравнение диффузии решается численно методом конечных

разностей во временной области (FDTD) [129, 130]. Для этого весь объём лиганда разбивается на отдельные слои, между которыми через конечную произвольную единицу времени рассчитываются диффузионные потоки и изменение концентрации аналита в слоях. На рис. 5.18б показано распределение ϵ_{Lg} в слое лиганда толщиной 100 нм в различные моменты времени τ (в условных единицах).

Таким образом, используя полученное распределение диэлектрической проницаемости в лигандном слое, можно оценить временную динамику изменения резонансных условий возбуждения плазмонных волн и оценить изменение сигнала плазмонного датчика.

На рис. 5.19а приведены характеристические резонансные кривые в разные моменты времени τ (указанные в легенде) для плазмонного сенсора с толщиной лигандного слоя 100 нм при условии распределения диэлектрической проницаемости в лигандном слое, как показано на рис. 5.18б.

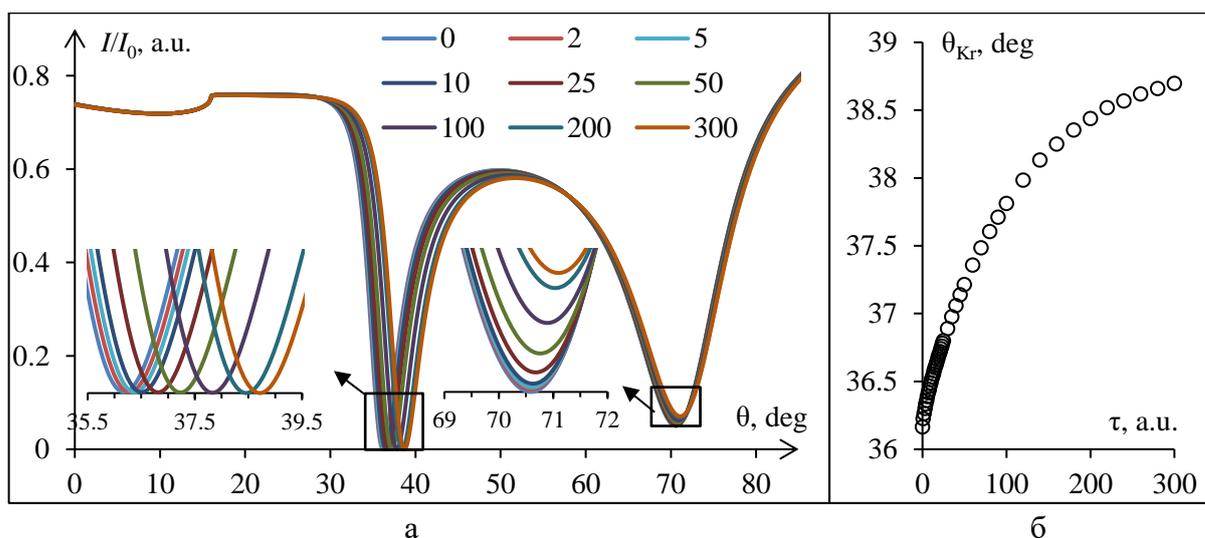


Рис. 5.19. Временная динамика изменения условий возбуждения ППР в двухрезонансном датчике: а – общий вид резонансных кривых в разные моменты времени τ (указаны в легенде); б – временная зависимость положения резонансного пика по Кречманну.

Видно, что с течением времени резонансный пик Кречманна имеет значительный сдвиг, в то время как пик Отто смещается относительно слабо. На рис. 5.19б показано изменение положения резонансного пика по Кречманну во времени. Видно, что с течением времени (в процессе «насыщения» лиганда аналитом по всему объёму) смещение резонансного пика замедляется, приближаясь к постоянному значению 38,87 град (в рамках исследуемой модели). Качественно аналогичные результаты были

получены для сенсоров со слоем лиганда 20, 40, 60 и 80 нм. Единственная разница заключается в углах резонанса и величине смещения резонансов.

На рис. 5.20а показано изменение во времени сигнала плазмонного сенсора с разной толщиной слоя лиганда (указано в легенде), а на рис. 5.20б — скорость изменения сигнала сенсора в разные моменты времени (производная по времени сигнала $dI/d\tau$).

Видно, что в начальный период времени (сразу после появления аналита) сигнал сенсора со слоем лиганда толщиной $h_{Lg} = 100$ нм медленно нарастает. При этом скорость нарастания сигнала также увеличивается в начальный период времени, что связано с некоторой «плоскостностью» дна пика плазмонного резонанса. Этот факт приводит к некоторой временной задержке обнаружения аналита. Однако с течением времени, когда более глубокие слои лиганда прореагировали с аналитом, сигнал сенсора быстро возрастает.

Уменьшение толщины слоя лиганда до толщины $h_{Lg} = 40$ нм приводит к увеличению скорости реакции сенсора в начальный период времени. Анализ показывает, что на начальном этапе (сразу после появления аналита) сигнал сенсора со слоем лиганда толщиной 40 нм более чем в 5 раз превышает сигнал сенсора со слоем лиганда толщиной 100 нм. Но в режиме насыщения лиганда аналитом соотношение сигналов составляет 1/3 в пользу сенсора со слоем лиганда толщиной 100 нм.

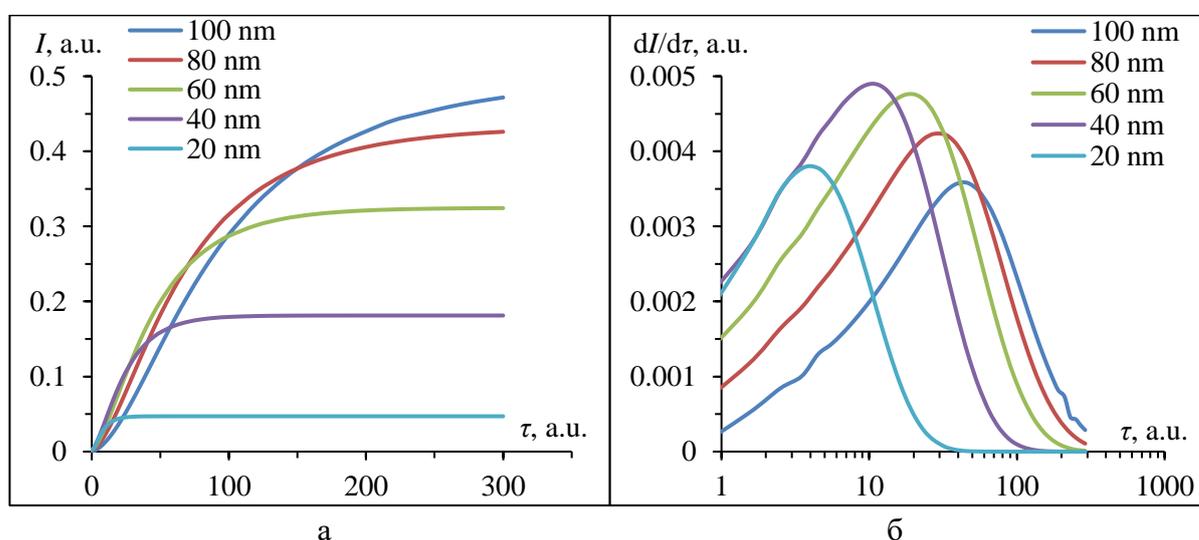


Рис. 5.20. Временная зависимость параметров сигнала плазмонного датчика при угле падения, равном углу резонанса (без аналита): изменение интенсивности отраженного пучка во времени (а), скорость изменения интенсивности dI/dt (б)

Дальнейшее уменьшение толщины слоя лиганда до 20 нм не приводит к увеличению скорости реакции сенсора на появление аналита, но максимальный сигнал сенсора (в насыщении) на порядок ниже, чем у сенсора с толщиной слоя лиганда 100 нм.

Так, для получения наиболее чувствительного плазмонного сенсора в режиме насыщения целесообразно использовать слой лиганда толщиной 100 нм и более, а для создания сенсора с минимальным временем реакции на появление аналита эффективно использовать слой лиганда толщиной 40 нм.

Чувствительность и скорость реакции плазмонного сенсора на появление аналита можно повысить, изменив угол падения возбуждающего луча на небольшую величину (0.3–0.6 град) относительно угла резонанса (без аналита), чтобы первичный сигнал датчика отличается от резонансного сигнала на 5 – 10 %. Это выведет за пределы области пологого дна пика плазмонного резонанса, а малейшее изменение диэлектрической проницаемости лиганда приведёт к изменению сигнала датчика. Целесообразно изменять угол падения возбуждающего луча в сторону, противоположную смещению плазмонного резонанса при реакции лиганда на появление анализируемого вещества.

На рис. 5.21а показана временная динамика сигнала плазмонного сенсора со слоем лиганда различной толщины (указанной в легенде) при угле падения пучка, отличном от резонансного. На рис. 5.21б представлена временная зависимость скорости отклика сенсора (производная сигнала по времени).

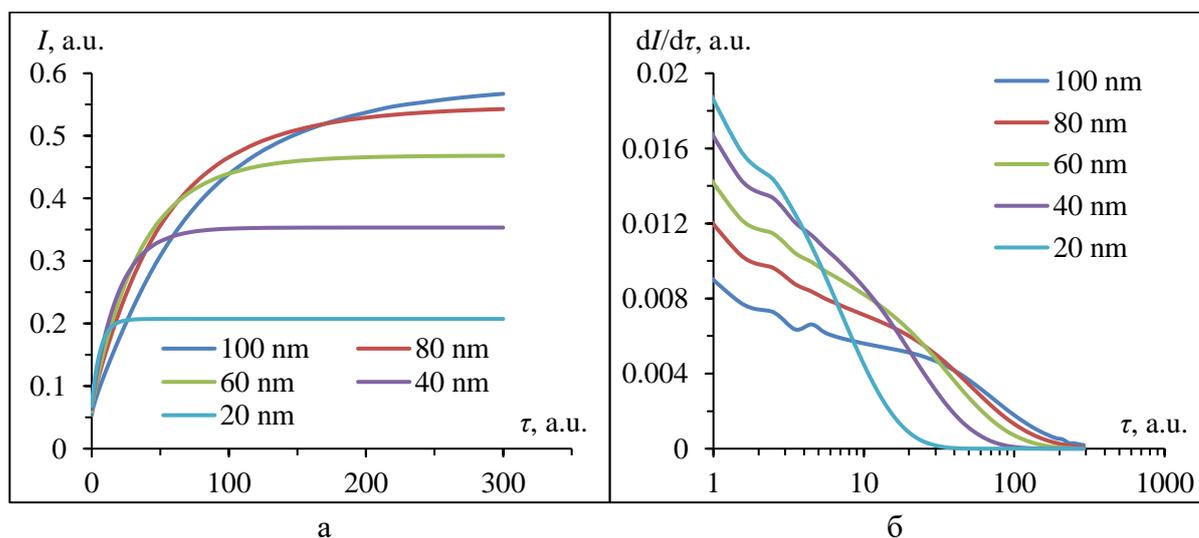


Рис. 5.21. Временная зависимость параметров сигнала плазмонного датчика при угле падения луча, отличном от резонансного: изменение интенсивности отраженного луча во времени (а), скорость изменения интенсивности $dI/d\tau$ (б)

Как видно на рис. 5.21, задержки отклика сенсора на начальном временном интервале нет даже при использовании толстого слоя лиганда 100 нм. Уменьшение толщины слоя лиганда до 40 нм дает прирост скорости реакции сенсора всего в 2 раза для данного режима работы сенсора на начальном интервале времени. Следует отметить, что при этом режиме работы при всех толщинах слоя лиганда h_{Lg} наблюдается значительное усиление эффективного сигнала (относительно резонансного режима). Максимальное быстродействие (dI/dt) датчика увеличилось более чем в 3 раза.

Таким образом, описанная конфигурация работы плазмонного сенсора (когда угол падения возбуждающего луча несколько отличается от резонансного угла) более предпочтительна для повышения чувствительности и скорости реакции на появление анализируемого вещества, чем конфигурация, когда угол падения возбуждающего пучка равен резонансному углу. При этом для создания максимально чувствительного сенсора следует использовать слои лиганда толщиной $h_{Lg} = 100$ нм и более, а для получения сенсора с минимальным временем реакции следует использовать слой лиганда толщиной около 40 нм.

5.5 Элементы плазмонной логики

Помимо сенсорного применения поверхностные плазмонные распространяющиеся моды можно использовать для переноса сигналов в двоичной форме. Данное направление плазмоники, связанное с моделированием, созданием и исследованием плазмонных структур для генерации, передачи, обработки и хранения сигналов получило название плазмонной схемотехники.

Плазмонная схемотехника в настоящее время, с одной стороны, показывает отличные результаты в области повышения несущих частот импульсных сигналов вплоть до оптических [39, 131], и тактовых частот в процессорах до десятков и сотен терагерц. Однако в современном направлении плазмонной схемотехники используются, как правило, классические металлические тонкоплёночные плазмонные структуры (модуляторы, вентили и логические элементы, например, на основе интерферометра типа Маха–Цендера [132-134]), которые имеют относительно большие размеры в сотни нанометров. Такие большие размеры логических элементов неприемлемы в современной схемотехнике. Помимо этого, металлические плазмонные волноводы и элементы плазмонных схем обладают большими тепловыми потерями энергии при рассеянии сигнала на неоднородностях.

В качестве альтернативы нами было предложено решение реализации плазмонных логических элементов на основе углеродных нанотрубок с металлическим типом проводимости. Углеродные нанотрубки (УНТ), в которых могут возбуждаться поверхностные волны, имеют существенные преимущества перед металлическими плазмонными волноводами, а именно высокий уровень проводимости, минимальные потери на нагрев и гораздо меньшие поперечные размеры около 1–2 нм [135-137]. Помимо этого, в УНТ длина волны поверхностных мод на порядок меньше, чем в плазмонных волноводах при возбуждении электромагнитной волной на телекоммуникационной частоте, что позволяет реализовывать элементы плазмонной схемотехники на основе УНТ с минимальными размерами [138].

В результате распространения нескольких поверхностных плазмонных мод по различным ветвям из нанотрубок, представляющих структуру интерферометра типа Маха–Цендера, возможно создать полностью плазмонный логический элемент «НЕ». Плазмонный логический элемент «ИЛИ» реализуется на основе Y-разветвителя из УНТ. Такие плазмонные структуры могут быть созданы с помощью известных технологий [136, 137, А9] из углеродных нанотрубок диаметром 1–2 нм. Предлагаемые логические элементы «НЕ» и «ИЛИ» на основе УНТ составляют полный функциональный базис для бинарной логики, и могут быть использованы в плазмонной схемотехнике в диапазоне телекоммуникационных частот. Использование УНТ в элементах плазмонной схемотехники позволит существенно уменьшить размеры коммутирующих и процессорных устройств, функционирующих на телекоммуникационных частотах.

Выражения для компонент мод монохроматического $\sim \exp(-i\omega t)$ электромагнитного поля, распространяющихся вдоль УНТ, можно получить из системы уравнений Максвелла для немагнитной среды $\mu = 1$ с комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \text{const}$. Диэлектрическую проницаемость УНТ представим согласно модели Друде в виде $\varepsilon = 1 + \frac{\omega_{e1}^2}{\omega_{01}^2 - \omega^2 - i\gamma_1\omega} - \frac{\omega_{e2}^2}{\omega^2 + i\gamma_2\omega}$, где $\omega_{e1,2}^2 = 4\pi e^2 N_{1,2}/m$ – электронная плазменная частота, ω_{01} – резонансная частота, $N_{1,2}$ – концентрации связанных и свободных электронов, $\gamma_{1,2}$ – частоты релаксации связанных и свободных электронов.

Компоненты мод в этом случае имеют вид [А10]:

E-мода

$$E_r = i \frac{\beta_0 r_0}{w K_0(w)} AK_1 \left(\frac{wr}{r_0} \right), \quad H_\varphi = i \frac{\varepsilon k_0 r_0}{w K_0(w)} AK_1 \left(\frac{wr}{r_0} \right), \quad E_z = A \frac{K_0(wr/r_0)}{K_0(w)}, \quad (5.1)$$

H -мода

$$H_r = i \frac{\beta_0 r_0}{w K_0(w)} B K_1\left(\frac{wr}{r_0}\right), \quad E_\phi = -i \frac{k_0 r_0}{w K_0(w)} B K_1\left(\frac{wr}{r_0}\right), \quad H_z = B \frac{K_0(wr/r_0)}{K_0(w)}, \quad (5.2)$$

умноженные на $\exp(-i\omega t + i\beta_0 z)$, где β_0 – постоянная распространения соответствующей моды.

Принцип функционирования логического элемента «НЕ» (рис. 5.22а) основан на деструктивной интерференции при одновременном вводе двух импульсных сигналов в порты A и B логического элемента – синхроимпульса и сигнала, соответствующего логической единице. Конструкция логического элемента «НЕ» включает два наноплазмонных интерферометра типа Маха–Цендера. Принцип функционирования логического элемента «ИЛИ» (рис. 5.22б) основан на беспрепятственном прохождении импульсных сигналов, поступивших в порт A или в порт B Y -разветвителя.

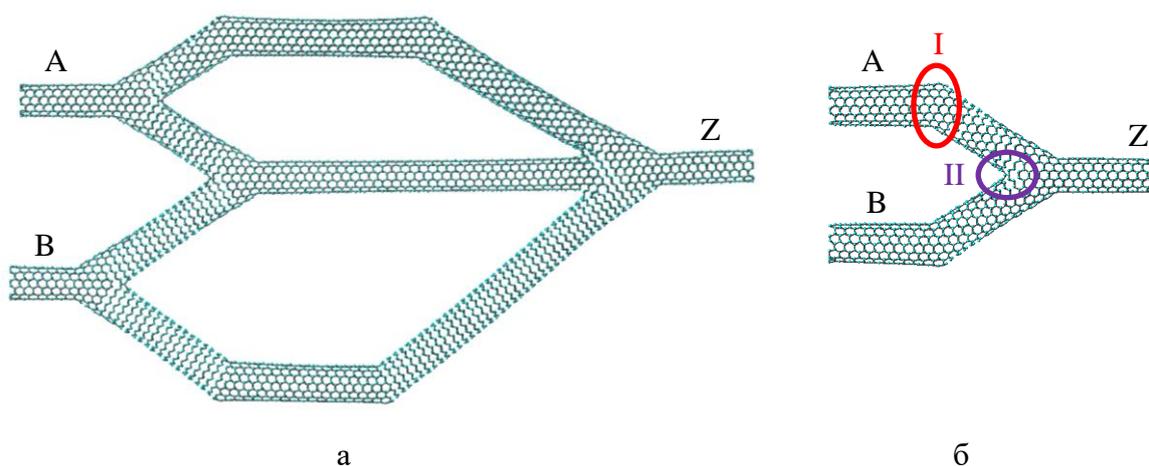


Рис. 5.22. Плазмонные логические элементы на основе углеродных нанотрубок: а – «НЕ», б – «ИЛИ»; A и B – входные порты, Z – выходной порт, области I и II показывают участки изгиба и разветвления УНТ.

Моделирование и оптимизация пространственной конфигурации логических элементов на основе УНТ выполнено методом молекулярной динамики. Все УНТ в плазмонных логических элементах обладают металлическими свойствами: прямые участки нанотрубок с конфигурацией атомов углерода «arm-chair» имеют индексы хиральности (6;6), наклонные участки – «zigzag» (12;0). Диаметр нанотрубок [137]

определяется через индексы хиральности $(n; m)$ как $2r_0 = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$, где $d_0 = 0.142$ нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости, то есть диаметр нанотрубок в логических элементах ≈ 0.81 нм (рис. 5.22).

В рамках моделирования для изгиба и разветвления плеч логических элементов применялась сшивка нанотрубок двух типов «arm-chair» и «zigzag». Это позволяет добиться минимального искажения гексагональной структуры при углах изгиба 150 град и углах разветвления 30 и 60 град. Для согласования в местах наибольшего сгиба применяются «пятиугольники» для внешних углов и «семи» и «восьмиугольники» для внутренних углов (рис. 5.23).

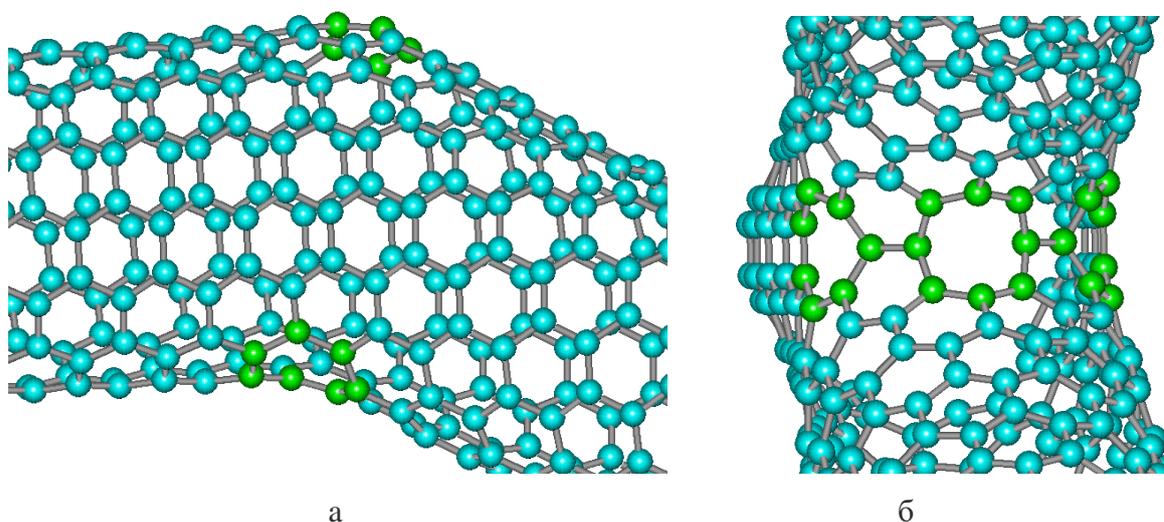


Рис. 5.23. Согласование структуры УНТ в местах: (а) изгиба 150 град, область I на рис. 5.22; (б) разветвления 60 град, область II на рис. 5.22.

Рассмотрим подробнее работу наноинтерферометров в логическом элементе «НЕ» (рис. 5.22а). Полагаем, что плазмонный импульс на входе в порт A или в порт B логического элемента имеет гауссову огибающую $A(t) = a_0 \exp(-t^2 T_0^{-2}) \exp(-i\omega_0 t)$, где ω_0 – несущая частота, T_0 - длительность импульса, $a_0 = \text{const}$.

Во входной порт B логического элемента «НЕ» плазмонного наноинтерферометра (рис. 5.22а) подается синхроимпульс на несущей оптической частоте ω . Сигнал на входе в наноинтерферометр B делится по 50% и распространяется далее в его плечах. При суперпозиции двух сигналов, прошедших одинаковые по длине плечи наноинтерферометра B , имеет место конструктивная интерференция и на выходе Z появляется логическая единица.

Длина плеч наноинтерферометра A также одинаковая, то есть имеет место конструктивная интерференция сигналов на его выходе при подаче во входной порт A сигнала – логической единицы. Длина плеч наноинтерферометров A и B разная, то есть при суперпозиции сигналов, прошедших наноинтерферометры A и B , интерференция сигналов в выходном порту Z зависит от разности фаз на выходах наноинтерферометров $A_B = A_A \cos(\omega t - \phi_A) + A_B \cos(\omega t - \phi_B)$.

Представим суммарный сигнал на выходе элемента «НЕ» в форме

$$A_{AB} = A_0 \cos(\omega t - \phi), \quad (5.3)$$

где $A_0 = [A_A^2 + A_B^2 + 2A_A A_B \cos(\phi_A - \phi_B)]^{1/2}$, $\phi = \arctan \left[\frac{A_A \sin(\phi_A) + A_B \sin(\phi_B)}{A_A \cos(\phi_A) + A_B \cos(\phi_B)} \right]$.

При разности фаз сигнала и синхроимпульса, прошедших наноинтерферометры A и B , равной

$$\phi_A - \phi_B = \beta_0 (L_A - L_B) + \arctan(\bar{L}_A) - \arctan(\bar{L}_B) = (2j + 1)\pi, \quad (5.4)$$

где $j = 0, 1, 2, \dots$, имеет место деструктивная интерференция импульсного сигнала и синхроимпульса на выходе логического элемента «НЕ». Сигнал в порту Z отсутствует, на выходе элемента возникает логический ноль при разности длин плеч наноинтерферометров A и B , равной $L_A - L_B \approx (2j + 1)\lambda/2$. Для работы логического элемента «НЕ» соотношение амплитуд сигнала и синхроимпульса, а также сдвиг фаз между ними должны обеспечивать выполнение условия видности их интерференции

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \geq \frac{1}{3}, \text{ где } I = A_0^2.$$

Иной вариант использования логической схемы на рис. 5.22а основан на взаимодействии двух независимых логических сигналов, подаваемых на порты A и B . Таблица истинности такого логического элемента показана в (табл. 5.1).

Видно, что при работе логического элемента в качестве инвертора «НЕ», когда на вход B подаётся синхроимпульс «1», на выходе Z получается инверсия сигнала, поданного на входе A (последние две строки в табл. 5.1).

Если рассматривать логический элемент с точки зрения двух независимых сигналов A и B , то он будет аналогичен логической схеме, представленной на рис. 5.24.

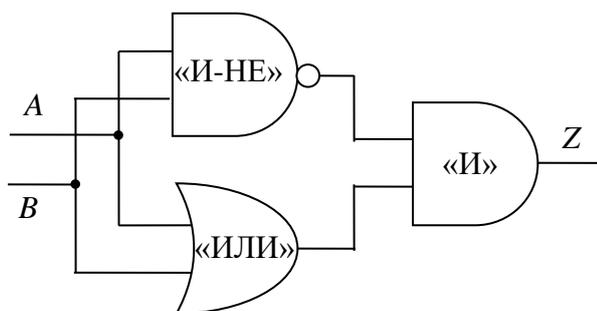


Рис. 5.24. Логическая схема, эквивалентная логическому плазмонному элементу на рис. 5.22а.

Таблица 5.1. Таблица истинности логического элемента на рис. 5.22а.

A	B	Z
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	0

Данная логическая схема представляет собой два параллельно соединённых логических элемента «ИЛИ» и «И-НЕ», выходы которых подключены к входам логического элемента «И». Таблица истинности такой логической схемы аналогична Табл. 5.1. С точки зрения Булевой логики можно записать:

$$Z = (\overline{A \cdot B}) \cdot (A + B) = (\overline{A} + \overline{B}) \cdot (A + B) = A \cdot \overline{B} + B \cdot \overline{A}. \quad (5.5)$$

То есть, логический плазмонный элемент на рис. 5.22а, состоящий из двух интерферометров Маха–Цендера, будет на выходе давать логическую «1» только если логические сигналы на его входах разные, и логический «0» – когда одинаковые.

Краткие выводы.

В настоящей главе экспериментально и аналитически показана возможность создания мультрезонансных плазмонных структур на поверхностных плазмон-поляритонных модах. В частности, разработана и изготовлена структура, позволяющая

совместить на одном устройстве плазмонные моды Кретчманна и Отто, выполнена оптимизация её структурных параметров для оптимизации возбуждения различных мод.

Показано, что эффективность детектирования поверхностного плазмонного резонанса можно увеличить более чем в 4 раза по сравнению с классическим интенсивностным методом за счёт определения фазового сдвига p - и s -компонент в окрестности резонанса.

Обнаружено и исследовано усиление на порядок магнитооптического эффекта Фарадея в эпитаксиальных плёнках феррит-граната за счёт возбуждения поверхностного плазмон-поляритонного резонанса в плазмонном слое (плёнке золота), нанесённом поверх магнитооптической плёнки.

Выполнены исследования влияния окружающей среды на одно- и двухмодовые плазмонные структуры (модель плазмонного сенсора), а также влияние внешнего диэлектрического слоя на указанные структуры (модель плазмонного биосенсора). Показана принципиальная возможность использования двухмодовой плазмонной структуры в качестве дифференциального плазмонного сенсора (биосенсора) за счёт сравнения спектрального положения двух резонансных пиков: «сенсорного» по Кретчманну и «опорного» по Отто.

В модели биосенсора показано, что использование внешнего диэлектрического слоя (лиганда) толщиной свыше 200 нм является избыточным, поскольку не приводит к изменению спектрального положения поверхностного плазмонного резонанса. Аналитически показано, что скорость срабатывания плазмонного биосенсора зависит от толщины внешнего диэлектрического слоя (лиганда), при этом максимальную скорость срабатывания имеет плазмонный сенсор с толщиной слоя лиганда около 40 нм. Также показано, что скорость срабатывания плазмонного сенсора можно увеличить более чем в 3 раза, изменив угол падения возбуждающего луча на небольшую величину (0.3–0.6 град) относительно угла резонанса.

Рассмотрена возможность создания логических плазмонных элементов на основе углеродных нанотрубок с металлическим типом проводимости. Построены модели логических элементов «ИЛИ» на основе простого Y-разветвителя и сложной схемы на основе двух наноинтерферометров Маха–Цендера, способной выполнять функции инвертора «НЕ» или логической схемы $Z = A \cdot \bar{B} + B \cdot \bar{A}$.

Результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в следующих работах: [A1], [A5], [A9], [A10], [A15], [A28], [A36], [A42], [A46], [A50], [A52], [A54].

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ТАММОВСКИМИ ПЛАЗМОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

6.1 Особенности Таммовского плазмонного резонанса

Как было показано в разделе 1.4, структуры для возбуждения Таммовских плазмонных мод представляют собой фотонный кристалл (зеркало Брэгга) с нанесённым на него буферным согласующим слоем прозрачного диэлектрика, поверх которого нанесён плазмонный слой (как правило, золота). Синтез таких многослойных структур осуществляется методами вакуумного напыления. В качестве материалов для функциональных слоёв Брэгговского зеркала, выступают прозрачные диэлектрики (как правило, оксиды) с существенной разницей показателей преломления. В настоящей работе применялись оксид кремния SiO_2 с показателем преломления $n_{\text{SiO}_2} = 1.457$ и оксид титана TiO_2 с показателем преломления $n_{\text{SiO}_2} = 2.307$ (на длине волны $\lambda = 650$ нм).

На рис. 6.1 показан РЭМ-снимок поперечной структуры четырёх-парного зеркала Брэгга на кварцевой подложке $\text{SiO}_2/[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]^4$ («светлые» слои соответствуют TiO_2 , «тёмные» слои – SiO_2 , нижний функциональный слой SiO_2 сливается с подложкой из плавленого кварца SiO_2).

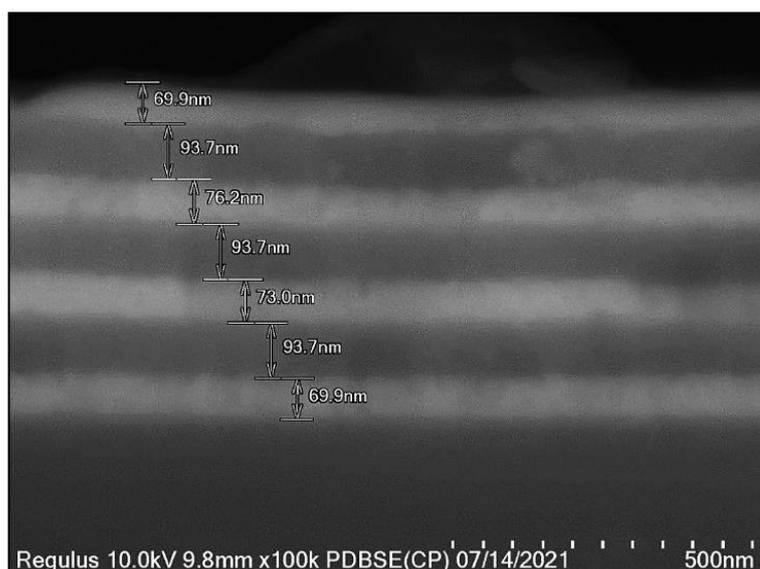


Рис. 6.1. РЭМ-снимок поперечного скола четырёх-парного зеркала Брэгга на плавленом кварце $\text{SiO}_2/[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]^4$.

Данные о толщине слоёв, приведенные на рис. 6.1, получены с помощью компьютерной обработки РЭМ-снимка как результат нахождения длин соответствующих отрезков в указанном масштабе. Данная многослойная структура была получена методом ионного распыления 76 мм мишеней из исходных оксидов с помощью ВЧ-магнетронов (13.6 МГц) с кольцевой зоной эрозии.

На рис. 6.2 показаны спектры пропускания четырёх- и семи-парного зеркал Брэгга на подложке гадолиний-галлиевого граната (GGG). Видно, что в спектральной области приблизительно 570 – 810 нм наблюдается чётко выраженная фотонная запрещённая зона (ФЗЗ, PBG) с минимумом пропускания («дно» ФЗЗ) на длине волны 655 нм, середина ФЗЗ соответствует длине волны 690–700 нм.

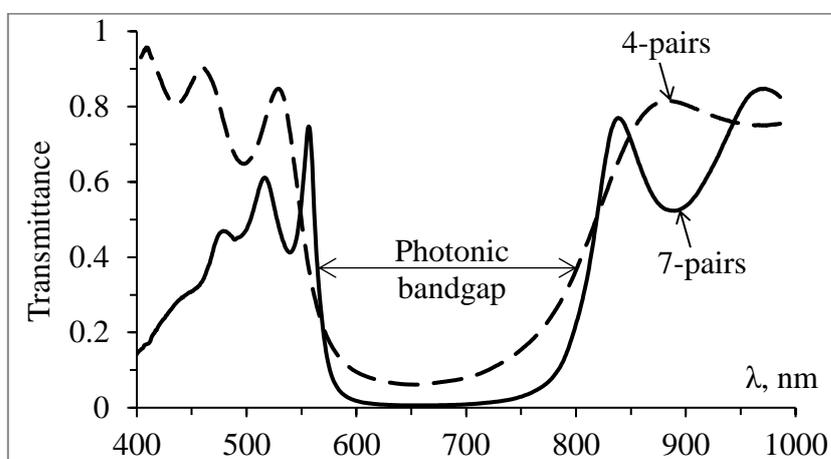


Рис. 6.2. Спектры пропускания четырёх- и семи-парного зеркал Брэгга $[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]^n$.

При прохождении света через фотонный кристалл в результате многократных отражений от оптических границ раздела слоёв формируется стоячая световая волна с фиксированными координатами узлов и пучностей. Если на поверхность такого многослойного зеркала нанести слой плазмонного металла, то появляется возможность для возбуждения Таммовских плазмонных состояний. Данное состояние (Таммовский плазмон-поляритонный резонанс или Таммовская мода) проявляется в виде узкого пика пропускания внутри ФЗЗ.

Однако, если нанести плазмонное покрытие непосредственно на зеркало, то Таммовский плазмонный резонанс будет возбуждаться на краю ФЗЗ. На рис. 6.3 показаны спектры пропускания магнитофотонного кристалла (МФК) с плазмонным слоем Au и с общей структурой $\text{GGG}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M3}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{Au}$, где GGG – подложка из монокристалла гадолиний-галлиевого граната, $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4$ – 4-парные

зеркала Брэгга с толщинами слоёв $h_{\text{SiO}_2} = 117$ нм и $h_{\text{TiO}_2} = 79$ нм, М1 – гранат $\text{Bi}_{1.0}\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ ($h_{\text{M1}} = 66$ нм), М3 – $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($h_{\text{M3}} = 117$ нм), Au – плазмонный слой (толщина указана в легенде к рис. 6.3).

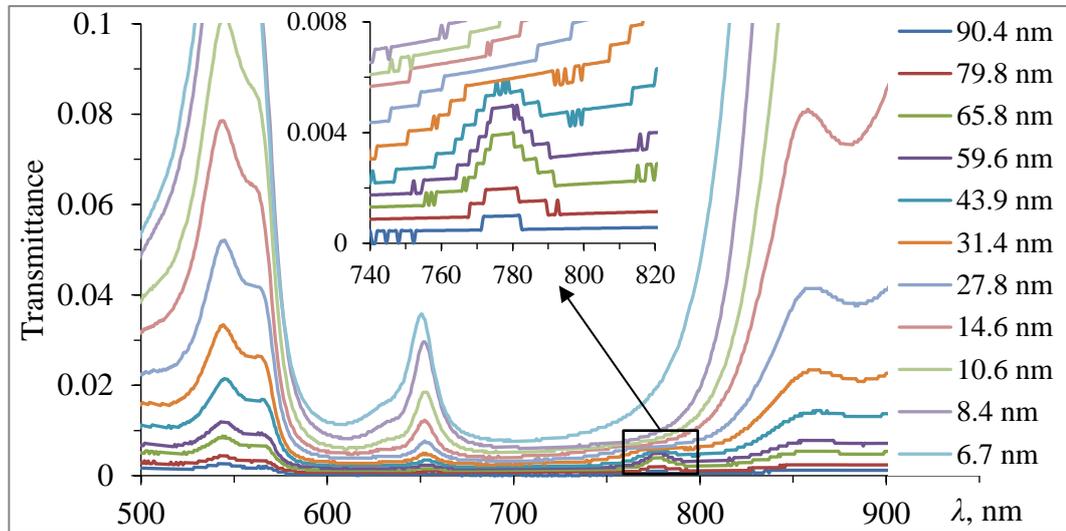


Рис. 6.3. Спектры пропускания магнитофотонного кристалла с нанесённым плазмонным слоем Au (толщина указана в легенде)

Видно, что помимо основного резонанса Фабри-Перо на длине волны 653–655 нм на краю ФЗЗ присутствует мода Таммовских плазмон-поляритонов ($\lambda_{\text{res}} = 776$ нм).

Для управляемого смещения Таммовского резонанса в пределах ФЗЗ необходимо между Брэгговским зеркалом и плазмонным слоем разместить слой прозрачного диэлектрика с показателем преломления, отличным от внешнего слоя зеркала, и с оптической толщиной, равной половине требуемой резонансной длины волны. На рис. 6.4 показаны спектры оптического пропускания магнитофотонного «полу»-кристалла $\text{GGG}/[\text{TiO}_2/\text{SiO}_2]^7/\text{M1}/\text{M3}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ ($h_{\text{TiO}_2} = 73$ нм, $h_{\text{SiO}_2} = 115$ нм, $h_{\text{M1}} = 55$ нм, $h_{\text{M3}} = 178$ нм, $h_{\text{SiO}_2(\text{buff})} = 80$ нм, h_{Au} – указана в легенде).

Видно, что до нанесения плазмонного слоя (рис. 6.4а) спектр пропускания содержит ФЗЗ с «гладким» дном, а после нанесения слоя Au (рис. 6.4б) внутри ФЗЗ появляется локальный пик пропускания на длине волны 665–668 нм, обусловленный возбуждением Таммовского плазмонного резонанса (ТПР). Следует отметить, что максимальная величина резонансного пропускания ТПР, т.е. максимальная эффективность возбуждения Таммовской моды, наблюдается при толщине плазмонного слоя 28 нм.

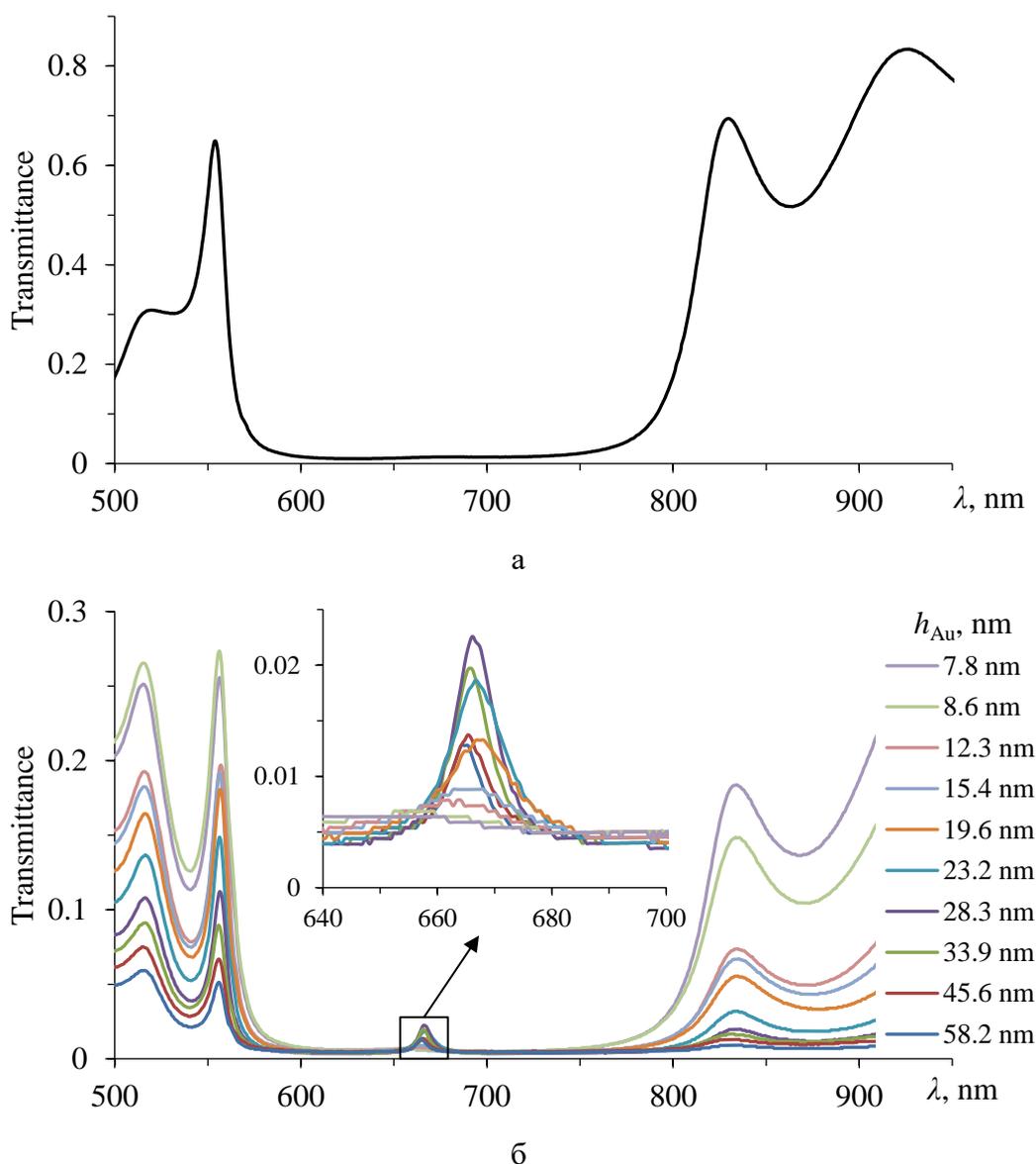


Рис. 6.4. Спектры пропускания магнитофотонного «полу»-кристалла с нанесённым буферным (а) и плазмонным слоем Au (б), толщина указана в легенде.

Таким образом, изменяя условия формирования стоячей волны за счёт варьирования толщины функциональных слоёв МФК и буферного слоя можно изменять спектральное положение Таммовской моды. Принципиальную практическую значимость в данном случае играет методика синтеза покрытий с градиентом эффективной толщины (см. раздел 2.2). На рис. 6.5 показаны различные схемы градиентных Таммовских плазмонных структур. В частности, на рис. 6.5а,б показаны структуры «полу»-МФК с градиентным буферным слоем, причём структура на рис. 6.5б получается из структуры на рис. 6.5а посредством термической грануляции плазмонного слоя Au.

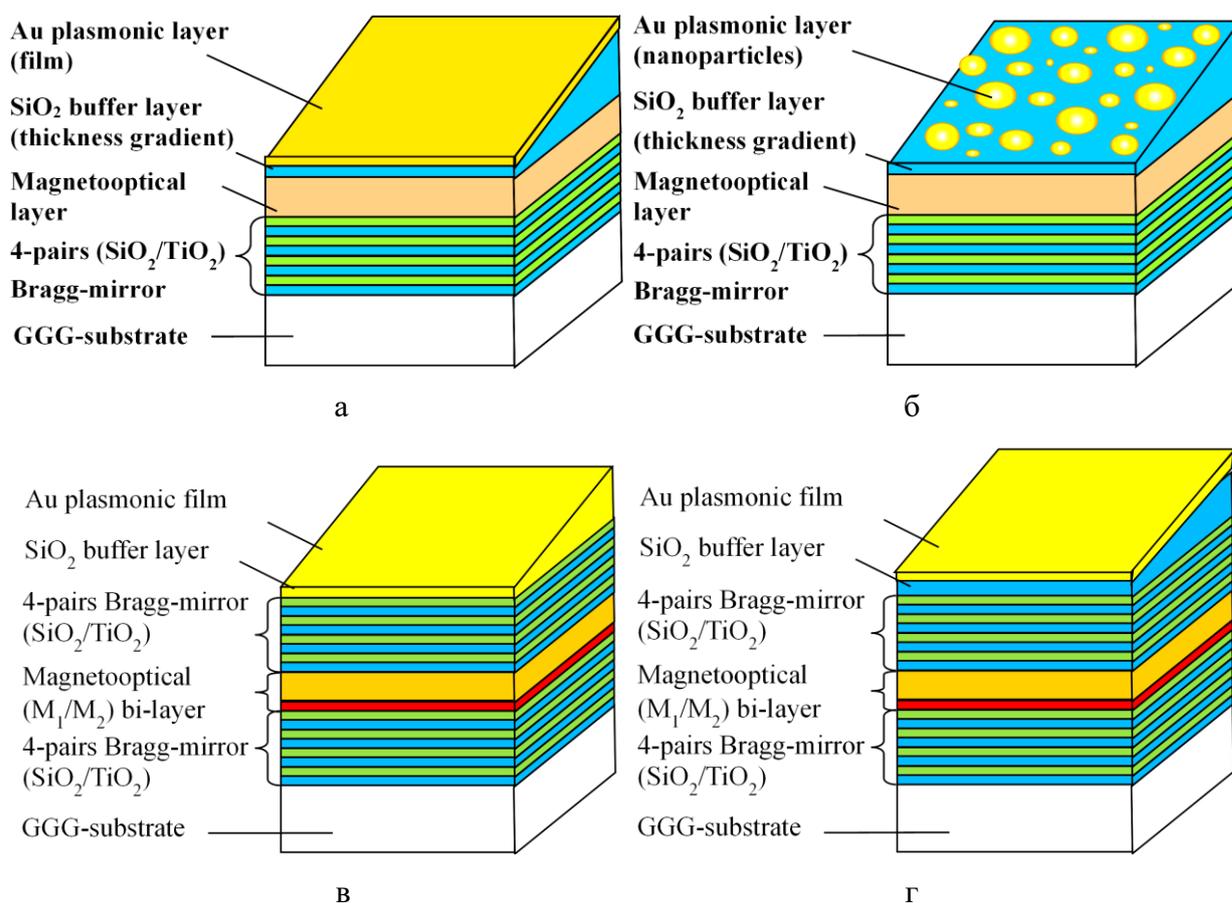


Рис. 6.5. Различные модели градиентных Таммовских плазмонных структур.

Структуры на рис. 6.5в,г представляют собой МФК, состоящие из магнитооптических слоёв, заключённых между двумя зеркалами Брэгга, с градиентным слоем Au (рис. 6.5в) и градиентным буферным слоем SiO_2 (рис. 6.5г).

Таммовская плазмонная структура на рис. 6.6а представляет собой полностью градиентный МФК. Здесь все функциональные слои выполнены с градиентом эффективной толщины вдоль одного заданного направления. Параметры напыления подбирались таким образом, чтоб в тонкой части градиента толщины слоёв были равны 60 нм для TiO_2 и 92 нм для SiO_2 , а в толстой части – 76 нм и 120 нм, соответственно, что соответствует примерно четверти длины волны падающего света 550 и 700 нм (середины фотонной запрещённой зоны). Распределение толщины слоёв вдоль градиента показано на рис. 6.6б. На рис. 6.6в представлен РЭМ-снимок сечения «нижнего» четырёхпарного зеркала Брэгга $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4$ в «тонкой» части. Магнитооптические слои катион-замещённых феррит-гранатов: М1 состава $\text{Bi}_{1.0}\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ и М3 состава $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ получены методом ионно-реактивного распыления исходных мишеней в кислород-аргонной среде. В «тонкой» части градиента толщины составляли 55 нм для

слоя М1 и 140 нм для слоя М3, а в «толстой» части – 71 нм и 177 нм, соответственно. Буферный и плазмонный слои, наоборот, выполнены в виде сплошного однородного покрытия, толщиной 125 нм и 20 нм, соответственно.

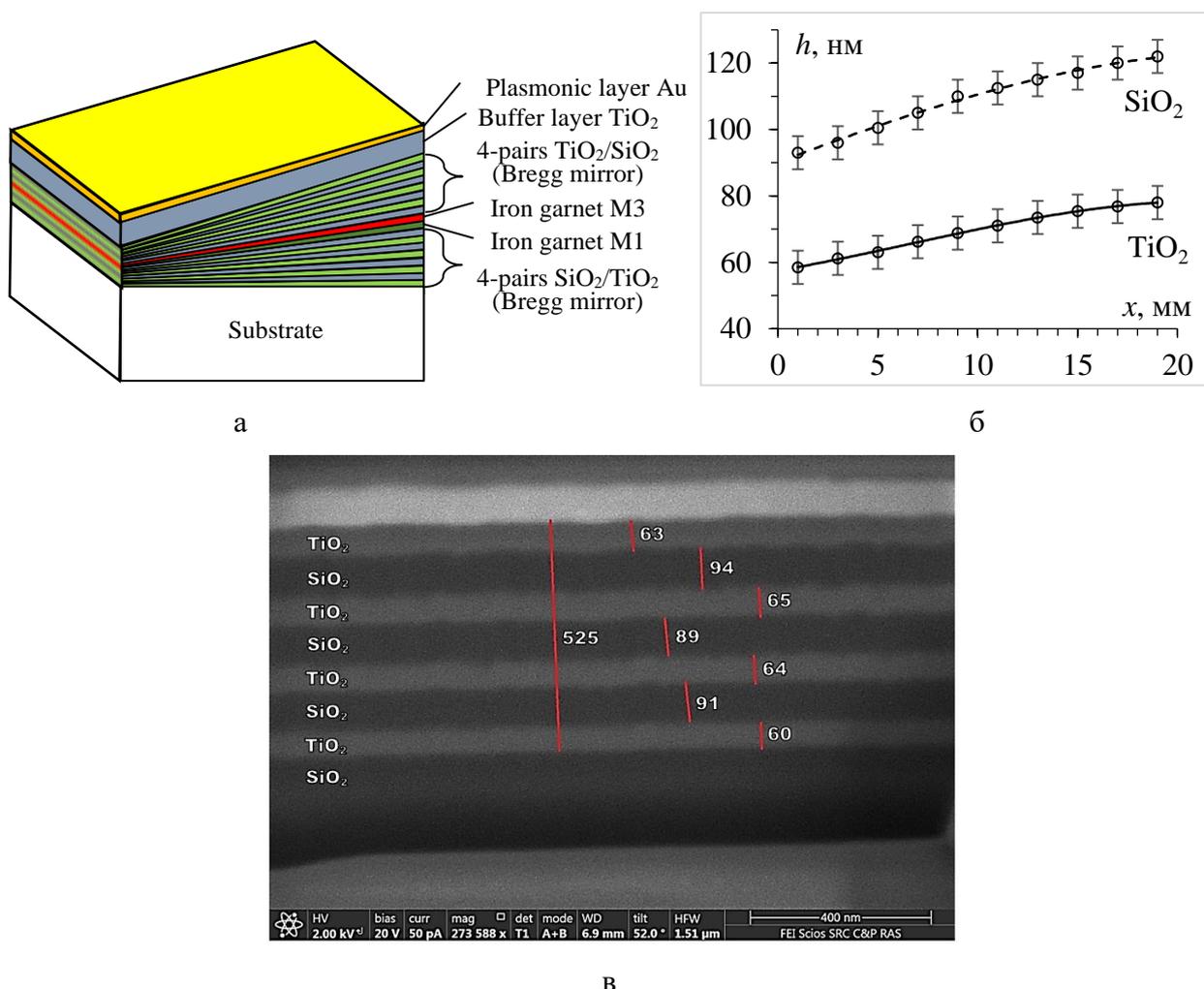


Рис. 6.6. Структура пространственно-неоднородного МФК с градиентными функциональными слоями: а – общая схема, б – распределение толщины функциональных слоёв вдоль градиента, в – РЭМ-снимок сечения нижнего зеркала Брэгга в «тонкой» части.

Для подобных градиентных структур удаётся добиться возбуждения как резонансных мод одного типа, но разного порядка, так и мод различных типов, которые могут взаимодействовать между собой и гибридизироваться, порождая новые эффекты.

6.2 Многорезонансные структуры с Таммовскими плазмонами

Многорезонансные Таммовские структуры представляют собой различные сложные многослойные системы, включающие оптические, магнитооптические и

плазмонные компоненты. В структурах подобного типа могут возбуждаться разные по природе резонансные моды, а также моды одного типа различного порядка. Наиболее часто в магнитофотонных кристаллах с плазмонным покрытием совмещаются оптические моды Фабри-Перо, локализованные между зеркал Брэгга на магнитооптических слоях и Таммовские плазмон-поляритонные моды, локализованные на интерфейсе плазмонного металлического слоя и диэлектрика.

На рис. 6.7 показаны спектры пропускания такой мультимодовой структуры в виде МФК с градиентным буферным слоем и однородным слоем Au (см. рис. 6.5г). Общая схема такой структуры $GGG/(TiO_2/SiO_2)^4/M1/M3/(SiO_2/TiO_2)^4/SiO_2(grad)/Au$, где $(TiO_2/SiO_2)^4$ – 4-парное зеркало Брэгга с толщиной функциональных слоёв $h_{TiO_2} = 73$ нм и $h_{SiO_2} = 115$ нм, M1 и M3 – магнитооптические слои $Bi_{1.0}Lu_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O_{12}$ ($h_{M1} = 66$ нм) и $Bi_{2.8}Y_{0.2}Fe_5O_{12}$ ($h_{M3} = 166$ нм), соответственно. Буферный слой SiO_2 выполнен с градиентом толщины вдоль образца от 125 до 230 нм (толщина $h_{SiO_2(buff)}$ указана в легенде к рис. 6.7). Толщина плазмонного слоя $h_{Au} = 40$ нм.

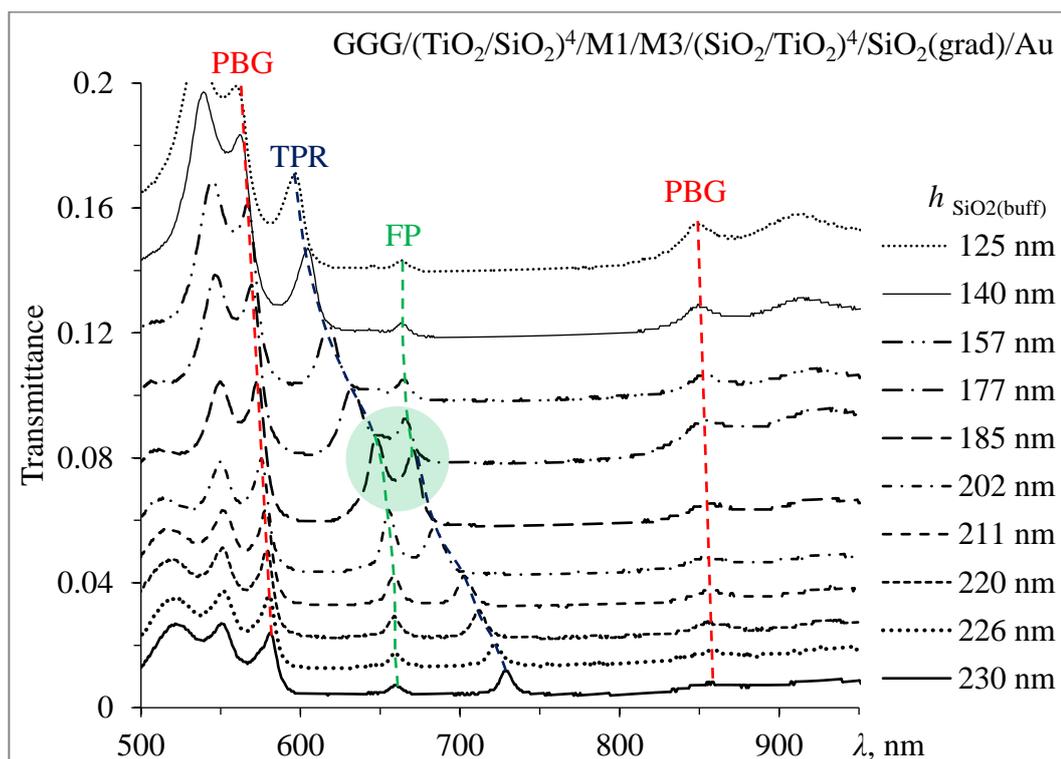


Рис. 6.7. Спектры пропускания мультимодовой структуры в виде МФК с градиентным буферным слоем и однородным слоем Au (толщина буфера указана в легенде).

Видно, что на спектрах оптического пропускания внутри ФЗЗ наблюдаются два разрешённых состояния. Первое разрешённое состояние соответствует резонансной моде

Фабри-Перо (ФП, FP) и наблюдается в виде пика пропускания на длине волны 660 ± 3 нм. Второе разрешённое состояние соответствует моде Таммовского плазмонного резонанса (ТПР, TPR). За счёт наличия градиента толщины буферного слоя SiO_2 Таммовская мода в зависимости от участка градиента меняет своё спектральное положение и «перемещается» в пределах ФЗЗ в диапазоне от 600 до 730 нм.

При толщине буферного слоя 185 ± 15 нм происходит спектральное сближение Таммовской моды и моды Фабри-Перо, приводящее к их гибридизации. Это проявляется в аномальном усилении пропускания, которое не может быть описано аддитивным сложением двух резонансных пиков. Также следует отметить, что резонансные пики мод ФП и ТПР спектрально не совмещаются, а как бы «расталкиваются» и при толщине буфера 185 нм Таммовский резонанс переходит в резонанс Фабри-Перо, а Фабри-Перо – переходит в Таммовский. Это свидетельствует о том, что в области гибридизации магнитоплазмонная структура представляет собой именно связанную колебательную систему с двумя собственными модами, а не систему из двух независимых колебательных подсистем. Математический анализ [A13] также показывает, что в случае гибридизации мод энергия поля распространяется одновременно и на осцилляции Фабри-Перо, и на осцилляции Таммовских плазмонов в области обоих резонансных пиков, т.е. оба резонансных пика относятся не каждый к своей подсистеме, а соответствуют собственным модам связанных колебаний всей магнитоплазмонной системы в целом.

Иной подход может быть реализован, если функциональные слои МФК выполнить с градиентом толщины (пространственно-неоднородный МФК), а буферный и плазмонный слои сделать однородными по толщине как в структуре, описанной на рис. 6.6. Спектр пропускания 4-парного зеркала Брэгга $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4$ на различных участках градиента толщины функциональных слоёв показаны на рис. 6.8, соответствующие толщины слоёв $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ указаны в легенде. Для наглядности восприятия спектры смещены относительно друг друга по вертикали на 0.1 (нижний спектр без изменений). Видно, что с уменьшением толщины функциональных слоёв фотонная запрещённая зона (ФЗЗ) сдвигается по спектру в область меньших длин волн примерно на 130 нм относительно «толстой» части градиента, края ФЗЗ обозначены пунктирными линиями.

На рис. 6.9 представлены спектры пропускания пространственно-неоднородного МФК, состоящего из двух зеркал Брэгга с магнитооптическими слоями $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$ (здесь спектры также смещены относительно друг друга по вертикали на 0.1, нижний спектр без изменений).

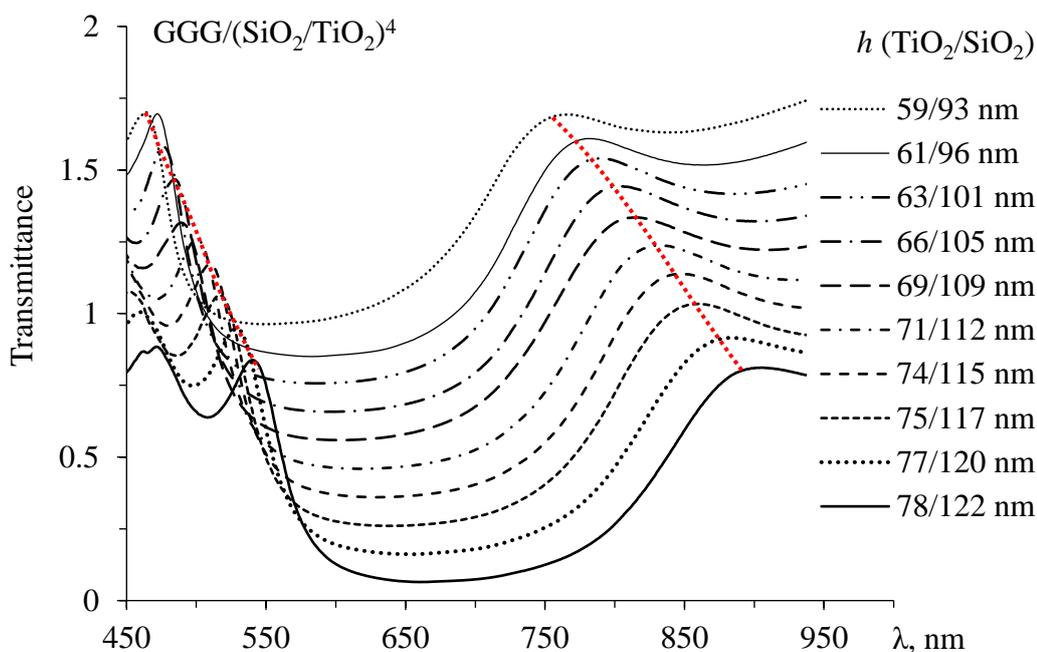


Рис. 6.8. Спектры оптического пропускания пространственно-неоднородного 4-парного зеркала Брэгга GGG/(SiO₂/TiO₂)⁴ на различных участках градиента (толщины слоёв TiO₂/SiO₂ на участке исследования указаны в легенде, сдвиг спектров + 0.1).

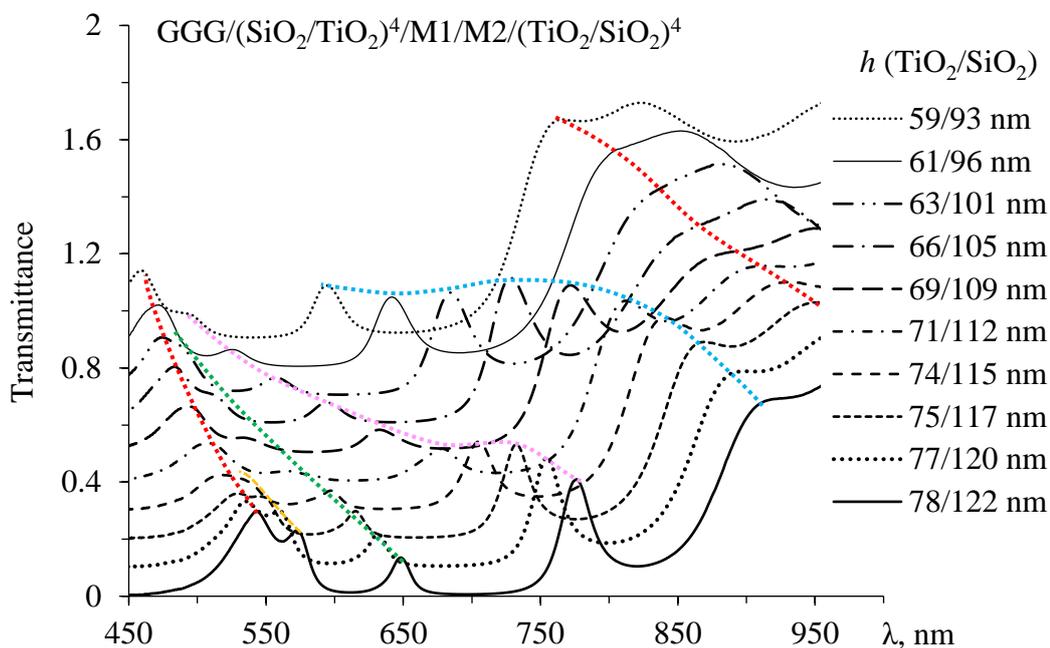


Рис. 6.9. Спектры оптического пропускания пространственно-неоднородного МФК из двух зеркал Брэгга с магнитооптическими слоями GGG/(SiO₂/TiO₂)⁴/M1/M2/(TiO₂/SiO₂)⁴ на различных участках градиента (толщины слоёв TiO₂/SiO₂ на участке исследования указаны в легенде, сдвиг спектров + 0.1).

Левый край ФЗЗ здесь ниже, чем правый, что обусловлено особенностями оптического поглощения в магнитооптических слоях феррит-гранатов М1 и М2. Видно, что внутри ФЗЗ образовались разрешённые оптические состояния (пики пропускания), связанные с модами разного порядка резонанса Фабри-Перо (ФП) на магнитооптическом дефекте М1/М2 в идеальной фотонно-кристаллической периодической структуре. Данные моды на различных участках градиента смещаются относительно ФЗЗ (для наглядности помечены пунктирными линиями).

После нанесения на МФК буферного слоя TiO_2 и плазмонного слоя Au в спектрах пропускания внутри ФЗЗ появляется дополнительное разрешённое состояние, обусловленное возникновением моды Таммовского плазмонного резонанса (поверхностный дефект идеальной фотонно-кристаллической структуры). На рис. 6.10 данное состояние наблюдается в виде пика пропускания на длине волны 620–650 нм (для наглядности отмечено прямой). Следует отметить, что на участках спектрального совмещения мод резонанса Фабри-Перо и Таммовского плазмонного резонанса наблюдается их гибридизация, которая также проявляется в аномальном усилении пика пропускания. Данное усиление нельзя описать только аддитивным наложением резонансных пиков (на отдельных участках оптическое пропускание гибридизированных мод больше, чем на границах ФЗЗ). На рис. 6.10 видно три участка гибридизации мод Фабри-Перо разного порядка и Таммовской моды, которые отмечены как закрашенные области.

Спектральное положение различных резонансных мод при смещении точки исследования вдоль градиента пространственно-неоднородного МФК показано на рис. 6.11. Участки спектрального перекрытия и гибридизации различных мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов также обозначены как закрашенные области.

Здесь также следует отметить, что резонансные пики различных мод ФП и ТПР спектрально не совмещаются, а как бы «расталкиваются». В данной пространственно-неоднородной структуре резонанс Фабри-Перо переходит в Таммовский резонанс, а Таммовский – переходит в Фабри-Перо. Данный факт снова подтверждает, что исследованная мультрезонансная структура в области гибридизации представляет собой не набор независимых колебательных подсистем, а связанную систему осцилляторов с набором собственных резонансных мод.

Мультрезонансные структуры на основе МФК могут содержать плазмонные элементы в виде упорядоченных или самоорганизующихся наночастиц благородных металлов. В этом случае возможно дополнительное возбуждение моды локализованного плазмонного резонанса (ЛПР).

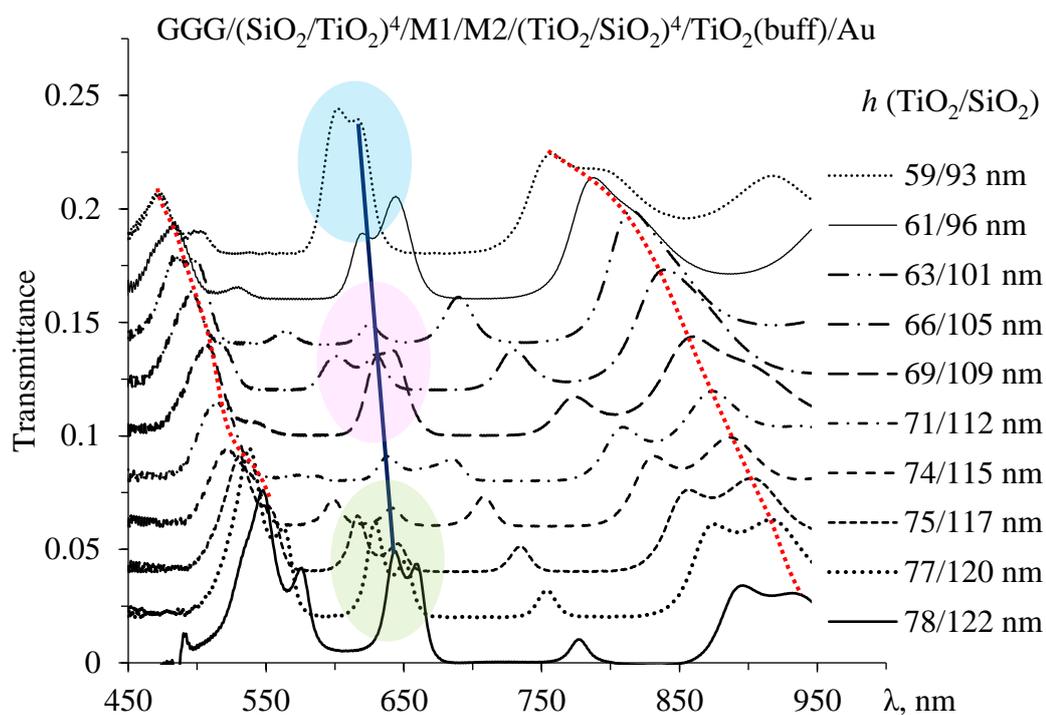


Рис. 6.10. Спектры оптического пропускания пространственно-неоднородного МФК с плазмонным покрытием $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ на различных участках градиента (толщины слоёв $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ на участке исследования указаны в легенде, сдвиг спектров + 0.02).

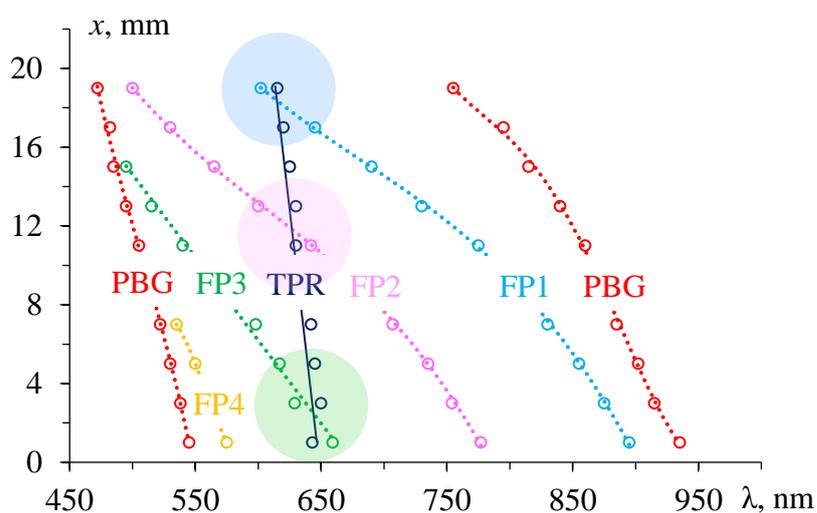


Рис. 6.11. Спектральное положение резонансных мод Фабри-Перо (FP) и Таммовских плазмонов (TPR) в различных участках пространственно-неоднородного МФК.

Рассмотрим мультрезонансную структуру на основе 4-парного Брэгговского зеркала с магнитооптическим слоем, поверх которой нанесён буферный слой с градиентом толщины и однородный плазмонный слой Au – GGG/(SiO₂/TiO₂)⁴/M1/SiO₂(buff)/Au (схема на рис. 6.5а). Толщины функциональных слоёв: $h_{\text{SiO}_2} = 94$ нм, $h_{\text{TiO}_2} = 70$ нм, $h_{\text{M1}} = 110$ нм, $h_{\text{SiO}_2(\text{buff})}$ варьируется от 50 до 300 нм при среднем градиенте $dh/dx = 25$ нм/мм, $h_{\text{Au}} = 3$ нм. Для наноструктурирования плазмонного слоя применялся термический отжиг на воздухе (резкое погружение в шахтную печь при температуре 680°C с последующей выдержкой 60 мин., затем резкое извлечение из печи и произвольное остывание).

Структура GGG/(SiO₂/TiO₂)⁴/M1/SiO₂(buff)/Au до грануляции представляет собой магнитоплазмонный кристалл со сплошным плазмонным слоем Au. Металлическая плёнка Au в данном случае выполняет сразу две функции. Во-первых, плазмонного элемента для возбуждения резонансных Таммовских плазмонных мод. Во-вторых, металлического зеркала, которое в паре с зеркалом Брэгга локализует излучение внутри магнитооптического слоя, что приводит к возбуждению микрорезонаторных оптических мод Фабри-Перо.

На рис. 6.12 приведены спектры пропускания для магнитоплазмонного кристалла со сплошным плазмонным слоем до наноструктурирования при различной толщине буферного слоя SiO₂. На спектрах пропускания отчётливо видны пики двух типов резонансных мод. В диапазоне 580–735 нм возбуждается микрорезонаторная мода Фабри-Перо, а в диапазоне 760–950 нм – Таммовская плазмонная мода. Обе моды смещаются примерно на 20–25% вдоль спектра в инфракрасную область при увеличении толщины буферного слоя SiO₂. В данном случае отсутствует спектральное совмещение различных мод.

После термической грануляции плазмонного слоя Au его структура представляет собой ансамбль самоорганизующихся наночастиц (рис. 6.13а). Как видно из рисунка самоорганизующиеся золотые наночастицы Au_(NP) имеют форму близкую к округлой. Размер наночастиц варьируется от 10 до 70 нм (редко до 100 нм), средний размер частиц 40–45 нм, среднеквадратичное отклонение 11 нм, распределение по размерам достаточно хорошо аппроксимируется Гауссианом.

На рис. 6.13б показан спектр пропускания образца свидетеля GGG/Au_(NP). Данный образец получен в едином цикле с основным магнитоплазмонным кристаллом и представляет собой наночастицы Au на подложке из гадолиний-галлиевого граната. Как видно из рис. 6.13а на длине волны $\lambda_{\text{res}} = 560$ нм наблюдается чётко выраженный спектральный провал, связанный с резонансным возбуждением локализованных плазмонных мод в самоорганизующихся наночастицах Au_(NP).

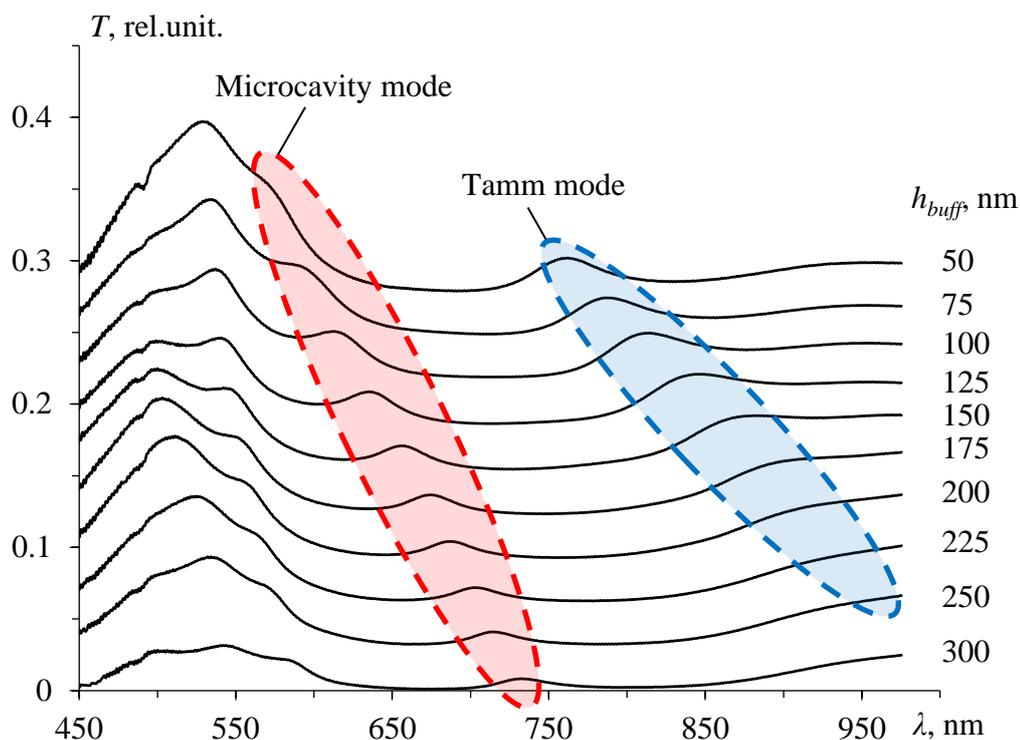


Рис. 6.12. Оптические свойства кристалла $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ со сплошным плазмонным слоем до наноструктурирования при разной толщине буферного слоя. Для наглядности все кривые смещены по оси ординат на +0.03.

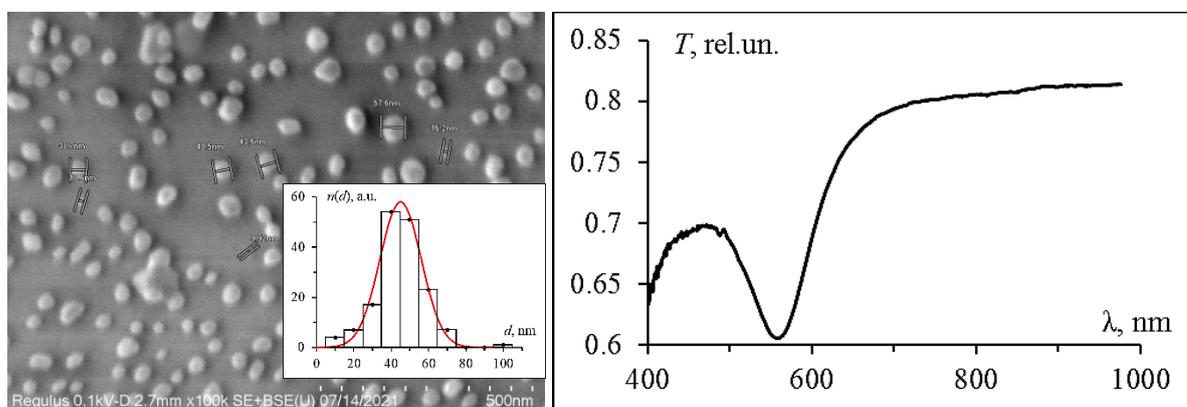


Рис. 6.13. Свойства плазмонной подсистемы магнитоплазмонного кристалла после грануляции: а) РЭМ-снимок морфологии поверхности наноструктурированного плазмонного слоя Au (на вставке – распределение наночастиц по размерам); б) спектр пропускания.

На рис. 6.14 приведены спектры пропускания для магнитоплазмонного кристалла с наноструктурированным плазмонным слоем (рис. 6.5б) при различной толщине

буферного слоя SiO_2 . Как видно из рис. 6.14 после наноструктурирования плазмонного слоя эффективность возбуждения резонансной Таммовской моды резко падает как по интенсивности, так и по добротности. При этом в области 520–530 нм возникает локальный минимум пропускания, связанный с возбуждением моды локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Незначительное спектральное смещение ЛПР по сравнению со свидетелем (рис. 6.13б) связано с изменением диэлектрического окружения плазмонных частиц. Следует отметить, что на спектрах пропускания моды ЛПР наблюдаются при всех значениях толщины буферного слоя, а изменение эффективности их возбуждения обусловлено условием формирования стоячей волны в периодической структуре образца.

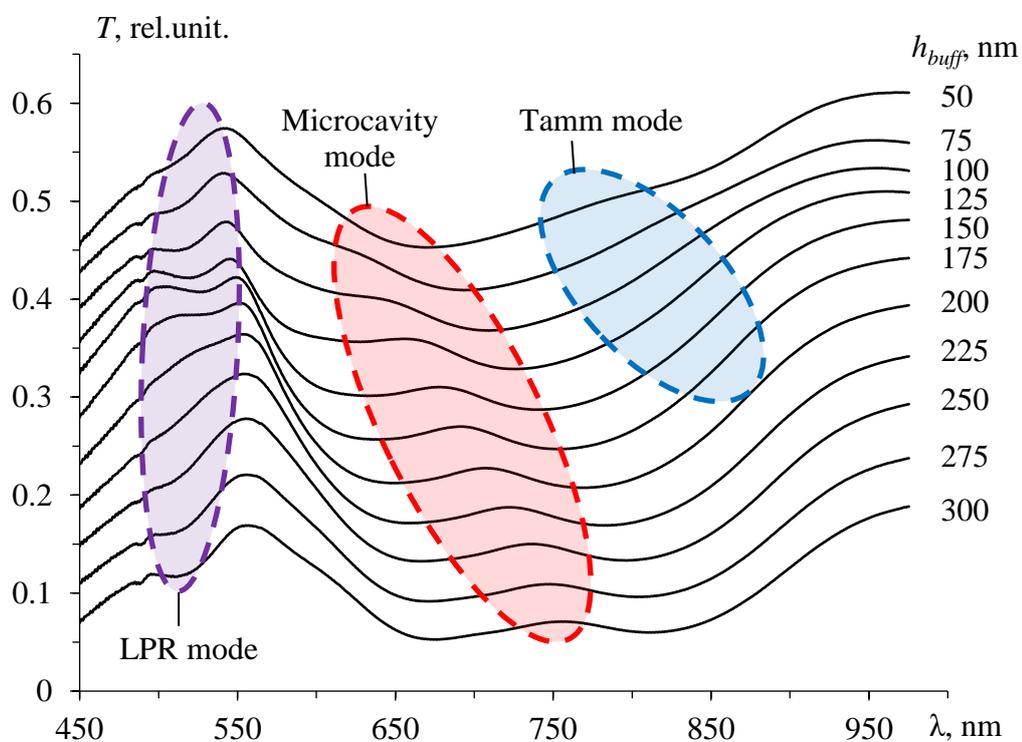


Рис. 6.14. Оптические свойства кристалла $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}_{\text{NP}}$ наноструктурированным плазмонным слоем при разной толщине буферного слоя. Для наглядности все кривые смещены по оси ординат на +0.04.

Микрорезонаторная мода также наблюдается после наноструктурирования плазмонного слоя, однако добротность резонанса существенно снижается. Это связано с уменьшением отражательной способности металлического зеркала (слоя Au), и увеличением диффузного рассеяния света.

6.3 Магнитоплазмонные эффекты на Таммовских плазмонах

Очевидно, что наличие в многослойных фотонно-кристаллических структурах магнитооптических функциональных слоёв в сочетании с Таммовскими плазмонными состояниями должно приводить к резонансному усилению магнитооптических эффектов, например, эффекта Фарадея.

В работах [139, 140, A23, A24] описаны результаты исследования усиления магнитооптических эффектов за счёт возбуждения резонансной моды Таммовских плазмон-поляритонов. В данном случае плазмонная подсистема также представляет собой сплошной металлический слой, который был нанесён на фотонный кристалл поверх согласующего буферного слоя из прозрачного диэлектрика, который в свою очередь определяет условие образования стоячей электромагнитной волны и, соответственно, спектральное положение резонансного пика.

Анализ влияния толщины плазмонного слоя h_{Au} в структуре GGG/[TiO₂/SiO₂]⁷/M1/M3/SiO₂(buff)/Au (см. рис. 6.4) на усиление магнитооптического эффекта Фарадея показано на рис. 6.15 (для удобства восприятия спектры сдвинуты относительно оси ординат).

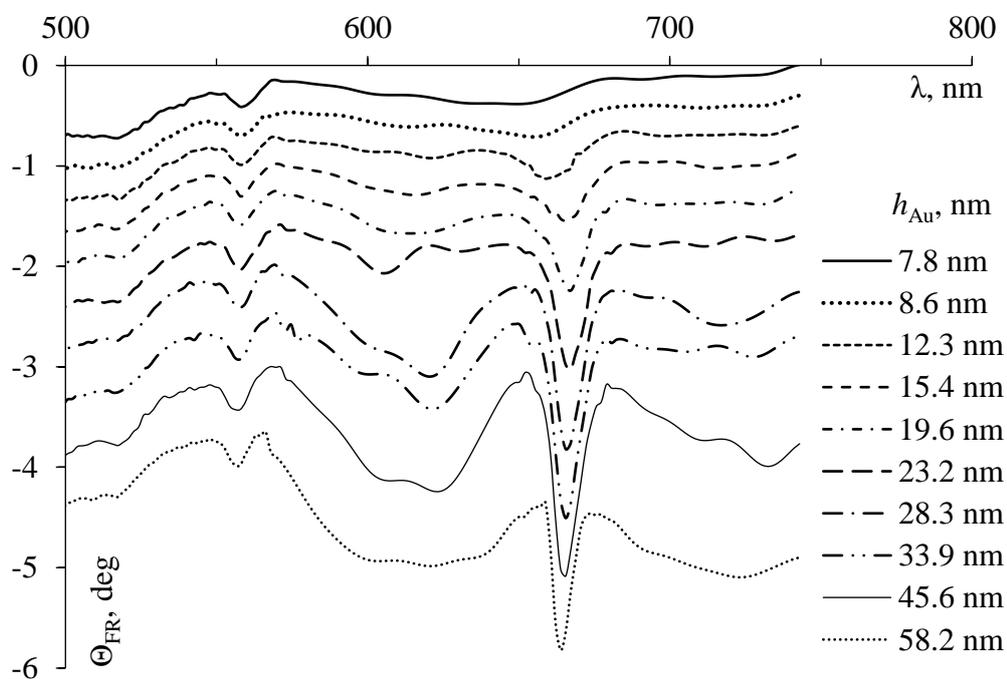


Рис. 6.15. Спектры эффекта Фарадея в структуре GGG/[TiO₂/SiO₂]⁷/M1/M3/SiO₂(buff)/Au при разном значении толщины h_{Au} (указана в легенде).

Видно, что на длине волны ТПР наблюдается резонансное усиление эффекта Фарадея. Максимум усиления наблюдается при толщине плазмонного слоя $h_{Au} = 45.6$ нм. Следует отметить, что максимальное усиление магнитооптического вращения не совпадает с максимальным оптическим пропусканием. Важной характеристикой подобных структур является магнитооптическая добротность, которая определяется как:

$$Q_{MO} = -2|\Theta_{FR}| / \ln(T) \quad (6.1)$$

На рис. 6.16 показано сравнение спектров пропускания и спектров Фарадеевского вращения в структуре $GGG/[TiO_2/SiO_2]^7/M1/M3/SiO_{2(buff)}/Au$ при разном значении h_{Au} .

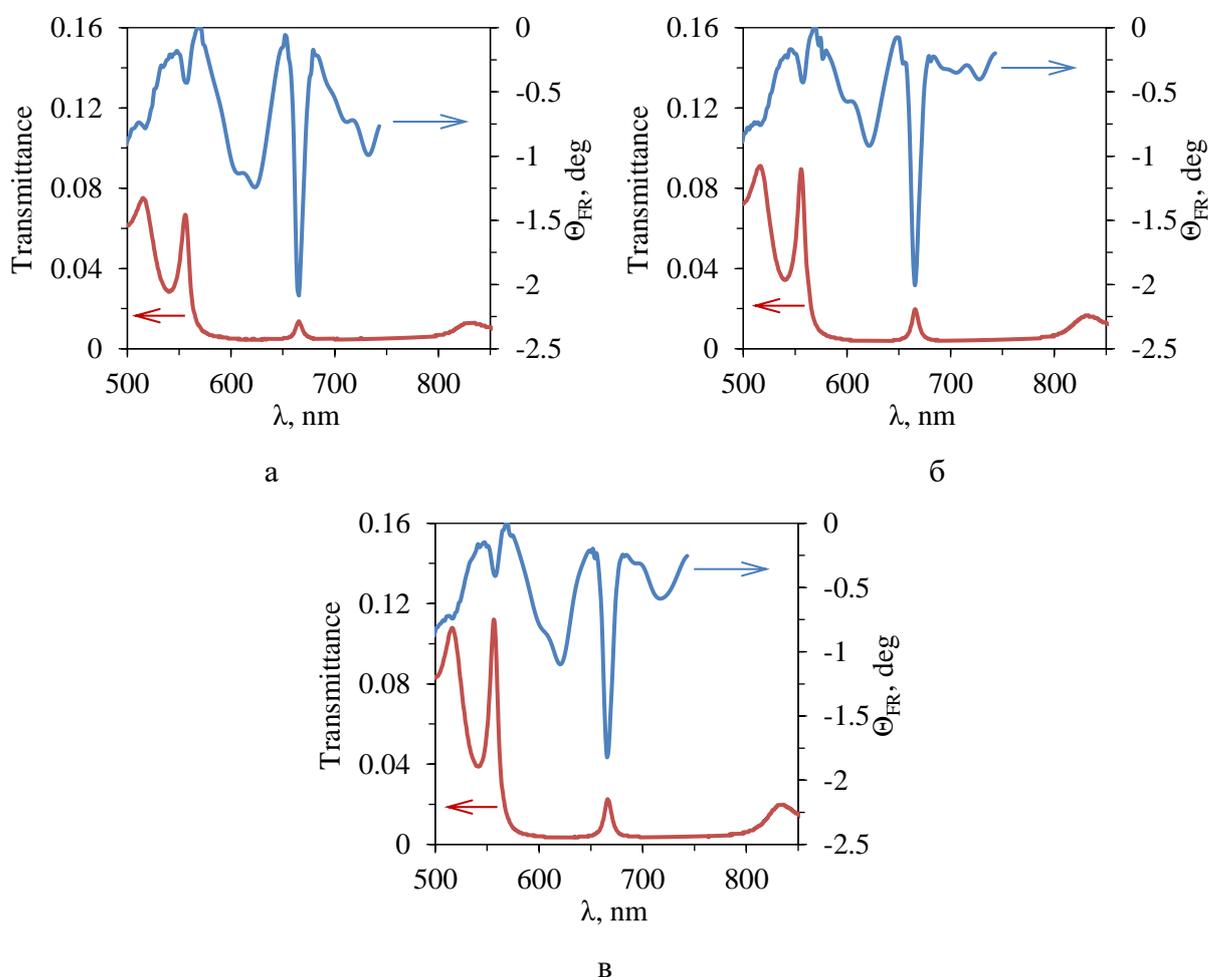


Рис. 6.16. Сравнение спектров пропускания и спектров Фарадеевского вращения в структуре $GGG/[TiO_2/SiO_2]^7/M1/M3/SiO_{2(buff)}/Au$: а – $h_{Au} = 45.6$ нм (максимальный эффект Фарадея); б – $h_{Au} = 33.9$ нм (максимальная магнитооптическая добротность); в – $h_{Au} = 28.3$ нм (максимальное резонансное пропускание).

На рис. 6.16а показаны спектры пропускания и Фарадеевского вращения при условии максимального усиления эффекта Фарадея, что соответствует $h_{Au} = 45.6$ нм. В данном случае магнитооптическая добротность составляет 0.958 град. На рис. 6.16б представлены также спектры пропускания и эффекта Фарадея при условии максимальной магнитооптической добротности $Q = 1.01$ град, что соответствует $h_{Au} = 33.9$ нм. На рис. 6.16в показаны аналогичные спектры, но уже при условии максимального резонансного пропускания на длине волны ТПР. В данном случае $h_{Au} = 28.3$ нм, а добротность $Q = 0.954$ град.

Подобное усиление наблюдается и в мультрезонансных структурах. Так для структуры $GGG/(TiO_2/SiO_2)^4/M1/M3/(SiO_2/TiO_2)^4/SiO_2(grad)/Au$ (схему см. на рис. 6.5г, спектры пропускания см. на рис. 6.7) спектры эффекта Фарадея показаны на рис. 6.17 (для удобства восприятия спектры сдвинуты относительно оси ординат).

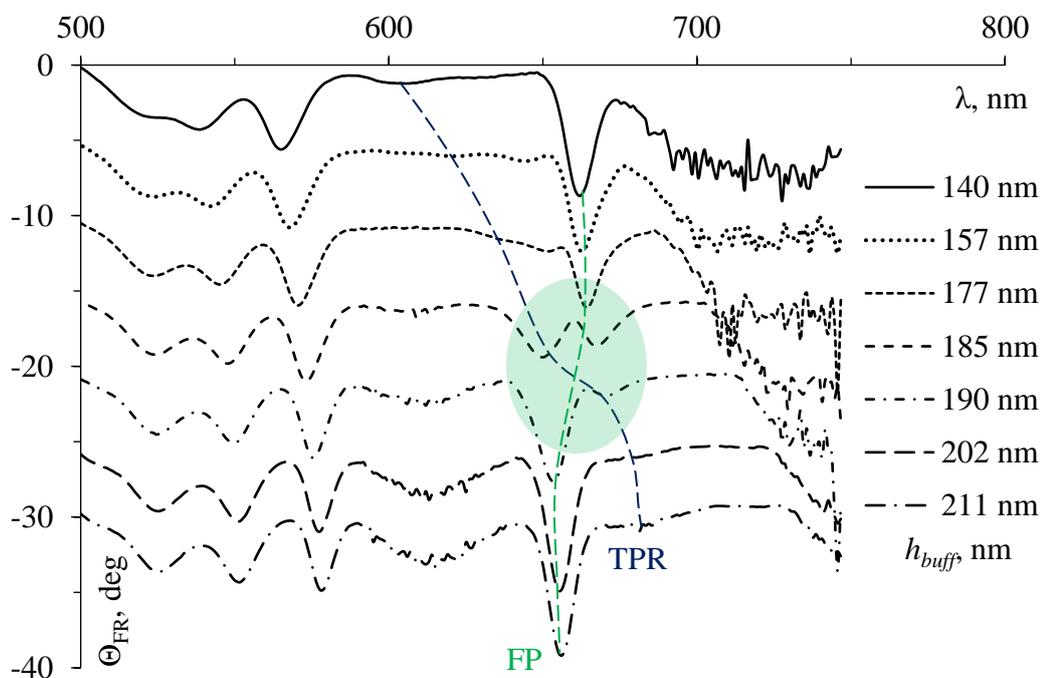


Рис. 6.17. Спектры эффекта Фарадея в структуре $GGG/(TiO_2/SiO_2)^4/M1/M3/(SiO_2/TiO_2)^4/SiO_2(grad)/Au$ при разном значении толщины буферного слоя h_{buff} (указана в легенде).

Видно, что обе резонансные моды Фабри-Перо и Таммовских плазмонов приводят к усилению эффекта Фарадея с разной эффективностью. Микрорезонаторная мода Фабри-Перо более эффективно усиливает Фарадеевское вращение, поскольку локализация поля световой волны происходит между двумя зеркалами Брэгга непосредственно в области

магнитооптического функционального слоя. Таммовская плазмонная мода усиливает эффект Фарадея менее эффективно, поскольку плазмонное усиление поля происходит на границе металлического слоя Au и окружающего его диэлектрика, т.е. область усиления отделена от магнитооптических слоёв Брэгговским зеркалом (слой диэлектрика толщиной около 750 нм). Однако в области гибридизации мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов оба резонанса приводят к значительному усилению эффекта Фарадея (меньше чем чистая мода Фабри-Перо, но существенно больше чем Таммовская мода), что также свидетельствует о наличии не отдельных резонансов двух независимых осциллирующих систем, а двух собственных мод единой связанной колебательной системы Фабри-Перо-Тамм. На рис. 6.18 показано сравнение спектров пропускания и спектров Фарадеевского вращения в структуре $GGG/(TiO_2/SiO_2)^4/M1/M3/(SiO_2/TiO_2)^4/SiO_2(grad)/Au$ при разных значениях h_{buff} .

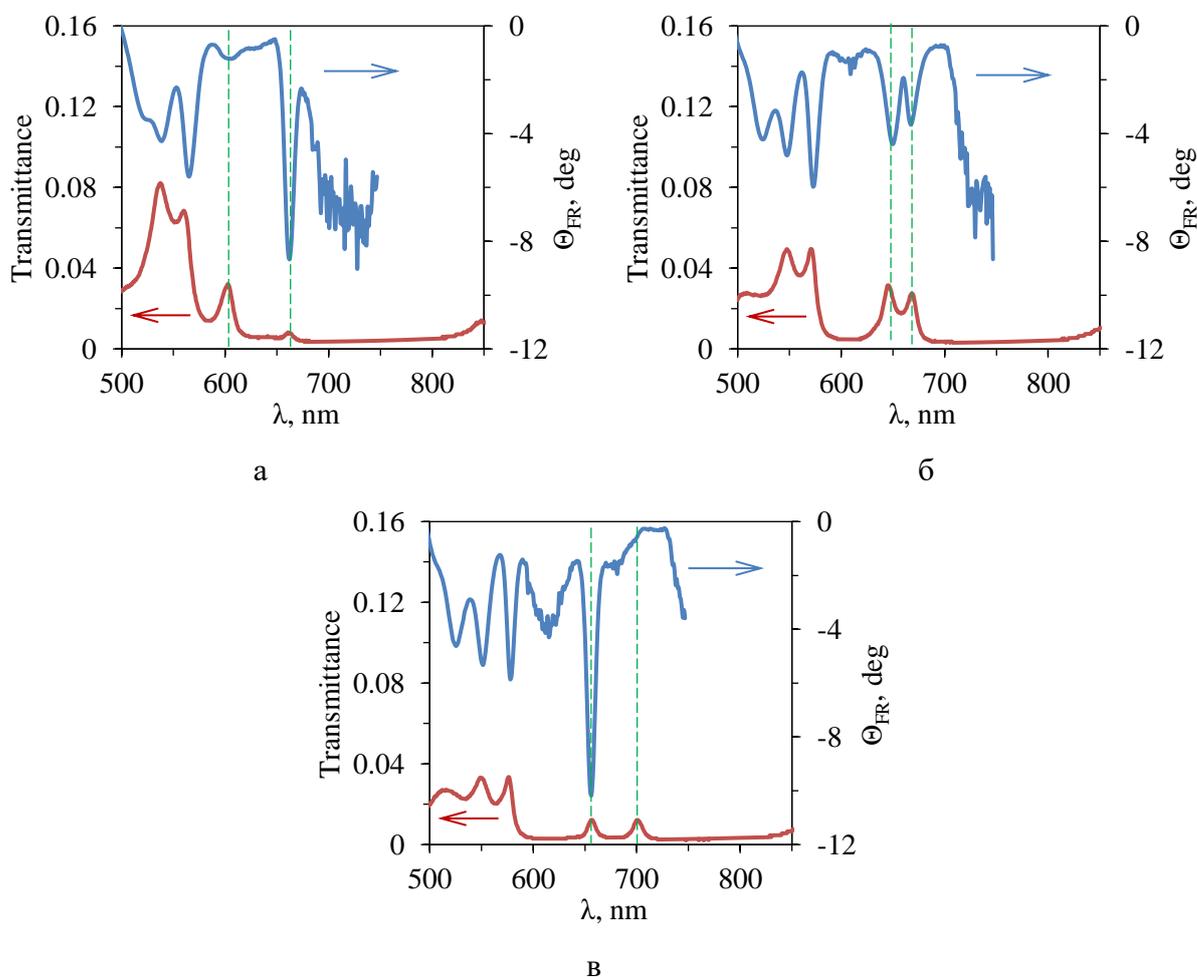


Рис. 6.18. Сравнение спектров пропускания и спектров Фарадеевского вращения в структуре $GGG/(TiO_2/SiO_2)^4/M1/M3/(SiO_2/TiO_2)^4/SiO_2(grad)/Au$: а – $h_{buff} = 140$ нм; б – $h_{buff} = 185$ нм (гибридизованное состояние); в – $h_{buff} = 211$ нм.

Рис. 6.18а соответствует значению $h_{buff} = 140$ нм, при этом на спектре эффекта Фарадея чётко видны пики усиления магнитооптического вращения, которые спектрально соответствуют резонансам Фабри-Перо и Таммовских плазмонов. На рис. 6.18б ($h_{buff} = 185$ нм) показаны спектры гибризированной резонансной моды Фабри-Перо-Тамма. Максимальное усиление эффекта Фарадея показано на рис. 6.18в, что соответствует $h_{buff} = 211$ нм. Здесь усиление за счёт микрорезонаторной моды приводит к магнитооптическому повороту плоскости поляризации $\Theta_{FR} = 10.18$ град.

В случае пространственно-неоднородной магнитоплазмонной структуры $GGG/(SiO_2/TiO_2)^4/M1/M2/(TiO_2/SiO_2)^4$, в которой все функциональные слои МФК выполнены с градиентом толщины (схему см. на рис. 6.6, спектры пропускания см. на рис. 6.9), спектры эффекта Фарадея в различных участках градиента имеют вид, представленный на рис. 6.19а. Видно, что различные резонансные моды Фабри-Перо приводят к усилению эффекта Фарадея, что проявляется в виде пиков магнитооптического вращения на резонансных длинах волн. При изменении толщины функциональных слоёв МФК соответствующие пики усиления эффекта Фарадея также испытывают спектральное смещение (показано пунктирными линиями).

На рис. 6.19б,в показано соответствие спектральных линий мод Фабри-Перо и пиков усиления эффекта Фарадея при толщинах функциональных слоёв $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 74/115/67/165$ нм (б) и $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 78/122/71/177$ нм (в). Видно полное спектральное соответствие оптических и магнитооптических характеристик.

Следует отметить, что наибольшее усиление магнитооптического эффекта Фарадея (примерно в 25 раз) наблюдается на длине волны 600 нм при толщине функциональных слоёв $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 74/115/67/165$ нм. Дальнейшее увеличение толщины магнитооптических слоёв приводит к уменьшению пиков резонансного усиления эффекта Фарадея. Подобный максимум усиления обусловлен конкуренцией двух процессов. С одной стороны, увеличение толщины магнитооптических слоёв граната в отдельности приводит к росту интегральной величины полного фарадеевского вращения, с другой стороны, увеличение толщины всех слоёв МФК в совокупности приводит к спектральному сдвигу в область больших длин волн, для которых эффект Фарадея меньше. Таким образом можно сделать вывод, что соотношение толщин функциональных слоёв $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 74/115/67/165$ нм является оптимальным для получения максимального усиления магнитооптического эффекта Фарадея в МФК.

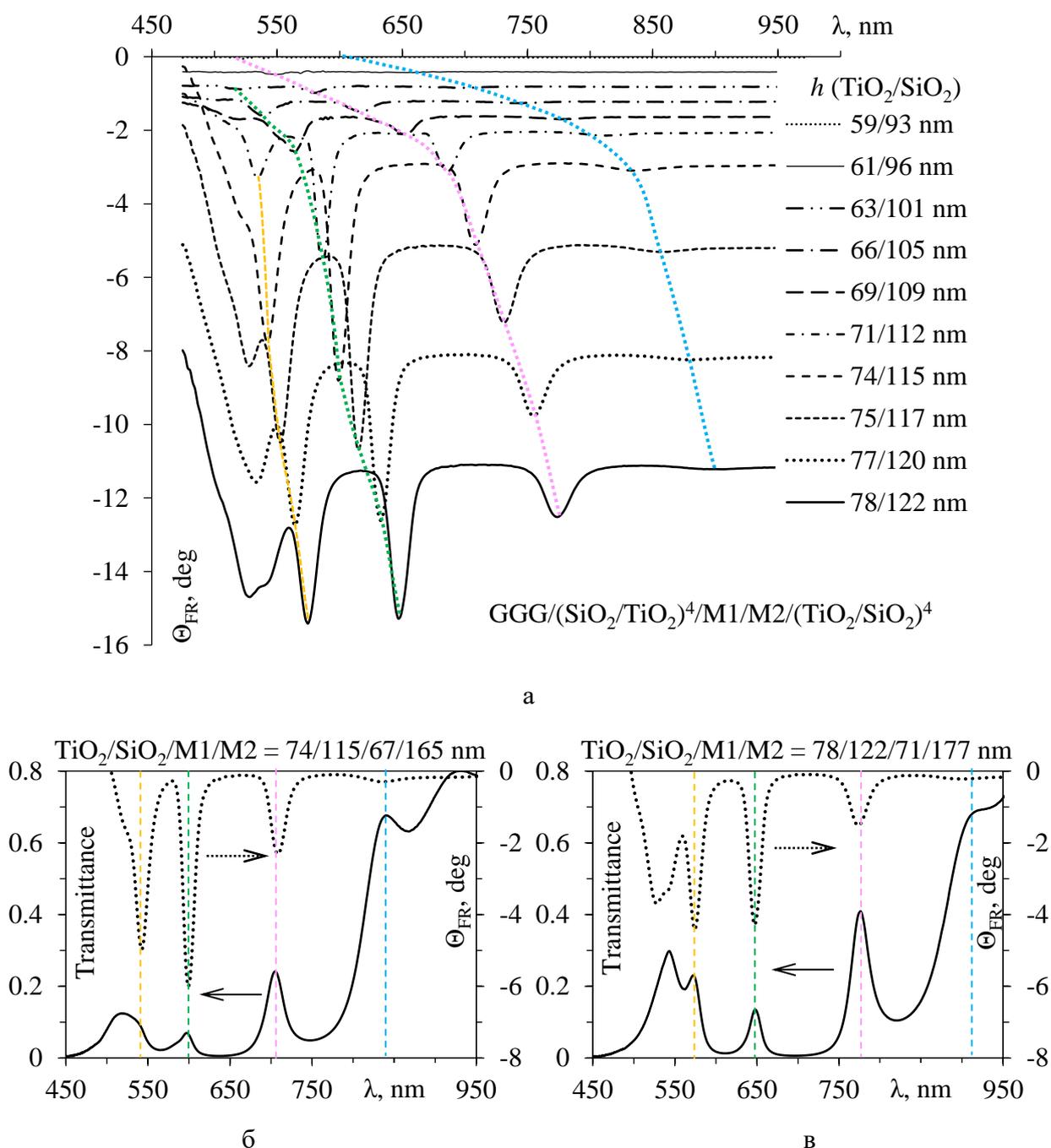


Рис. 6.19. Спектры эффекта Фарадея в пространственно-неоднородном МФК $GGG/(SiO_2/TiO_2)^4/M1/M2/(TiO_2/SiO_2)^4$ на различных участках градиента (а); сравнение спектров пропускания и магнитооптического вращения на участках $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 74/115/67/165$ нм (б) и $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 78/122/71/177$ нм (в)

В пространственно-неоднородной мультрезонансной структуре с буферным и плазмонным слоем $GGG/(SiO_2/TiO_2)^4/M1/M2/(TiO_2/SiO_2)^4/TiO_2(buff)/Au$ спектры магнитооптического эффекта Фарадея на различных участках градиента толщины функциональных слоёв представлены на рис. 6.20. Видно, что в области возбуждения Таммовской плазмонной моды также наблюдается усиление магнитооптического

вращения, однако величина такого усиления не высока. Это объясняется тем, что область возбуждения Таммовского плазмонного резонанса и активные магнитооптические слои феррит-граната разделены 4-парным зеркалом Брэгга. То есть, в случае резонанса Фабри-Перо вся энергия излучения фокусируется внутри магнитооптического слоя, а в случае Таммовского плазмонного резонанса энергия ближнего поля сконцентрирована вблизи интерфейса слоя Au [A14].

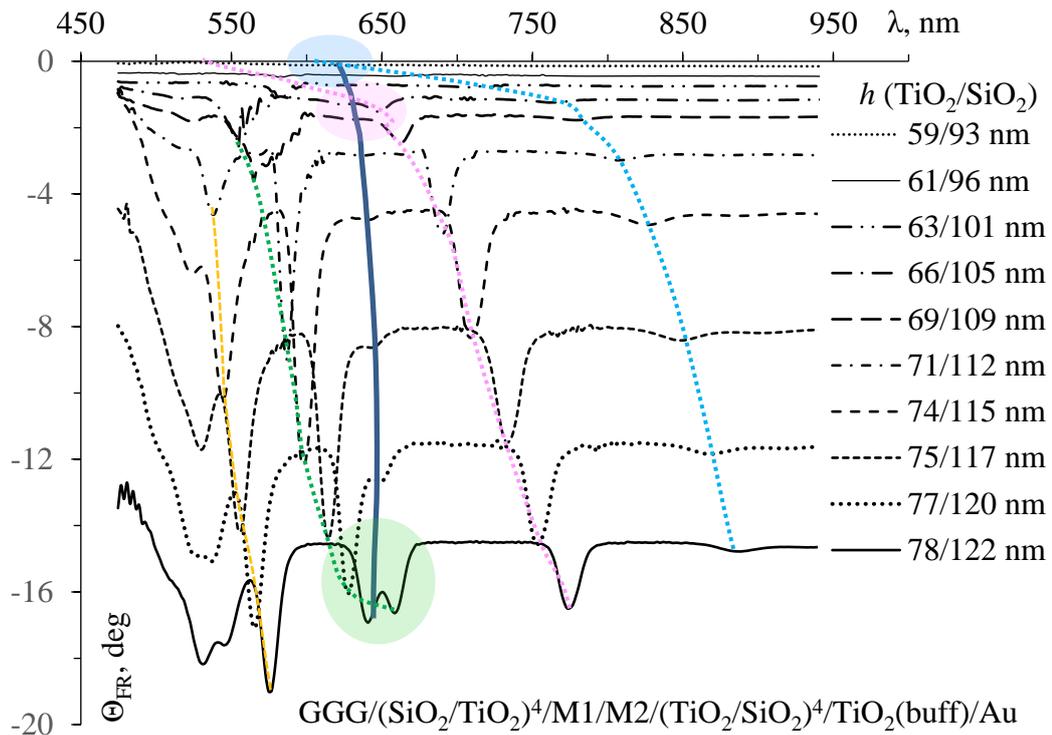


Рис. 6.20. Спектры магнитооптического эффекта Фарадея в пространственно-неоднородной мультрезонансной структуре

$\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ на различных участках градиента.

Интерес представляет изменение эффекта Фарадея в области гибридизации мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов. На рис. 6.21 показано сравнение спектров фарадеевского вращения в образце МФК до нанесения слоя Au (Фабри-Перо) и после нанесения слоя Au (Фабри-Перо + Тамм). Видно, что после нанесения плазмонного слоя вне Таммовского резонанса наблюдается некоторое усиление магнитооптического вращения, то есть слой золота в данном случае работает как дополнительное металлическое зеркало улучшая локализацию света в резонаторе Фабри-Перо между зеркалами Брэгга. В случае гибридизации мод, наоборот, наблюдается ослабление Эффекта Фарадея (рис. 6.21а,г), что также связано с перераспределением энергии на возбуждение Таммовских плазмонов вне магнитооптических слоёв.

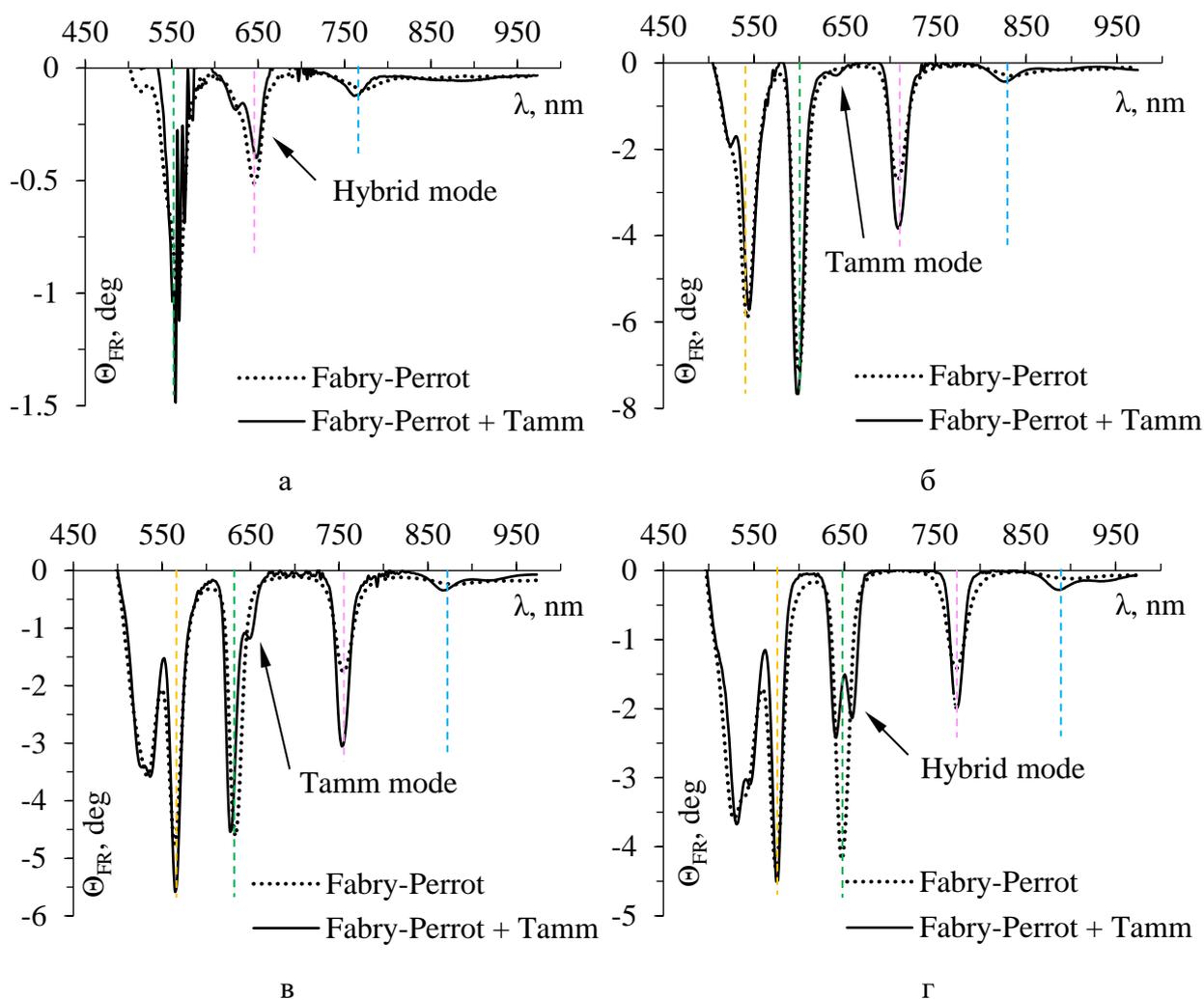


Рис. 6.21. Сравнение спектров магнитооптического вращения в МФК без плазмонного слоя (Фабри-Перо) и с плазмонным слоем (Фабри-Перо + Тамм) на участках:
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 69/109/64/159$ нм (а); $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 74/115/67/165$ нм (б);
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 77/120/70/174$ нм (в); $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 78/122/71/177$ нм (г)

В случае, когда мультрезонансные структуры на основе МФК содержат плазмонные элементы в виде упорядоченных или самоорганизующихся наночастиц благородных металлов возможно дополнительное усиление эффекта фарадея за счёт моды локализованного плазмонного резонанса (ЛПР).

На рис. 6.22 представлены спектры эффекта Фарадея для структуры $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ со сплошным плазмонным слоем до наноструктурирования при разной толщине буферного слоя (схему см. на рис. 6.5а, спектры пропускания см. на рис. 6.12) при намагничивании в поле $H = 2$ кЭ. Видно, что обе резонансные моды Фабри-Перо и Таммовских плазмонов приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея.

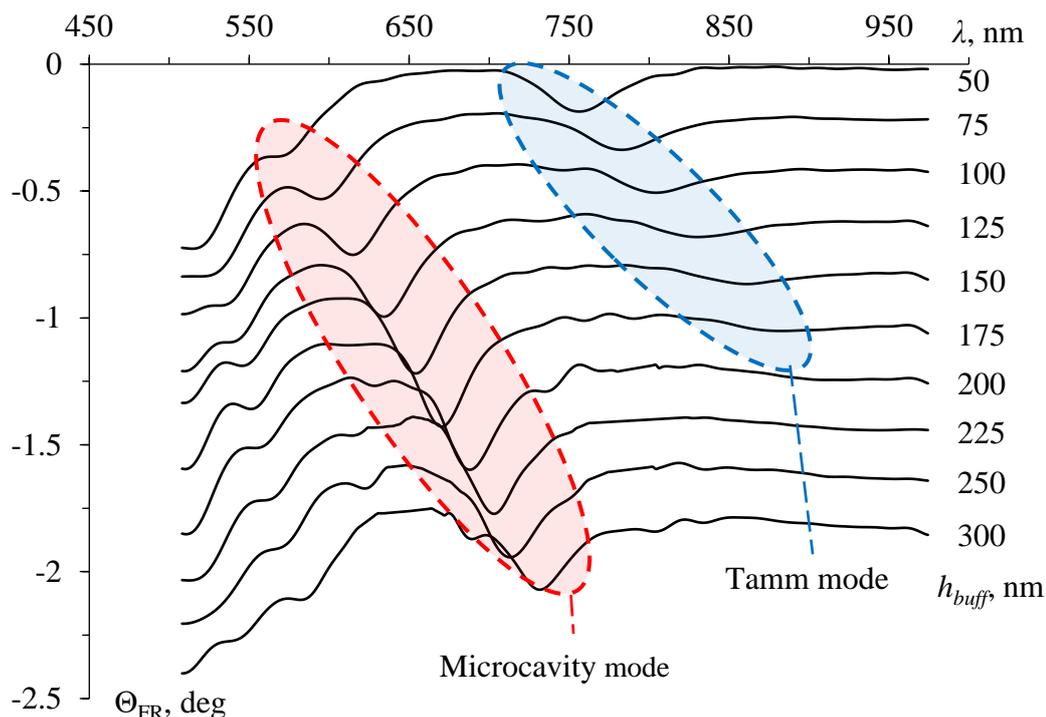


Рис. 6.22. Спектры магнитооптического эффекта Фарадея в структуре $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ на различных участках градиента толщины буфера (указана в легенде).

Для оценки величины усиления эффекта Фарадея рассчитывался коэффициент усиления:

$$\eta = \Theta_{res} / \Theta_M, \quad (6.2)$$

где Θ_{res} – угол фарадеевского вращения в резонансе, Θ_M – угол фарадеевского вращения чистого магнитооптического слоя феррит-граната.

На рис. 6.23 показана зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея от толщины буферного слоя SiO_2 для различных резонансных мод, показанных на рис. 6.22 (до наноструктурирования плазмонного слоя Au).

Как видно из рисунка с увеличением толщины буферного слоя усиление эффекта Фарадея (ЭФ) за счёт микрорезонаторной моды возрастает, а усиление за счёт Таммовской моды, наоборот, падает вплоть до толщины буферного слоя 225 нм. При толщине буферного слоя свыше 225 нм коэффициент усиления ЭФ за счёт Таммовской моды приближается к 1 (усиление отсутствует).

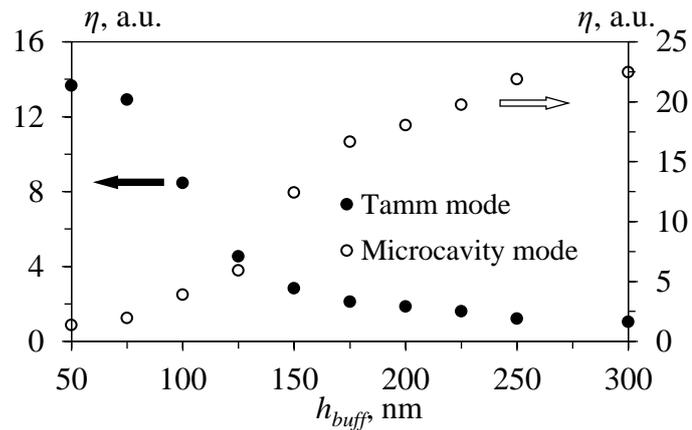


Рис. 6.23. Зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея η от толщины буферного слоя SiO_2 при возбуждении различных резонансных мод в магнитоплазмонной структуре $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ до наноструктурирования слоя Au.

Это непосредственно связано с условием формирования стоячих волн и изменением коэффициентов отражения и поглощения плазмонного слоя. При эффективном возбуждении Таммовской плазмонной моды энергия излучения поглощается, что приводит к снижению эффективности возбуждения микрорезонаторной моды. Наоборот, при снижении эффективности возбуждения плазмонной моды излучение отражается от металлического слоя «внутри» кристалла, что приводит к эффективному возбуждению микрорезонаторной моды.

После термической грануляции плазмонного слоя в структуре $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}_{\text{NP}}$ (схему см. на рис. 6.5б, спектры пропускания см. на рис. 6.14) наблюдается изменение спектров эффекта Фарадея (рис. 6.24). Видно, что и микрорезонаторная и Таммовская моды приводят к усилению эффекта Фарадея, однако оно гораздо менее эффективно по сравнению с аналогичным усилением до наноструктурирования.

Как можно видеть из рисунка, мода ЛПП лежит очень близко к точке экстремума на спектре Фарадеевского вращения, поэтому усиление эффекта Фарадея наблюдается в виде увеличения глубины спектрального «минимума». Следует отметить, что на спектрах пропускания (рис. 6.14) моды ЛПП наблюдаются при всех значениях толщины буферного слоя, а изменение эффективности их возбуждения обусловлено условием формирования стоячей волны в периодической структуре образца. При этом на спектрах Фарадеевского вращения (рис. 6.24) усиление за счёт ЛПП происходит только при малых толщинах

буферного слоя. Это связано с ограниченной глубиной проникновения поля резонирующих плазмонных наночастиц в окружающее пространство (ближнепольное взаимодействие), соответственно увеличение толщины буферного слоя приводит к ослаблению взаимодействия плазмонной и магнитной подсистем.

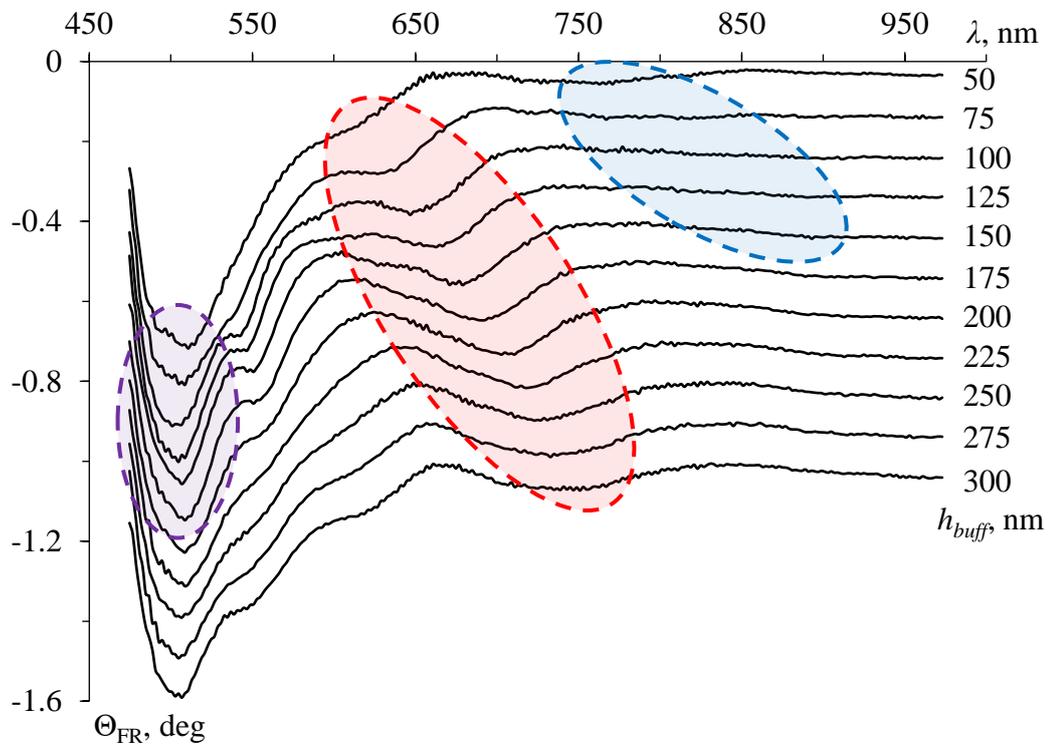


Рис. 6.24. Спектры магнитооптического эффекта Фарадея в структуре $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}_{\text{NP}}$ на различных участках градиента толщины буфера (указана в легенде).

На рис. 6.25 показана зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея от толщины буферного слоя SiO_2 при возбуждении различных резонансных мод в магнитоплазмонном кристалле с наноструктурированным плазмонным слоем Au. Видно, что эффективность усиления эффекта Фарадея после наноструктурирования плазмонного слоя снизилась примерно в 5 раз для Таммовской и микрорезонаторной мод. Следует отметить, что максимальное усиление в области микрорезонаторной моды наблюдается при толщинах буферного слоя 150–175 нм (до наноструктурирования максимальное усиление было при $h_{\text{buffer}} = 300$ нм).

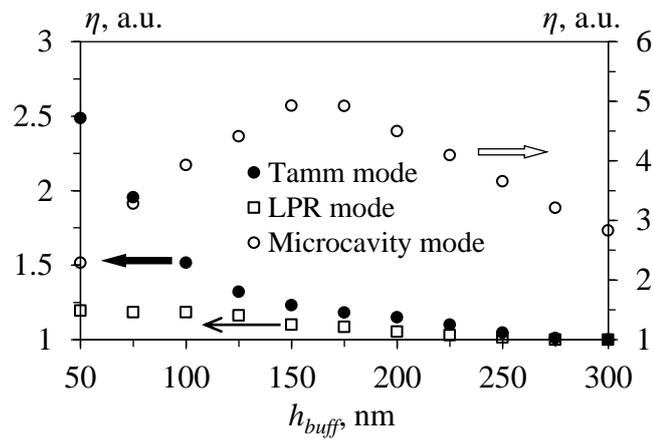


Рис. 6.25. Зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея η от толщины буферного слоя SiO_2 при возбуждении различных резонансных мод в магнитоплазмонной структуре $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}_{\text{NP}}$ с наноструктурированным слоем Au.

Усиление ЭФ за счёт резонансной ЛПП-моды не превышает 1.2 раза при минимальной толщине буферного слоя $h_{buff} = 50$ нм и монотонно снижается с увеличением толщины буферного слоя. При толщинах h_{buff} свыше 225 нм усиление ЭФ за счёт Таммовской и ЛПП мод близко к 1.

6.4 Сенсорные приложения Таммовского плазмонного резонанса

Условие возбуждения Таммовского плазмонного резонанса напрямую связано с формированием стоячей оптической волны в периодической структуре фотонного кристалла (зеркала Брэгга). Поэтому спектральное положение пика ТПР слабо зависит от показателя преломления внешней среды. Это обстоятельство не позволяет применять Таммовские плазмонные структуры в качестве плазмонных сенсоров на тех же принципах что ЛПП и ППР. Однако ТПР обладает высокой резонансной и магнитооптической добротностью, что делает его перспективным для использования в нанофотонике (циркуляторы, изоляторы, модуляторы, переключатели, фильтры, дисплеи и т.п.) и магнитооптической сенсорике (оптические и магнитные сенсоры, датчики угла и т.д.).

Так в работе [A23] описаны результаты модельного анализа оптических параметров структуры типа $\text{GGG}/[\text{TiO}_2/\text{SiO}_2]^7/\text{M1}/\text{M3}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ (рис. 6.5a) при наклонном падении светового пучка на структуру. Свет, проходя через периодическую структуру МФК под углом, меняет длину пути и оптическое условие $\lambda/4$ в каждом слое выполняется уже для других длин волн, а следовательно, меняется и спектральное

положение ТПП. Кроме того, показано, что при увеличении угла падения света на структуру происходит спектральное расщепление для ТМ и ТЕ мод, причём пропускание ТМ моды растёт, а ТЕ моды – падает. Усиление эффекта Фарадея при наклонном падении наоборот увеличивается для ТЕ моды (более 50 град) и уменьшается для ТМ.

Аналогичный анализ оптических параметров структуры типа $GGG/(TiO_2/SiO_2)^4/M1/M3/(SiO_2/TiO_2)^4/SiO_2(grad)/Au$ (рис. 6.5г) при наклонном падении света показал, что с увеличением угла падения от 0 до 60 град спектральное смещение наблюдается для обоих резонансных мод, в меньшей степени для Фабри-Перо (36 нм) и сильнее для Таммовских плазмонов (85 нм). При этом расщепление для ТМ и ТЕ характерно только для Таммовской моды.

В статье [141] исследовались магнитооптические свойства мультрезонансной структуры $GGG/[(Au_{NP})/M1]/[SiO_2/M1]^3/SiO_2(buff)/Au$, которая представляет собой Таммовский плазмонный кристалл на подслое из магнитоплазмонного нанокompозита и совмещает моды ТПП и ЛПП. Наночастицы Au_{NP} с наиболее вероятным размером 55 нм в матрице из висмут-замещённого феррит-граната M1 толщиной 125 нм демонстрируют локализованный плазмонный резонанс на длине волны $\lambda_{LPR} = 700$ нм. При толщине функциональных слоёв МФК $h_{SiO_2} = 120$ нм, $h_{M1} = 70$ нм, $h_{SiO_2(buff)} = 208$ нм и $h_{Au} = 30$ нм моды ТПП и ЛПП спектрально совмещаются. При этом усиление эффекта Фарадея в 5 раз больше, чем в чистом нанокompозите $GGG/(Au_{NP})/M1$, и в 8.5 раз больше, чем в Таммовской структуре $GGG/M1/[SiO_2/M1]^3/SiO_2(buff)/Au$ без золотых наночастиц. Примечательно, что в данной структуре плазмонные резонансы разных типов спектрально совмещаются без гибридизации, т.е. две плазмонные моды существуют независимо, а две плазмонные подсистемы не образуют единую связанную систему. В данном случае Таммовская структура и магнитоплазмонный нанокompозит просто конструктивно соединены в одном устройстве.

Краткие выводы.

Таким образом показано, что на базе фотонных (магнитофотонных) кристаллов и плазмонных покрытий можно создавать эффективные Таммовские плазмонные структуры, в том числе мультрезонансного типа. В мультрезонансных структурах такого типа возможно возбуждение Таммовских плазмонных мод, микрорезонаторных мод Фабри-Перо различных порядков, мод Локализованного и поверхностного плазмонного резонанса. Использование пространственно-неоднородных структур,

содержащих функциональные слои с градиентом толщины, позволяет добиться спектрального совмещения резонансных мод различных типов.

Экспериментально изготовлены и исследованы различные типы мультрезонансных структур. Показано, что попытка спектрального совмещения мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов приводит к их гибридизации, которая проявляется в «расталкивании» резонансных пиков и аномальном оптическом пропускании. То есть фотонная и плазмонная подсистемы образуют единую связанную колебательную систему с двумя собственными модами, которые спектрально совместить невозможно. Спектральное совмещение мод Таммовских и локализованных плазмонов, наоборот, не приводит к их гибридизации и формированию единой связанной колебательной системы, т.е. моды ЛПР и ТПР являются независимыми и могут быть спектрально совмещены.

Показано, что все резонансные моды в магнитоплазмонных Таммовских структурах приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея, в том числе гибридизованные моды. Эффективность усиления Фарадеевского вращения в значительной мере зависит от локализации резонансного усиления поля относительно магнитооптического слоя. Определены оптимальные толщины плазмонного слоя Au позволяющие добиться максимального оптического резонансного пропускания, максимального усиления эффекта Фарадея и максимальной магнитооптической добротности.

Результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в следующих работах: [A8], [A13], [A16], [A22 – A25], [A30], [A32 – A35], [A40], [A53].

МАГНИТОПЛАЗМОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

7.1 Плазмонное усиление эффекта Фарадея

Усиление магнитооптических эффектов, в частности эффекта Фарадея, за счёт плазмонных резонансных мод различных типов описано в большом количестве работ [81–85, 87, A4, A8, A12–A14, A21–A23, A25]. Однако, физический механизм подобного усиления до сих пор активно дискутируется. Так в работе [142] усиление Фарадеевского вращения авторы связывают со значительным усилением электрического поля во внутренней и внешней ближней зоне наночастиц вблизи резонансного пика поверхностного плазмона по сравнению с падающим полем. В работе [143] усиление эффекта Фарадея интерпретируется как результат сильной связи между ТМ и ТЕ поляризованными модами по аналогии с феноменологической моделью ортогональных связанных осцилляторов. В работе [144] усиление магнитооптики связывают с эффективностью распространения ортогональных мод ТМ и ТЕ в магнитоплазмонном образце. В работе [145] отмечается усиление эффекта Фарадея в 2 раза за счёт возбуждения ортогональных плазмонных мод в двумерной решётке. В статье [85] предложена «геометрическая» модель увеличения угла поворота плоскости поляризации за счёт поглощения одной из компонент в разложении вектора E при возбуждении локализованного плазмонного резонанса. Схема данной модели представлена на рис. 7.1.

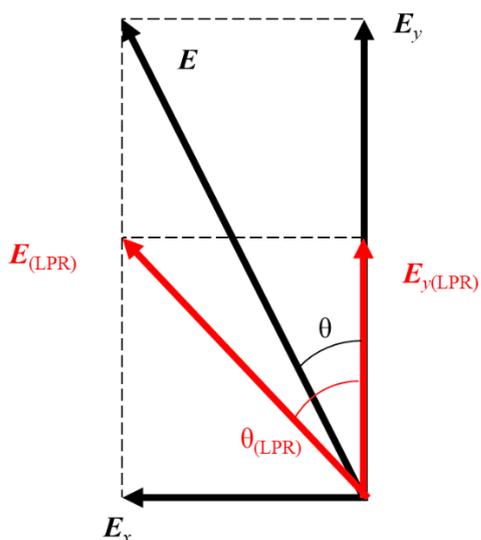


Рис. 7.1. К объяснению модели усиления эффекта Фарадея в результате поглощения.

На рис. 7.1 чёрными стрелками обозначены вектора в отсутствии плазмонного резонанса. Так вектор E в результате эффекта Фарадея поворачивается на угол θ . Данный вектор всегда можно представить как результат суммирования ортогональных компонент E_x и E_y . Расположим систему координат так, чтоб ось OY и, соответственно, компонента E_y совпадали по направлению с плоскостью поляризации падающего излучения. Тогда компонента E_x и есть результат магнитооптического вращения. Теперь рассмотрим влияние резонансного поглощения в результате локализованного плазмонного резонанса на компоненты поля $E_{(LPR)}$ (красные стрелки). Очевидно, что компонента E_x , как результат магнитооптического вращения в магнитной подсистеме не изменится, а вот компонента E_y , совпадающая с поляризацией возбуждающего излучения, станет гораздо меньше $E_{y(LPR)}$. Новая результирующая $E_{(LPR)}$ будет повернута относительно OY уже на больший угол $\theta_{(LPR)}$.

Описанная модель, безусловно, играет свою роль в процессах увеличения детектируемого угла поворота плоскости поляризации, однако описанный механизм не позволяет количественно описать механизм гигантского усиления эффекта Фарадея, продемонстрированного в [A12]. Кроме того, анализ модели показывает разную по сравнению с экспериментом динамику усиления при уменьшении E_x , то есть при уменьшении толщины магнитоактивного слоя.

Попробуем проанализировать физический механизм усиления магнитооптического эффекта Фарадея в мультрезонансных магнитоплазмонных нанокompозитах за счёт различных мод локализованного плазмонного резонанса на примере дипольной моды ЛПР. Очевидно, что для связанных диполь-дипольных мод, физика такого усиления будет аналогичной.

Рассмотрим электродинамическую модель, позволяющую с высокой долей достоверности описать механизм усиления эффекта Фарадея в магнитоплазмонных композитных системах. Для этого введём несколько постулатов. Анализ экспериментальных результатов показывает, что при изменении направления магнитного поля H меняется и знак эффекта Фарадея (МО вращение меняет направление). Однако направление волнового вектора излучения при этом не меняется, следовательно, колебания возбуждающего излучения и резонансные колебания плазмонной подсистемы происходят синфазно и взаимное направление векторов E излучения и поля плазмонной волны не меняется. Таким образом, усиление эффекта только за счёт резонансных полей не должно менять знак при изменении направления вектора внешнего магнитного поля, что противоречит эксперименту. Следовательно, Постулат А:

«Усиление магнитооптического эффекта Фарадея непосредственно не связано с резонансным усилением ближнего поля в окрестности плазмонных наночастиц, а определяется воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом».

Магнитооптический эффект Фарадея описывается хорошо известным выражением:

$$\Theta = VH = \frac{\pi l}{\lambda} (n_+ - n_-) = \frac{\pi l}{\lambda} \Delta n, \quad (7.1)$$

где Θ – интегральный угол поворота плоскости поляризации, l – путь, пройденный светом в среде, H – напряжённость магнитного поля, а V – коэффициент Вердэ, который и определяет магнитооптические свойства материала и в общем случае зависит от длины волны и температуры.

Разность показателей преломления $\Delta n = n_+ - n_-$ обусловлена магнитным круговым дихроизмом для лево- и право-циркулярно-поляризованных волн, и тесно связана с эффектом Зеемана. Т.е. чем больше разность Δn , тем больше угол Фарадеевского вращения.

Рассмотрим причины возникновения усиления эффекта Фарадея при внесении в магнитооптическую среду плазмонной подсистемы. Согласно [146] вектор электрической индукции D_i связан с вектором напряжённости электрического поля E_j через тензор диэлектрической проницаемости ε_{ij} :

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j, \quad (7.2)$$

где индексы $i, j = x, y, z$.

Для магнитооптической плёнки с легкоосной анизотропией можно записать:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_x = 1 + 4\pi N \sigma_{xx(yy)}, \quad (7.3.1)$$

$$\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx} = \pm ig = \pm 4\pi N \sigma_{xy(yx)}, \quad (7.3.2)$$

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = 0, \quad (7.3.3)$$

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_z = 1 + 4\pi N \sigma_{zz}. \quad (7.3.4)$$

где $g = 4\pi i N \sigma_{xy}$ – индекс, отвечающий за магнитооптическое вращение (индекс гирации), N – концентрация частиц.

Тензор диэлектрической поляризуемости σ_{ij} можно разложить в ряд по степеням магнитного поля H . Ограничимся членами второго порядка:

$$\sigma_{ij} = a_{ij} + \sum_k a_{ij,k} H_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} a_{ij,kl} H_k H_l, \quad (7.4.1)$$

где тензоры 3-го и 4-го ранга:

$$a_{ij,k} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial H_k}, \quad a_{ij,kl} = \frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial H_k \partial H_l}. \quad (7.4.2)$$

Тогда результирующий тензор диэлектрической проницаемости примет достаточно хорошо известный вид:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & -ig & 0 \\ ig & \varepsilon_x & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix}, \quad (7.5)$$

где члены на главной диагонали отвечают за преломление и поглощение, а недиагональные члены определяют гиротропные свойства плёнки.

Подставляя (7.5) в (7.2), получим систему уравнений:

$$\begin{cases} D_x = \varepsilon_x E_x - ig E_y \\ D_y = ig E_x + \varepsilon_x E_y \\ D_z = \varepsilon_z E_z \end{cases} \quad (7.6)$$

которая для плоской волны, согласно [146], преобразуется к виду:

$$\begin{cases} (\varepsilon_x - n^2) E_x - ig E_y = 0 \\ ig E_x + (\varepsilon_x - n^2) E_y = 0 \end{cases} \quad (7.7)$$

и будет иметь решение при условии равенства нулю определителя:

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_x - n^2) & -ig \\ ig & (\varepsilon_x - n^2) \end{vmatrix} = 0. \quad (7.8)$$

Решая (7.8), нетрудно показать, что:

$$n^2 = \varepsilon_x \pm g. \quad (7.9)$$

С учётом (7.9) приближённо можно записать, что

$$\Delta n = n_+ - n_- \approx \frac{n_+^2 - n_-^2}{2n} = \frac{g}{n}. \quad (7.10)$$

Подставляя (7.10) в (7.1), получим для коэффициента Вердэ:

$$V = \frac{\Theta}{lH} = \frac{\pi}{\lambda n H} g. \quad (7.11)$$

С учётом теории Зеемана [146], изменение показателя преломления на частоте ω для лево- и право-циркулярно-поляризованных волн можно выразить через Лармову прецессию ω_L :

$$\Delta n = n_+ - n_- = n_{(\omega+\omega_L)} - n_{(\omega-\omega_L)}, \quad (7.12)$$

где частота Ларморовой прецессии электрона $\omega_L = -(eH)/(2mc)$

Перепишем (7.12) в виде:

$$\Delta n = 2 \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_L=0} \cdot \omega_L = - \frac{eH}{mc} \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_L=0}. \quad (7.13)$$

Показатель преломления среды по определению:

$$n = \frac{v}{c} = \frac{v\lambda}{c} = \frac{\omega\lambda}{2\pi c}. \quad (7.14)$$

Соответственно частная производная:

$$\frac{\partial n}{\partial \omega} = \frac{\lambda}{2\pi c}. \quad (7.15)$$

Выражая коэффициент гирации из (7.10) с учётом (7.13) и (7.15), получим:

$$g = n \cdot \Delta n = -n \frac{eH}{mc} \cdot \frac{\partial n}{\partial \omega} = -\frac{eH\lambda}{2\pi mc^2} n = \frac{\lambda}{\pi c} n \cdot \omega_L. \quad (7.16)$$

Таким образом видно, что коэффициент гирации, который определяет величину эффекта Фарадея, зависит от произведения показателя преломления среды на величину Ларморовой частоты.

Показатель преломления среды определяется через комплексную диэлектрическую проницаемость среды $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ как:

$$n = \left(\frac{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/2} + \varepsilon'}{2} \right)^{1/2}. \quad (7.17)$$

С учётом модели Максвелла Гарнетта (1.18) для эффективной диэлектрической проницаемости двухкомпонентной системы «диэлектрический гранат – золотые наночастицы» несложно рассчитать спектры показателя преломления. Здесь следует сделать оговорку, что расчёты на основании модели эффективной среды Максвелла Гарнетта предполагаются для объёмного композита (3D), однако полученные результаты о влиянии плазмонных наночастиц на магнитооптические свойства гранатовой матрицы должны быть на качественном уровне справедливы и для плёночных магнитоплазмонных нанокompозитов (2D).

На рис. 7.2 показаны расчётные спектры действительной $\varepsilon' = \text{Re}(\varepsilon_{eff})$ и мнимой $\varepsilon'' = \text{Im}(\varepsilon_{eff})$ частей диэлектрической проницаемости композита $\text{Au}_{NP}/\text{BiIG}$, состоящего из наночастиц Au в матрице из висмут-замещённого феррит-граната при разном объёмном содержании плазмонной компоненты (указана в легенде), а также спектры показателя преломления n композитной среды. Диэлектрическая проницаемость золота рассчитывалась согласно (2.19) с учётом рис. 2.16 для наночастиц радиусом 50 нм.

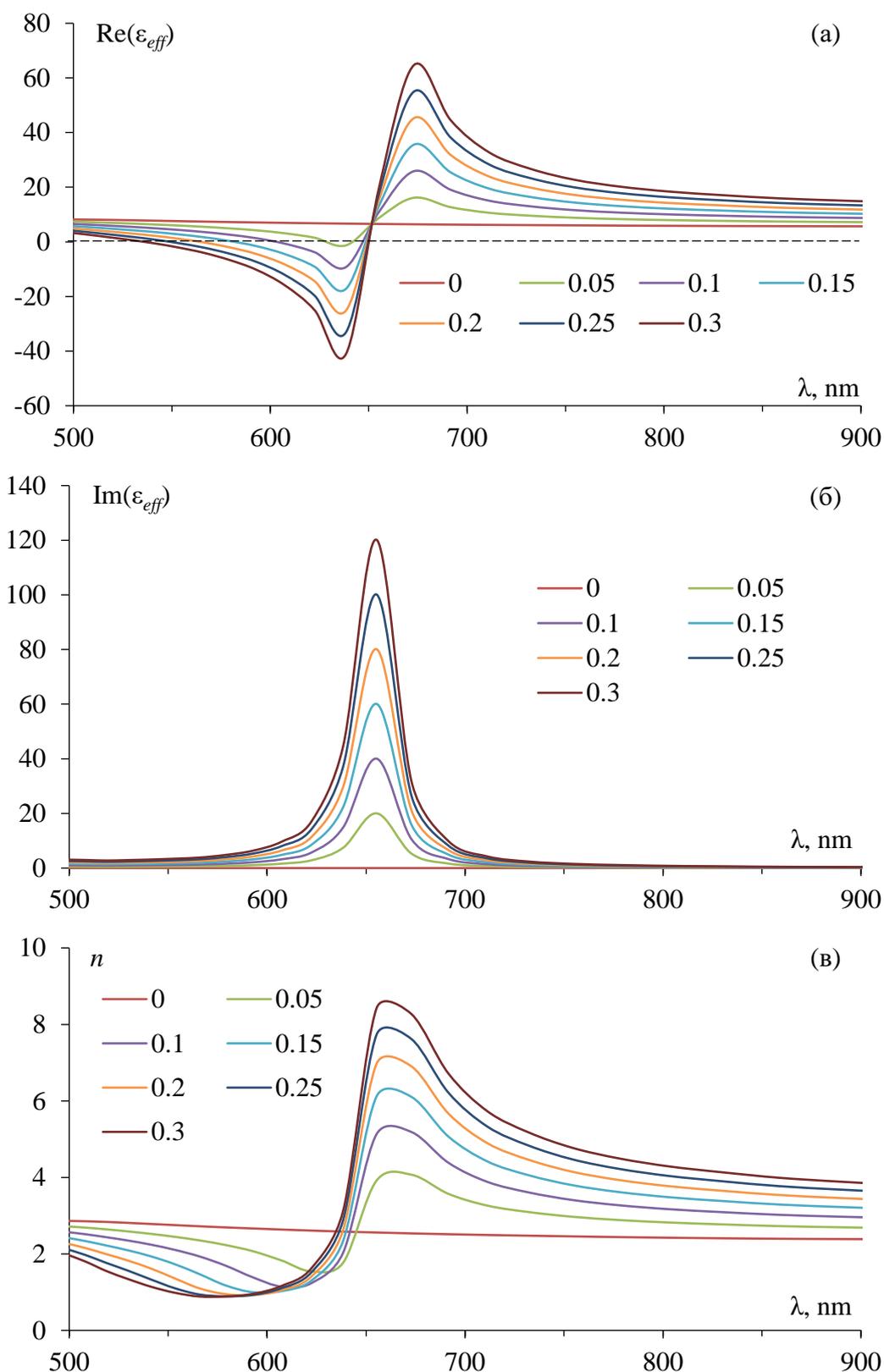


Рис. 7.2. Расчётные спектры действительной $\text{Re}(\epsilon_{eff})$ (а) и мнимой $\epsilon'' = \text{Im}(\epsilon_{eff})$ (б) частей диэлектрической проницаемости, а также показателя преломления n (в) композита $\text{Au}_{NP}/\text{ViIG}$ при разном объёмном содержании плазмонной компоненты (указана в легенде).

Анализ спектров на рис. 7.2 даёт следующие результаты. На длине волны $\lambda = 655$ нм наблюдается локализованный плазмонный резонанс, который проявляется в изменении знака действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Re}(\epsilon_{eff})$ в окрестности резонанса (рис. 7.2а) и сильном оптическом поглощении (пик увеличения $\text{Im}(\epsilon_{eff})$ на рис. 7.2б). Аналогично, на рис. 7.2в наблюдается пик увеличения показателя преломления n , который при умножении на Ларморову частоту даст увеличение индекса гирации g в соответствии с (7.16).

Здесь следует отметить несколько особенностей. Во-первых, увеличение доли металлической компоненты (или, что тоже самое, уменьшение диэлектрической компоненты) приводит к увеличению пика n на частоте плазмонного резонанса. Данный вывод имеет экспериментальное подтверждение в работе [A13], где чётко показано, что уменьшение толщины слоя феррит-граната на плазмонных наночастицах приводит к росту коэффициента усиления эффекта Фарадея.

Во-вторых, в окрестности плазмонного резонанса наблюдается не только увеличение показателя преломления на резонансной длине волны, но и некоторое ослабление в области коротких длин волн. Таким образом, Постулат Б:

«В магнитоплазмонном нанокompозите наблюдается как усиление эффекта Фарадея на резонансных длинах волн ЛПР, так и некоторое его ослабление в области коротких, относительно ЛПР, длин волн».

Данный постулат находит экспериментальное подтверждение в многочисленных статьях (рис. 7.3). Видно, что в спектрах Фарадеевского вращения для магнитоплазмонных нанокompозитов, состоящих из плазмонных наночастиц золота в матрице висмут-замещённого феррит-граната, наблюдается пик усиления эффекта Фарадея по сравнению с чистым гранатом на резонансной длине волны и некоторое ослабление эффекта в области коротких, относительно резонанса, длин волн. На рис. 7.3 участки ослабления магнитооптического вращения выделены красным овальным контуром.

Таким образом представленная электродинамическая модель не только объясняет физическую природу усиления магнитооптического эффекта Фарадея в металл-диэлектрических композитах, но и поясняет экспериментально наблюдаемый эффект ослабления магнитооптического вращения.

Следует, однако, отметить, что представленная модель предполагает применение модели эффективной среды в конечном выражении для недиагональных компонентов тензора диэлектрической проницаемости, что является некоторым допущением.

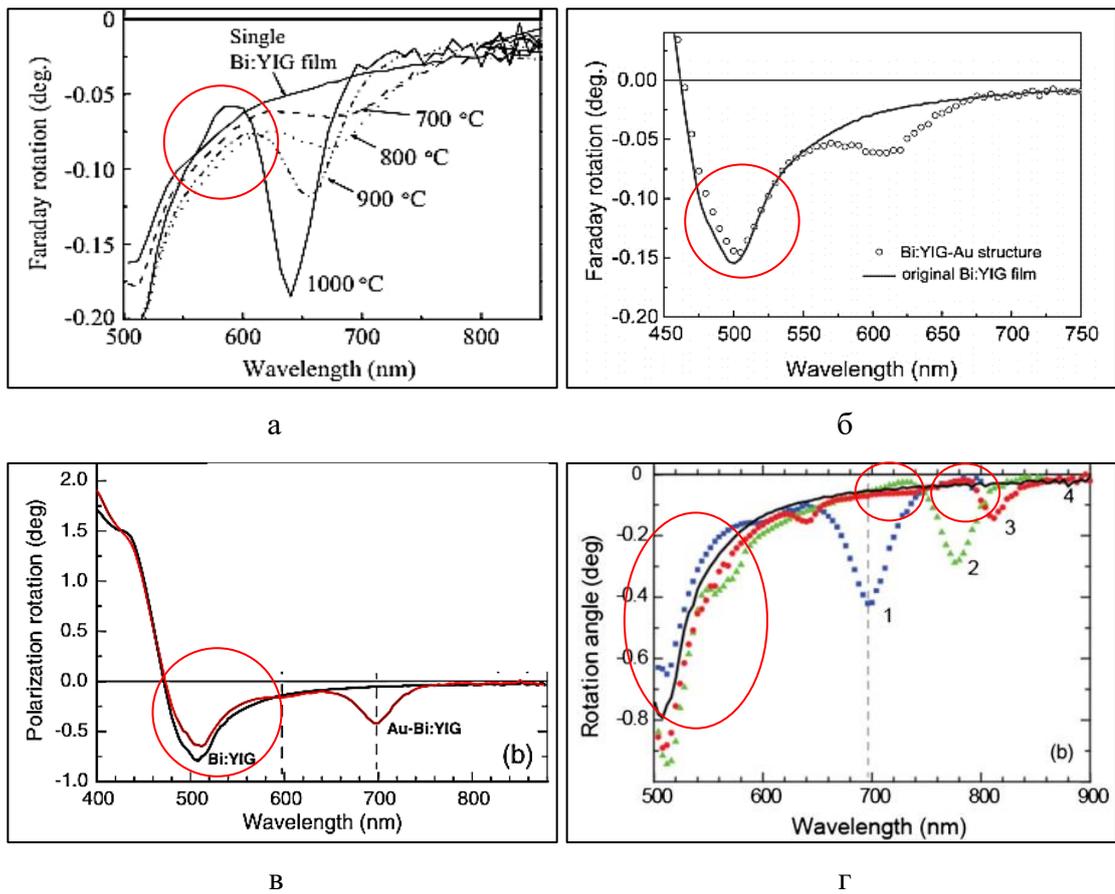


Рис. 7.3. Экспериментальное подтверждение ослабления эффекта Фарадея в магнито-плазмонных композитах: а – [83], б – [82], в – [31], г – [85].

Более корректным является расчёт непосредственно тензора эффективной диэлектрической проницаемости с учётом модели Максвелла Гарнетта [147–149]. Запишем тензора диэлектрической проницаемости для диэлектрической и металлической компонент магнитоплазмонного композита. Будем считать магнитооптическую среду изотропной абсолютно прозрачной, т.е. диагональные члены тензора не содержат мнимой части, напротив, плазмонная подсистема будет поглощающей, но магнитооптически не активной, т.е. тензор не содержит недиагональных членов, при этом все диагональные члены комплексны.

Запишем для диэлектрической матрицы:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -g & 0 \\ g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon & -ig & 0 \\ ig & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (7.18.1)$$

и для плазмонной подсистемы:

$$\varepsilon_m = \begin{pmatrix} \varepsilon'_m & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_m \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \varepsilon''_m & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon''_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon''_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_m & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m \end{pmatrix}, \quad (7.18.2)$$

где $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$

Рассмотрим разреженную плазмонную систему из далеко отстоящих золотых наночастиц, для которой справедлива формула Максвелла (1.12). Перепишем (1.12) в виде:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon \left(1 + 3f_m \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} \right) = \varepsilon + 3f_m \varepsilon \cdot A \cdot B^{-1} = \varepsilon + 3f_m M, \quad (7.19)$$

где

$$A = \varepsilon_m - \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_m - \varepsilon & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_m - \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m - \varepsilon \end{pmatrix}, \quad (7.20.1)$$

$$B = \varepsilon_m + 2\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_m + 2\varepsilon & -i2g & 0 \\ i2g & \varepsilon_m + 2\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m + 2\varepsilon \end{pmatrix}. \quad (7.20.2)$$

Подставляя (7.18.1), (7.20.1) и (7.20.2) во второе слагаемое (7.19), получаем тензор с компонентами:

$$M_{11} = M_{22} = \frac{3f_m}{\det B} \left[(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon) - 2g^2(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon) \right], \quad (7.21.1)$$

$$M_{12} = -M_{21} = \frac{3f_m}{\det B} \left[2ig(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) - ig(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right], \quad (7.21.2)$$

$$M_{23} = M_{32} = M_{31} = M_{13} = 0, \quad (7.21.3)$$

$$M_{33} = \frac{3f_m}{\det B} \left[(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2)((\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 - 4g^2) \right]. \quad (7.21.4)$$

В данном тензоре за магнитооптическое вращение будут отвечать недиагональные члены M_{12} и M_{21} , подставляя которые в (7.19) получим для нового коэффициента гирации эффективной среды:

$$g_{eff} = \frac{1}{i} \left[ig + \frac{3f_m}{\det B} \left(-2ig(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) + ig(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right) \right]. \quad (7.22)$$

Учитывая, что угол Фарадеевского вращения пропорционален коэффициенту гирации, можно рассчитать коэффициент усиления эффекта Фарадея в магнитоплазмонном композите относительно чистой магнитооптической среды в виде:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{g_{eff}}{g} = 1 + \frac{3f_m}{\det B} \left[-2(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) + (\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right] = \\ &= 1 + \frac{3f_m}{\det B} (\Im - 2\Re). \end{aligned} \quad (7.23)$$

Учитывая, что $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ преобразуем слагаемые в (7.23) к виду:

$$\begin{aligned} \Im &= \left[(\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^2 \right] - 2\varepsilon''_m{}^2(\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right] + \\ &+ i \left[\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^3 + 2\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)(\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \right], \end{aligned} \quad (7.24.1)$$

$$\Re = \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) - \varepsilon\varepsilon''_m{}^2 \right] + i \left[\varepsilon''_m (\varepsilon\varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) + \varepsilon\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right]. \quad (7.24.2)$$

С учётом (7.24.1) и (7.24.2) запишем:

$$\begin{aligned} C' = \text{Re}(\Im - 2\Re) &= \left[(\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^2 \right] - 2\varepsilon''_m{}^2(\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right] - \\ &- 2 \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) - \varepsilon\varepsilon''_m{}^2 \right], \end{aligned} \quad (7.25.1)$$

$$\begin{aligned} C'' = \text{Im}(\Im - 2\Re) &= \left[\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^3 + 2\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)(\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \right] - \\ &- 2 \left[\varepsilon''_m (\varepsilon\varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) + \varepsilon\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right]. \end{aligned} \quad (7.25.2)$$

Для (7.23.2) запишем определитель:

$$\begin{aligned}
\det B &= (\varepsilon'_m + 2\varepsilon + i\varepsilon''_m)^3 - 4g^2(\varepsilon'_m + 2\varepsilon) - i4g^2\varepsilon''_m = \\
&= \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^3 - 3\varepsilon''_m(\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right] + i \left[3\varepsilon''_m(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^3 \right] = \\
&= D' + iD''.
\end{aligned} \tag{7.26}$$

Подставляя (7.25.1), (7.25.2) и (7.26) в (7.23) получим для коэффициента усиления:

$$\eta = 1 + 3f_m \frac{C' + iC''}{D' + iD''} = 1 + 3f_m \left[\frac{C'D' + C''D''}{D'^2 + D''^2} + i \frac{C''D' - C'D''}{D'^2 + D''^2} \right] = \eta' + i\eta'' = |\eta| e^{i\varphi}. \tag{7.27}$$

Как видно из (7.22) и (7.27) коэффициент гирации для эффективной магнито-плазмонной среды g_{eff} и, соответственно, коэффициент усиления эффекта Фарадея η являются комплексными величинами. На рис. 7.4 представлены графики спектральной зависимости для модуля $|\eta|$ и аргумента φ коэффициента усиления эффекта Фарадея при разном значении доли металлической компоненты f_m (указана в легенде). Диэлектрическая проницаемость золота рассчитывалась согласно (2.19) с учётом рис. 2.16 для наночастиц радиусом 50 нм.

Видно, что модуль коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ (рис. 7.4а) в области плазмонного резонанса ($\lambda = 655$ нм) имеет локальный спектральный максимум. Значение $|\eta|$ в максимуме растёт с увеличением доли металлической компоненты f_m (с уменьшением доли диэлектрической компоненты). Данный аналитический результат согласуется с экспериментальными данными работы [A13], где показано, что уменьшение толщины слоя граната в плазмонном нанокompозите GGG/Au_(NP)/BiIG приводит к увеличению коэффициента усиления магнитооптического вращения.

Здесь также нужно отметить, что в области малых длин волн относительно ЛПР модуль коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ становится меньше 1, что свидетельствует об ослаблении эффекта Фарадея. Данный факт экспериментально подтверждается результатами работ [31, 82, 83, 85] и уже демонстрировался на рис. 7.3.

Физический смысл аргумента φ комплексного коэффициента усиления есть угол эллиптичности [150]. На рис. 7.4б видно, что эллиптичность в окрестности плазмонного резонанса меняет знак при переходе от малых длин волн к большим относительно резонансной длины волны, а в самом резонансе $\varphi = 0$ при любом содержании металлической фазы. Данное изменение эллиптичности экспериментально подтверждено в работе [84].

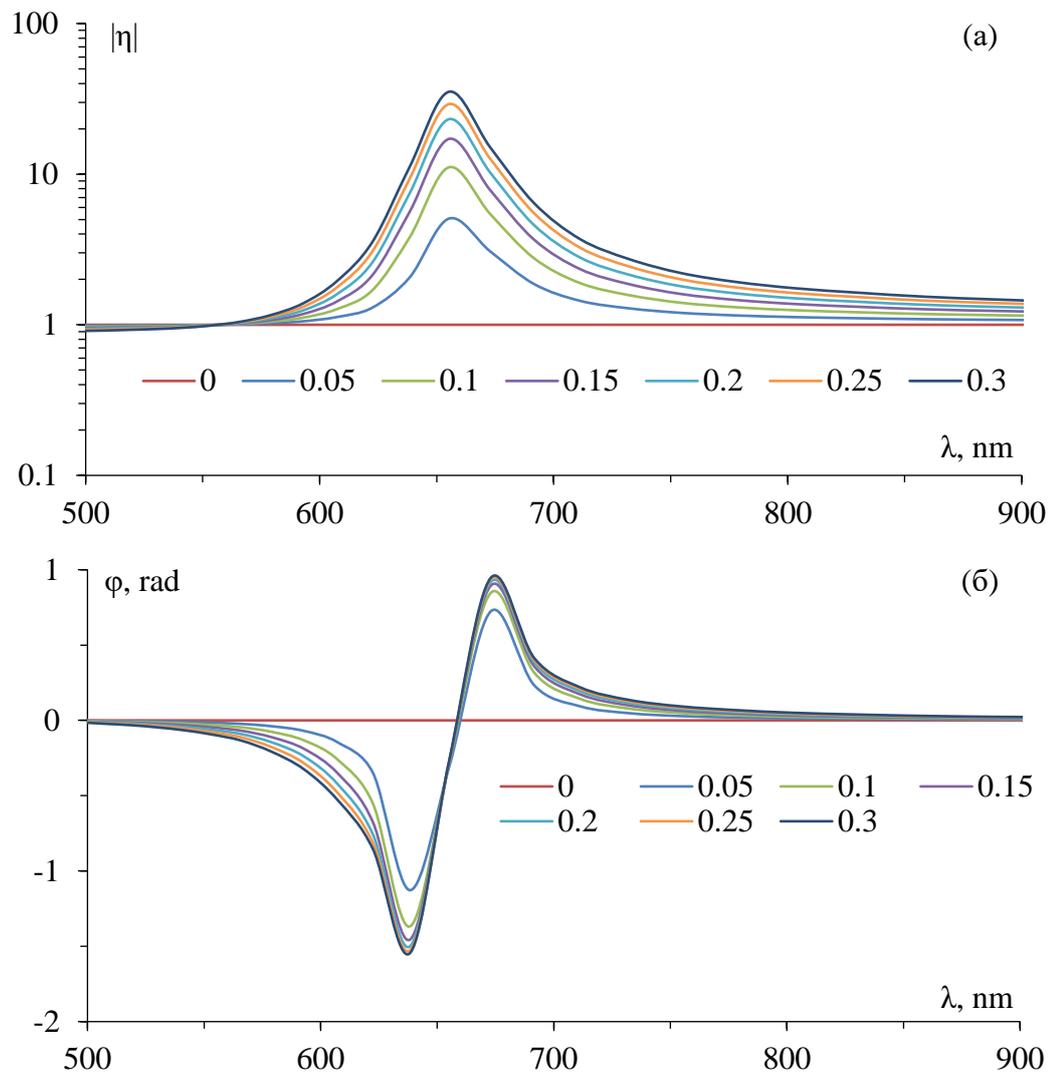


Рис. 7.4. Расчётная спектральная зависимость для модуля $|\eta|$ (а) и аргумента φ (б) коэффициента усиления эффекта Фарадея на основании (7.27).

Таким образом, Постулат В:

«Комплексный индекс гирации в магнитоплазмонном композите кроме поворота плоскости поляризации описывает спектральные свойства знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса».

Наличие такой знакопеременной эллиптичности в окрестности ЛПР в магнитоплазмонном нанокompозите является причиной асимметричности Фарадеевского вращения при намагничивании среды вдоль и навстречу вектору распространения световой волны. Данный эффект асимметричности магнитооптического вращения наблюдался экспериментально и описан в главе 4. Рассмотрим феноменологический подход к этому явлению.

7.2 Асимметричное магнитооптическое вращение

Экспериментально асимметричное магнитооптическое вращение наблюдается либо в виде «искривления» спектральных кривых магнитооптического вращения для магнитоплазмонного нанокompозита по сравнению с чистой магнитооптической матрицей [A15, A26], либо в виде вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса [A4]. На рис. 7.5 представлены оба вида экспериментального наблюдения асимметрии магнитооптического вращения.

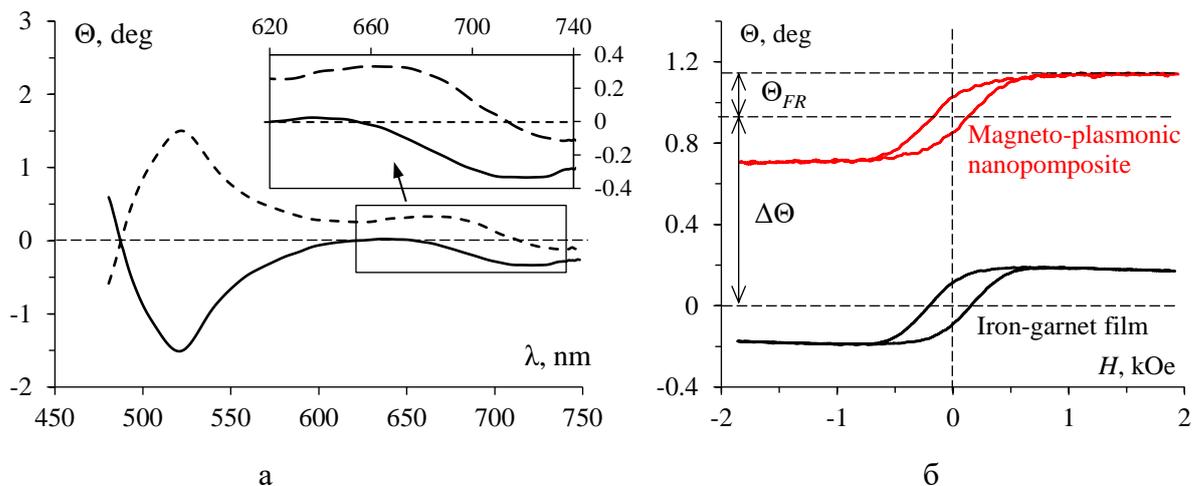


Рис. 7.5. Экспериментальное наблюдение асимметричного эффекта Фарадея:
 а – «искривление» спектральных кривых магнитооптического вращения [A26]
 б – вертикальное смещение магнитооптической петли гистерезиса [A4]

Данный эффект асимметрии характеризуется величиной «искривления» спектральных кривых магнитооптического вращения $\Delta\Theta$ (Фарадеевская «дельта»). При измерении магнитооптических петель гистерезиса (рис. 7.5б) параметр $\Delta\Theta$ определяется как сдвиг центра петли относительно начала координат. Данный параметр является спектрально зависимым и при измерении спектральных кривых магнитооптического вращения может быть найден как центральная линия между кривыми, измеренными в магнитных полях $H+$ (когда вектор поля сонаправлен с вектором излучения) и $H-$ (когда вектор поля противоположен с вектором излучения). Математически это выражается в виде формулы (4.3).

В экспериментальной работе [84], а также работах соискателя [A15, A26] показано, что параметр асимметрии эффекта Фарадея $\Delta\Theta$ и эллиптичность – это одно и то же, и в области ЛПР спектральная характеристика $\Delta\Theta$ качественно полностью совпадает с

производной от коэффициента пропускания. Таким образом, спектральное положение максимума и минимума Фарадеевской «дельты» определяется шириной резонансной линии ЛППР, а точнее шириной пика поглощения на зависимости мнимой части $\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}})$ для композитной среды.

Эффект асимметрии магнитооптического вращения в [82, 84] по мнению авторов связан с локализованным плазмонным резонансом (ЛППР-индуцированное вращение) для *s*- и *p*-поляризованных волн в анизотропной системе наночастиц золота. При этом авторы делают оговорку, что на РЭМ-снимках анизотропия распределения наночастиц не прослеживается в явном виде.

Очевидно, что этот эффект асимметрии магнитооптического вращения (вертикальное смещение магнитооптической петли гистерезиса) обусловлен добавкой $\Delta\Theta$ к углу поворота плоскости поляризации. Эта добавка не зависит от величины и знака внешнего магнитного поля, а её величина определяется спектральным положением относительно плазмонного резонанса в самоорганизующихся наночастицах золота. Изменение знака «дельты» Фарадея и положения её максимумов, обусловленное шириной резонансной линии ЛППР, можно объяснить следующим образом.

Как было показано в [151], распределение самоорганизующихся наночастиц золота GGG/Au_(NP) по размерам имеет квазисимметричную форму и хорошо описывается функцией Гаусса (рис. 7.6а). На резонансной частоте ν_{LPR} (максимум поглощения) условия резонанса выполняются для наночастиц наиболее вероятного размера (максимум распределения). Для частиц размером меньше «резонансной» (красная область) собственная частота превышает частоту возбуждающего поля ν_{LPR} («опережающая» частота), при этом поляризация и связанный с ней дипольный момент частицы всегда направлены против поля. Для частиц размером больше «резонансной» (зеленая область) собственная частота будет ниже частоты возбуждающего поля ν_{LPR} («отстающая» частота), поэтому частицы будут поляризованы вдоль поля [152].

Известно, что вблизи состояния ЛППР резонирующий диполь (в нашем случае это наночастица) индуцирует вокруг себя сильное электромагнитное поле [45, 153]. Это поле локализуется вокруг резонатора и проникает в окружающую диэлектрическую среду на расстояние около 100 нм. Очевидно, что частицы, имеющие «опережающую» и «отстающую» собственную частоту (относительно частоты возбуждающего поля), будут индуцировать резонансные поля противоположного направления.

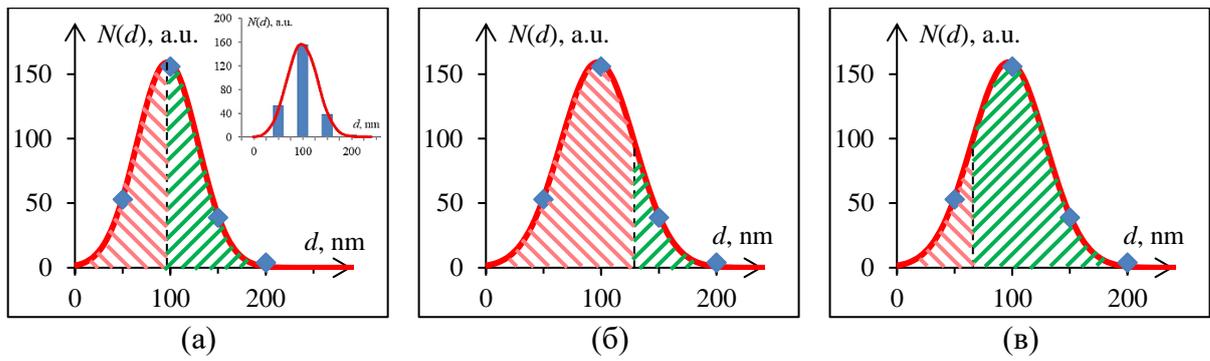


Рис. 7.6. Изменение резонансных условий для наночастиц разного размера (для объяснения особенностей асимметрии эффекта Фарадея).

Рассмотрим состояние резонирующей системы, когда частота возбуждающего поля равна ν_{LPR} (рис. 7.6а). В этом случае количество частиц с «опережающей» собственной частотой равно числу частиц с «отстающей» собственной частотой (красная и зеленая заштрихованные области равны). Таким образом, резонансные поля резонирующих наночастиц будут взаимно компенсированы и их влияние на слой феррита-граната будет минимальным. Это объясняет нулевое значение параметра $\Delta\Theta$ на резонансной длине волны ЛПР.

Когда частота возбуждающего поля меньше ν_{LPR} , строгие резонансные условия выполняются для более крупных частиц (рис. 7.6б). При этом количество частиц с «опережающей» собственной частотой (красная заштрихованная область) значительно превышает количество частиц с «отстающей» собственной частотой (зеленая заштрихованная область). Таким образом, вблизи «мелких» частиц, поляризованных против возбуждающего поля, возникает нескомпенсированное резонансное поле, приводящее к ненулевому смещению магнитооптической петли гистерезиса $\Delta\Theta$.

Когда частота возбуждающего поля превышает ν_{LPR} , строгие резонансные условия выполняются для более мелких частиц (рис. 7.6в). При этом количество частиц с «опережающей» собственной частотой (красная заштрихованная область) существенно меньше числа частиц с «отстающей» собственной частотой (зеленая заштрихованная область). В этом случае вблизи (крупных) частиц, поляризованных вдоль возбуждающего поля, возникает нескомпенсированное резонансное поле и наблюдается ненулевое смещение $\Delta\Theta$ со знаком, противоположным случаю на рис. 7.6б.

На основании вышеизложенного становится очевидной спектральная связь между максимумами $\Delta\Theta$ и шириной резонансной линии ЛПР. Максимальное смещение $\Delta\Theta$ наблюдается при условии, что в резонансе участвует максимальное число нескомпенсированных осцилляторов, т.е. число частиц с «опережающей» собственной

частотой максимально превышает число частиц с «отстающей» собственной частотой (или наоборот).

Таким образом, эффект асимметричного магнитооптического вращения (вертикального смещения петли магнитооптического гистерезиса) имеет плазмонную природу, а спектральная зависимость параметра $\Delta\Theta$ полностью определяется положением и формой резонансной линии различных мод ЛПР.

Физический смысл асимметричного магнитооптического вращения (вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса) обусловлен появлением дополнительной эллиптичности и заключается в проявлении эффекта двулучепреломления Коттона–Мутона [154]. При этом намагничённость образца в направлении, нормальном к волновому вектору излучения, возникает за счёт магнитной составляющей электромагнитного поля резонирующих наночастиц. Изменение знака $\Delta\Theta$ при прохождении через точку резонанса обусловлено изменением соотношения крупных и малых плазмонных наночастиц по отношению к частицам, находящимся в резонансе.

Известно, что эффект Коттона–Мутона обусловлен, как и эффект Фарадея, Зеемановским расщеплением при перпендикулярном распространении световой волны относительно вектора \mathbf{H} внешнего поля [146]. При этом возникает разница показателей преломления для p и s -компонент волны, которая обуславливает набег разности фаз и на выходе приводит к появлению эллиптичности пучка. Данная разность показателей преломления:

$$n_p - n_s = n|_{H=0} \cdot KH^2, \quad (7.28)$$

где K – постоянная Коттона–Мутона.

Таким образом видно, что разность показателей преломления для p и s -компонент пропорциональна напряжённости магнитного поля в квадрате, а для случая переменного поля пропорциональна плотности энергии магнитного поля $U = 2\mu_0 H^2$.

В случае ЛПР энергия поля резонирующей плазмонной частицы определяется долей поглощаемой мощности возбуждающего излучения, т.е. коэффициентом экстинкции (без учёта рассеяния). Коэффициент экстинкции $Q_{ext} = f(r, \lambda)$ определяется уравнением (2.15) и является функцией размера частицы r и длины волны λ .

Ансамбль самоорганизующихся плазмонных наночастиц может описываться различными функциями распределения по размерам $N(r)$: Лифшица–Слэзова [155–158], Релея [159], логарифмическим Гауссианом [160] и т.д. Ограничимся классическим

распределением Гаусса для описания дисперсии наночастиц по размерам, что продемонстрировано во многих работах [148, А4, А8, А13, А15]. Запишем его в виде:

$$N(r) = \frac{C}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (7.29)$$

где r_0 – наиболее вероятный размер плазмонных наночастиц, σ – среднеквадратичное отклонение, C – нормирующая константа.

Поскольку имеет место разброс наночастиц по размерам (рис. 7.7), то очевидно, что при освещении такого ансамбля светом с длиной волны λ некоторое количество частиц размером r_λ будет находится непосредственно в резонансных условиях, остальные частицы в количестве N_1 будут находится «левее» от резонанса (т.е. их размер меньше чем у резонансных частиц, а собственная плазмонная частота больше), а в количестве N_2 – «правее» от резонанса (размер больше, а частота меньше).

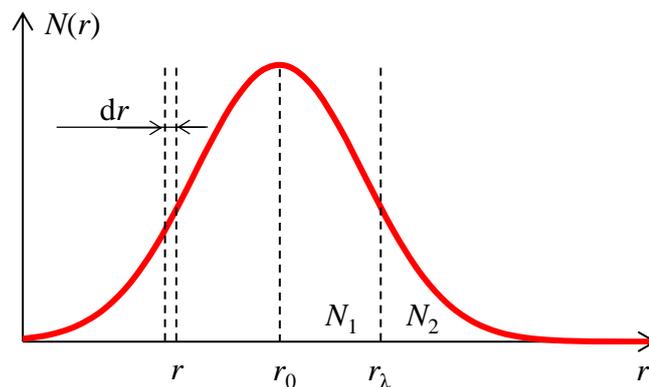


Рис. 7.7. К объяснению знакопеременной асимметрии эффекта Фарадея.

Очевидно, что

$$N_1 = \int_0^{r_\lambda} N(r) dr, \quad (7.30.1)$$

$$N_2 = \int_{r_\lambda}^{r_{\max}} N(r) dr. \quad (7.30.2)$$

Экстинкция наночастиц имеющих размеры в диапазоне от r до $r + dr$ на длине волны λ

$$dQ = N(r)Q(r, \lambda) dr. \quad (7.31)$$

Как было показано выше, для частиц размером меньше относительно резонансных собственная частота является «опережающей» (больше, чем частота возбуждающего поля), следовательно, магнитная компонента ближнего плазмонного поля будет направлена противоположно магнитной компоненте возбуждающей световой волны. Для частиц размером больше относительно резонансных, наоборот, собственная частота является «отстающей» (меньше, чем частота возбуждающего поля), т.е. магнитная компонента ближнего плазмонного поля будет сонаправлена с магнитной компонентой возбуждающего света. Результирующее плазмонное электромагнитное поле будет в макроскопическом масштабе определяться суперпозицией полей «отстающих» и «опережающих» частиц, а энергия такого поля будет пропорциональна разности экстинкции для частиц размером меньше r_λ и частиц размером больше r_λ .

Для «опережающих» частиц запишем:

$$Q_+(\lambda) \equiv Q|_{r < r_\lambda} = \int_0^{r_\lambda} N(r)Q(r, \lambda) dr, \quad (7.32.1)$$

аналогично для «отстающих» частиц

$$Q_-(\lambda) \equiv Q|_{r > r_\lambda} = \int_{r_\lambda}^{r_{\max}} N(r)Q(r, \lambda) dr, \quad (7.32.2)$$

где предел интегрирования r_λ находится из условия резонанса (2.16) $\text{Re}(\epsilon_{\text{NP}} + 2\epsilon_{\text{env}}) = 0$ для однородной диэлектрической матрицы, либо (2.23) $\text{Re}(\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_{\text{env}} \epsilon_b) = 0$ для случая наночастиц в диэлектрической оболочке.

На практике чаще используется интервальная гистограмма распределения наночастиц по размерам [A15]. В этом случае уравнения (7.32.1) и (7.32.2) будут иметь вид:

$$Q_+ = \sum_{i=1}^{r_\lambda/\Delta r} N(i)Q(r_i, \lambda)\Delta r, \quad (7.33.1)$$

$$Q_- = \sum_{i=(r_\lambda/\Delta r)+1}^{r_{\max}/\Delta r} N(i)Q(r_i, \lambda)\Delta r, \quad (7.33.2)$$

где i – номер интервала в гистограмме распределения плазмонных наночастиц по размерам, $N(i)$ – высота i -ого столбца, r_i – координата середины i -ого столбца, Δr – ширина столбца (интервал разбиения).

Таким образом

$$(n_p - n_s) \sim H^2 \sim U \sim (Q_+ - Q_-). \quad (7.34)$$

То есть разница показателей преломления для p и s -компонент света с длиной волны λ определяется разницей суммарной экстинкции для «опережающих» и «отстающих» плазмонных наночастиц.

Выразим угол эллиптичности φ , возникающей в результате эффекта Коттона–Мутона, через разность показателей преломления $\Delta n = n_p - n_s$ для p и s -компонент света. Запишем выражение для компонент вектора \mathbf{E} световой волны, прошедшей через намагниченную среду расстояние l .

$$E_s = E_{s0} e^{-i\Psi} = E_{s0} e^{-2\pi i(n_s l/\lambda)}, \quad (7.35.1)$$

$$E_p = E_{p0} e^{-i\Psi + \varphi} = E_{p0} e^{-2\pi i[(n_s + \Delta n)l/\lambda]} = E_{p0} e^{-2\pi i(n_s l/\lambda)} e^{-2\pi i(\Delta n l/\lambda)}. \quad (7.35.2)$$

Отсюда угол эллиптичности:

$$\varphi = -2\pi \frac{l}{\lambda} (n_p - n_s). \quad (7.36)$$

Таким образом видно, что эффект асимметрии магнитооптического Фарадеевского вращения есть результат двулучепреломления в результате эффекта Коттона–Мутона при прохождении света через среду, намагниченную нормально к вектору распространения волны под действием магнитной составляющей поля резонирующих плазмонных наночастиц.

7.3 Гибридизация резонансных мод

В данном разделе речь пойдёт о гибридизации мод резонанса Фабри-Перо (ФП) и Таммовского плазмонного резонанса (ТПР), которая была экспериментально обнаружена в магнито-фотонных кристаллах с плазмонным покрытием и подробно описана в главе 6.

Как было показано, при спектральном совмещении мод ФП и ТПР происходит их гибридизация, которая проявляется в аномальном усилении оптического пропускания и спектральном «расталкивании» резонансных пиков. То есть микрорезонаторная и плазменная подсистемы образуют связанную колебательную систему с двумя собственными модами.

Подобную систему можно рассматривать на примере модели двух связанных осцилляторов с разным коэффициентом затухания [161]. Введём коэффициент связи g_b , имеющий размерность частоты в квадрате, такой, что частоты собственных мод связанной гибридизованной системы будут связаны соотношением:

$$|\omega_2^2 - \omega_1^2| = 2g_b. \quad (7.37)$$

По аналогии с моделью связанных осцилляторов, будем считать ω_2 – частотой противофазных колебаний, а ω_1 – синфазных.

Оценим величину g_b . Так, на рис. 6.11 при гибридизации Таммовской моды и моды Фабри–Перо второго порядка спектральное положение резонансных пиков составляет 630 нм и 642 нм. Это соответствует частотам $\omega_1 = 2.936 \cdot 10^{15}$ рад/с и $\omega_2 = 2.992 \cdot 10^{15}$ рад/с. Следовательно, коэффициент связи $g_b = 1.658 \cdot 10^{29}$ рад²/с². Несмотря на большое значение, g_b меньше ω_1^2 почти на 2 порядка, поэтому связь можно считать слабой.

Физическая суть данной связи между двумя разными по своей природе модами, очевидно, обусловлена изменением условий их одновременного возбуждения, а именно условиями формирования стоячей волны. В случае несвязанных, либо связанных синфазных колебаний мы имеем невозмущённое состояние, а значит для падающей и отражённой волн можно записать:

$$\chi_1 = A_0 \sin(\omega t + kx), \quad (7.38.1)$$

$$\chi_2 = A_0 \sin(\omega t - kx). \quad (7.38.2)$$

Их сумма даёт хорошо известное уравнение стоячей волны:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 = 2A_0 \cos kx \cdot \sin \omega t = 2A_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cdot \sin \omega t, \quad (7.39)$$

где условие формирования пучностей:

$$\frac{2\pi x}{\lambda} = \pm \pi n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (7.40.1)$$

и узлов:

$$\frac{2\pi x}{\lambda} = \pm (2n+1) \frac{\pi}{2}. \quad (7.40.2)$$

Из условия формирования пучности (7.40.1) выразим длину волны:

$$\lambda = \frac{2x}{n}. \quad (7.41)$$

В случае связанных противофазных колебаний возникает возмущённое гибридное состояние. В этом случае взаимодействие падающей волны с Таммовскими плазмонами приведёт к дополнительному сдвигу фазы электромагнитной волны. Для удобства будем рассматривать падающую и отражённую волны в виде:

$$\chi'_1 = A_0 \sin(\omega t + kx - \delta), \quad (7.42.1)$$

$$\chi'_2 = A_0 \sin(\omega t - kx + \delta). \quad (7.42.2)$$

Аналогично, складывая (7.42.1) и (7.42.2), для стоячей волны получим:

$$\chi' = \chi'_1 + \chi'_2 = 2A_0 \cos(kx - \delta) \cdot \sin \omega t = 2A_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \delta\right) \cdot \sin \omega t, \quad (7.43)$$

где пучности удовлетворяют равенству:

$$\frac{2\pi x}{\lambda} + \delta = \pm \pi n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (7.44.1)$$

и узлы:

$$\frac{2\pi x}{\lambda} + \delta = \pm(2n+1)\frac{\pi}{2}. \quad (7.44.2)$$

Из условия формирования пучности (7.44.1) выразим длину волны для гибридного резонанса:

$$\lambda = \frac{2x}{n + \delta/\pi}. \quad (7.45)$$

Из (7.41) и (7.45) найдём разницу резонансных длин волн для собственных мод гибридной системы.

$$\Delta\lambda = \frac{2x}{n} - \frac{2x}{n + \delta/\pi} = \frac{2x \cdot \delta/\pi}{n(n + \delta/\pi)}. \quad (7.46)$$

Учитывая, что при $n = 1$, $x = \lambda/2$ (первая пучность), получим:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda \cdot \delta/\pi}{1 + \delta/\pi}. \quad (7.47)$$

Таким образом, разница резонансных длин волн для собственных мод гибридной системы определяется набегом фазы δ , который зависит от коэффициента связи g_b . Для отыскания выражения для связи g_b и δ преобразуем (7.41) и (7.45):

$$\omega_1 = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{\pi c}{x} n, \quad (7.48.1)$$

$$\omega_2 = \frac{\pi c}{x} (n + \delta/\pi). \quad (7.48.2)$$

С учётом (7.37)

$$g_b = \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} = \frac{2\pi^2 c^2}{\lambda^2} \left(\frac{\delta^2}{\pi^2} + 2\frac{\delta}{\pi} \right). \quad (7.49)$$

Решая квадратное уравнение (7.49) относительно фазы δ получим с точностью до 2π :

$$\delta = \frac{-2\pi \pm \sqrt{4\pi^2 + (2\pi^2 g_b / \omega_1^2)}}{2} = \pi \left[-1 \pm \sqrt{1 + \left(\frac{g_b}{2\omega_1^2} \right)} \right] \approx \frac{g_b}{4\omega_1^2} \pi. \quad (7.50)$$

Таким образом видно, что наличие связи g_b приводит к фазовому сдвигу δ для отражённой волны, что приводит к сдвигу резонансной длины волны и появлению двух собственных мод в связанной системе ФП–ТПР.

Краткие выводы.

Таким образом, в главе дано математическое объяснение наблюдаемых эффектов плазмонного усиления магнитооптического эффекта Фарадея, асимметрии магнитооптического вращения в магнитоплазмонных нанокompозитах и гибридизации микрорезонаторных и Таммовских плазмонных мод в магнитофотонных кристаллах с плазмонным покрытием.

Показано, что усиление магнитооптического эффекта Фарадея за счёт мод локализованного плазмонного резонанса обусловлено воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом и определяется недиагональными членами эффективного тензора диэлектрической проницаемости. При этом в магнитоплазмонном нанокompозите наблюдается как усиление эффекта Фарадея на резонансных длинах волн ЛПР, так и некоторое его ослабление в области коротких, относительно ЛПР, длин волн.

Аналитически показано, что комплексный индекс гирации в недиагональных членах тензора эффективной диэлектрической проницаемости для магнитоплазмонного композита кроме поворота плоскости поляризации описывает спектральное изменение знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса.

Предложена модель для описания эффекта асимметрии магнитооптического Фарадеевского вращения как результат двулучепреломления в результате эффекта Коттона-Мутона при прохождении света через среду, намагниченную нормально к вектору распространения волны под действием магнитной составляющей поля резонирующих плазмонных наночастиц.

Показано, что при спектральном совмещении мод Фабри-Перо и Таммовского плазмонного резонанса микрорезонаторная и плазмонная подсистемы образуют связанную колебательную систему с двумя собственными гибридованными модами. Физическая суть данной связи между двумя разными по своей природе модами обусловлена изменением условий их одновременного возбуждения, а именно условиями формирования стоячей волны для синфазных и противофазных колебаний.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе приведены результаты экспериментальных и модельных исследований трёх типов мультрезонансных плазмонных структур и нанокompозитов, в которых реализуются моды локализованного, поверхностного и Таммовского плазмонного резонанса. Исследованы структурные, оптические, плазмонные, магнитооптические и сенсорные свойства мультрезонансных плазмонных структур и композитов, а также построены соответствующие математические модели. По итогам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При формировании плазмонных покрытий методом конденсации из паровой фазы (перколяция) и при самоорганизации плазмонных наночастиц в результате термоактивированной грануляции плёнок (деперколяция) вторая производная от полного термодинамического потенциала в точке фазового перехода имеет разрыв, при этом энергия активации барьерной проводимости и дипольный момент на межчастичных барьерах могут выступать в качестве параметра порядка.

2. На примере плёнок висмут-замещённого феррит-граната показано, что при распылении поверхности тонкоплёночного образца высокоэнергетичными ионами Ag^+ возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, которая приводит к искажению экспериментально наблюдаемого профиля распределения элементов на интерфейсе по отношению к «реальному». Предложена методика аналитического анализа, которая позволяет восстановить «реальный» вид профиля без учёта воздействия ионно-стимулированной диффузии.

3. В мультрезонансных магнитоплазмонных нанокompозитах и гибридных структурах на основе плазмонных наночастиц помимо возбуждения мод локализованного плазмонного резонанса разного порядка возможно также образование локализованных мод связанных диполь-дипольных колебаний и гибридных мод локализованных и распространяющихся плазмонов. Все моды локализованного плазмонного резонанса, в том числе связанные и гибридные моды, приводят к усилению магнитооптических эффектов. Экспериментально получено рекордное усиление эффекта Фарадея в 21 раз в магнитоплазмонном нанокompозите за счёт дипольной моды плазмонного резонанса.

4. Показано, что усиление магнитооптического эффекта Фарадея за счёт мод локализованного плазмонного резонанса обусловлено воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом и описывается модулем комплексного индекса гирации в недиагональных членах эффективного тензора

диэлектрической проницаемости. При этом в магнитоплазмонном нанокompозите помимо усиления эффекта Фарадея на резонансных длинах волн локализованного плазмонного резонанса, наблюдается также его ослабление в области коротких, относительно резонанса, длин волн. Аргумент комплексного индекса гирации описывает спектральное поведение знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса. Данная эллиптичность приводит к возникновению асимметрии магнитооптического вращения.

5. В мультрезонансных магнитоплазмонных нанокompозитах экспериментально обнаружен эффект вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса (асимметричное магнитооптическое вращение) в окрестности мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе связанных диполь-дипольных мод. Показано, что асимметричное магнитооптическое вращение полностью определяется параметрами резонансной линии локализованного плазмонного резонанса и меняет знак при переходе через точку резонанса.

6. Исследование влияния окружающей среды и диэлектрического слоя на особенности возбуждения различных мод локализованного плазмонного резонанса для сенсорных применений показало, что зависимость положения спектральных линий различных мод локализованного плазмонного резонанса от показателя преломления среды или чувствительного слоя лиганда имеет линейный характер. Показано, что использование связанной $d-d$ -моды ЛПП для сенсорного детектирования изменения диэлектрической проницаемости чувствительного слоя лиганда на 50 % эффективнее, по сравнению с дипольной модой. Аналитически и экспериментально показано, что эффективная глубина проникновения ближнего поля резонирующих плазмонных наночастиц не превышает 150–160 нм.

7. Аналитически и экспериментально показана возможность создания мультрезонансных плазмонных структур на поверхностных плазмон-поляритонных модах. На основе результатов модельной оптимизации разработана и изготовлена структура, позволяющая совместить на одном устройстве плазмонные моды Кретчманна и Отто с оптимальной эффективностью возбуждения различных мод.

8. Продемонстрирована возможность использования двухмодовой плазмонной структуры Отто–Кретчманна в качестве дифференциального плазмонного сенсора (биосенсора) за счёт сравнения спектрального положения двух резонансных пиков: «сенсорного» по Кретчманну и «опорного» по Отто. Показано, что скорость срабатывания плазмонного биосенсора зависит от толщины внешнего диэлектрического слоя (лиганда), при этом максимальную скорость срабатывания имеет плазмонный сенсор с толщиной слоя лиганда около 40 нм. Скорость срабатывания плазмонного сенсора зависит от угла

падения возбуждающего луча и может быть увеличена более чем в 3 раза при его отклонении на 0.3–0.6 град относительно угла резонанса.

9. Обнаружено усиление на порядок магнитооптического эффекта Фарадея в эпитаксиальных плёнках феррит-граната за счёт моды поверхностного плазмон-поляритонного резонанса в плазмонном покрытии, нанесённом поверх магнитооптической плёнки. Выявлены основные закономерности этого явления.

10. Экспериментально изготовлены и исследованы различные типы мультрезонансных структур на базе фотонных (магнитофотонных) кристаллов и плазмонных покрытий (Таммовские плазмонные структуры). Показано, что в таких структурах помимо оптических мод Фабри-Перо разного порядка возбуждаются также Таммовские плазмонные моды, при этом попытка спектрального сближения мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов приводит к их гибридизации. Показано, что гибридизация мод Фабри-Перо и Таммовского плазмонного резонанса обусловлена образованием единой связанной колебательной системы с двумя собственными модами. Физическая суть данной связи обусловлена изменением условий их одновременного возбуждения, а именно условиями формирования стоячей волны для синфазных и противофазных колебаний.

11. Показано, что все резонансные моды в мультрезонансных магнитоплазмонных Таммовских структурах приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея, в том числе гибридизованные моды. Эффективность усиления Фарадеевского вращения в значительной мере зависит от удалённости области пространственной локализации резонансной моды относительно магнитооптического слоя. Определены оптимальные параметры структур, позволяющие добиться максимального оптического резонансного пропускания, максимального усиления эффекта Фарадея и максимальной магнитооптической добротности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McPeak K.M., Jayanti S.V., Kress S.J.P., Meyer S., Iotti S., Rossinelli A., Norris D.J. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes // ACS Photonic. – 2015. – V. 2, N. 3. – P. 326–333.
2. Zhenmeng P., Hong Y. PtAu Bimetallic Heteronanostructures Made by Post-Synthesis Modification of Pt-on-Au Nanoparticles // Nano Res. – 2009. – V. 2. – P. 406–415.
3. Минайчев В.Е. Вакуумное оборудование для нанесения пленок. – М.: «Машиностроение», 1978. – 60 с.
4. Технология тонких пленок: справочник в 2 т. / (под ред. Л.Майссела, Р. Глэнга) [пер с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолок] – М.: “Сов. Радио”, 1977. – Т.1. 1977. - 664 с.
5. Технология тонких пленок: справочник в 2 т. / (под ред. Л.Майссела, Р. Глэнга) [пер с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолок] – М.: “Сов. Радио”, 1977. – Т.2. 1977. – 768 с.
6. Панфилов Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 3. – С. 76 – 80.
7. Иванов А. Технология напыления тонких пленок // Современная светотехника. – 2010. – № 1. – С. 45 – 48.
8. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.
9. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
10. Geganken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrasonics Sonochemistry. – 2004. – V. 11. – P. 47.
11. Graves J.E., Sugden M., Litchfield R.E., Hutt D.A., Mason T.J., Cobley A.J. Ultrasound assisted dispersal of a copper nanopowder for electroless copper activation // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – V. 29. – P. 428–438.
12. Hurtado-Aviles E.A., Torres J.A., Trejo-Valdez M., Miguel C.R.T.-S., Villalpando I., Torres-Torres C. Ultrasonic Influence on Plasmonic Effects Exhibited by Photoactive Bimetallic Au-Pt Nanoparticles Suspended in Ethanol // Materials (Basel). – 2019. – V. 12(11). – P. 1791.

13. Kaur I., Ellis L.-J., Romer I., Tantra R., Carriere M., Allard S., Mayne-L'Hermite M., Minelli C., Unger W., Potthoff A., Rades S., Valsami-Jones E. Dispersion of Nanomaterials in Aqueous Media: Towards Protocol Optimization // *J. Vis. Exp.* – 2017. – V. 130. – P. 56074.
14. Balci F.M., Sarisoze S., Polat N., Guvenc C.M., Karadeniz U., Tertemiz A., Balci S. Laser assisted synthesis of anisotropic metal nanocrystals and strong light-matter coupling in decahedral bimetallic nanocrystals // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V. 3. – P. 1674–1681.
15. Liu P., Wang H., Li X., Rui M., Zeng H. Localized surface plasmon resonance of Cu nanoparticles by laser ablation in liquid media // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 79738–79745.
16. Popov A.A., Tselikov G., Dumas N., Berard Ch., Metwally Kh., Jones N., Al-Kattan A., Larrat B., Braguer D., Mensah S., Silva A.D., Estève M.-A., Kabashin A.V. Laser-synthesized TiN nanoparticles as promising plasmonic alternative for biomedical applications // *Scientific Reports.* – 2019. – V. 9. – P. 1194.
17. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. Физическая акустика, 1(Б). – М. Мир, 1967. – 138 с.
18. Степин С.Н., Катнов В.Е., Холмуродов Т.А., Мирзаев О.О. Оптические свойства золь-гель покрытий, содержащих наночастицы серебра // *Научный электронный журнал "Меридиан".* – 2020. – № 9(43). – С. 475-477.
19. Kumar K.V.A., Balu A., Ramachandran A., Unnikrishnan N.V., Selvaraj N.B. Sol-gel synthesized plasmonic nanoparticles and their integration into dye sensitized solar cells // *Applied Surface Science.* – 2019. – V. 491. – P. 670–674.
20. Epifani M., Giannini C., Tapfer L., Vasanelli L. Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2000. – V. 83(10). P. 2385–2393.
21. Mitra A., De G. Glass Nanocomposites. Synthesis, Properties and Applications. – Elsevier, [Chapter 6 – Sol-Gel Synthesis of Metal Nanoparticle Incorporated Oxide Films on Glass]. – 2016. – P. 145-163.
22. Niederberger M. Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40(9). P. 793–800.
23. Colombelli A., Lospinoso D., Rella R., Manera M.G. Shape Modulation of Plasmonic Nanostructures by Unconventional Lithographic Technique // *Nanomaterials.* – 2022. – V. 12. – P. 547.
24. Chiang N., Scarabelli L., Vinnacombe-Willson G.A., Pérez L.A., Dore C., Mihi A., Jonas S.J., Weiss P.S. Large-Scale Soft-Lithographic Patterning of Plasmonic Nanoparticles // *ACS Materials Lett.* – 2021. – V. 3(3). P. 282–289.

25. Pan Zh., Yu Y.F., Valuckas V., Yap Sh.L.K., Vienne G.G., Kuznetsov A.I., Plasmonic nanoparticle lithography: Fast resist-free laser technique for large-scale sub-50 nm hole array fabrication // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – V. 112. – P. 223101.
26. Sudheer, Porwal S., Bhartiya S., Rao B.T., Tiwari P., Srivastava H., Sharma T.K., Rai V.N., Srivastava A.K., Naik P.A. Diffraction efficiency of plasmonic gratings fabricated by electron beam lithography using a silver halide film // *Journal of Applied Physics.* – 2016. – V. 120. – P. 043101.
27. Taylor A.B., Michaux P., Mohsin A.S.M., Chon J.W.M. Electron-beam lithography of plasmonic nanorod arrays for multilayered optical storage // *Optics Express.* – 2014. – V. 22(10). – P. 13234–13243.
28. Cinel N.A., Bütün S., Özbay E. Electron beam lithography designed silver nanodisks used as label free nano-biosensors based on localized surface plasmon resonance // *Optics Express.* – 2012. – V. 20(3). – P. 2587–2597.
29. Barizuddin S., Bok S., Gangopadhyay S. Plasmonic Sensors for Disease Detection – A Review // *J. Nanomed. Nanotechnol.* – 2016. – V. 7. – P. 3.
30. Sturaro M., Zacco G., Zilio P., Surpi A., Bazzan M., Martucci A. Gold Nanodisks Plasmonic Array for Hydrogen Sensing at Low Temperature // *Sensors* – 2019. – V. 19. – P. 647.
31. Baryshev A.V., Uchida H., Inoue M. Peculiarities of plasmon-modified magneto-optical response of gold–garnet structures // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2013. – V. 30(9). – P. 2371.
32. Jiang X., Gu Q., Wang F., Lv J., Ma Zh., Si G. Fabrication of coaxial plasmonic crystals by focused ion beam milling and electron-beam lithography // *Materials Letters.* – 2013. – V. 100. – P. 192-194.
33. Lv J.-T., Yan Yu., Zhang W.-K., Liu Y.-H., Jiang Z.-Y., Si G.-Y. Plasmonic nanoantennae fabricated by focused Ion beam milling // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing.* – 2015. – V. 16. – P. 851–855.
34. Assayag G.B., Farcau C., Benzo P., Cattaneo L., Bonafos C., Pecassou B., Zwick A., Carles R. 3D patterning of Ag nanoparticles by ULE ion implantation and stencil soft lithography for plasmonic device applications // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2012. – V. 272. – P. 214–217.
35. Abasahl B., Santschi C., Raziman T.V., Martin O.J.F. Fabrication of plasmonic structures with well-controlled nanometric features: a comparison between lift-off and ion beam etching // *Nanotechnology.* – 2021. – V. 32. – P. 475202.

36. Horak M., Bukvisova K., Svarc V., Jaskowiec J., Krapek V., Sikola T. Comparative study of plasmonic antennas fabricated by electron beam and focused ion beam lithography // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – P. 9640.
37. Lipovskii A.A., Tagantsev D.K., Trushin A. How Activity Series Governs Transformation of Metal Nanoparticles in Glasses // *The journal of physical chemistry letters*. – 2022. – P. 8935-8938.
38. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. – М.: Наука, 1967. – 491 с.
39. Майер С. А. Плазмоника: теория и приложения. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. – 296 с.
40. Yin J., Zang Ya., Xu B., Li Sh., Kang J., Fang Y., Wu Zh., Li J. Multipole plasmon resonances in self-assembled metal hollow-nanospheres // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – P. 3934–3940.
41. Babich E., Reduto I., Lipovskii A. Diffusive Formation of Au/Ag Alloy Nanoparticles of Governed Composition in Glass // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – P. 4202.
42. Raza S., Kadkhodazadeh Sh., Christensen Th., Vece M.D., Wubs M., Mortensen N.A., Stenger N. Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6. – P. 8788.
43. Takayuki U., Tsuyoshi A., Hiroshi M., Daisuke I., Manabu F., Toshihiro T. Multipole Resonance Modes in Localized Surface Plasmon of Single Hexagonal/Triangular Gold Nanoplates // *Chemistry Letters* – 2007. – V. 36(2). – P. 318-319.
44. Kolwas K., Derkachova A. Plasmonic abilities of gold and silver spherical nanoantennas in terms of size dependent multipolar resonance frequencies and plasmon damping rates // *Opto-Electr. Rev.* – 2010. – V. 18(4). – P. 421.
45. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – P. 668-677.
46. Апресян Л.А., Власов Д.В., Задорин Д.А., Красовский В.И. О модели эффективной среды для частиц со сложной структурой // *Журнал технической физики*. – 2017. – № 87(1). – С. 10–17.
47. Вартамян Т.А., Ващенко Е.В. Введение в наноплазмонику. Учебное пособие. – СПб. НИУИТМО, 2012. – 86 с.
48. Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А. Оптимизация эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. – 2014. – № 49. – С. 60–68.

49. Kretschmann E., Raether H. Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light // *Notizen. Zeitschrift für Naturforschung A.* – 1968. – V. 23. – P. 2135.
50. Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection // *Zeitschrift für Physik A,* – 1968. – V. 216(4). – P. 398.
51. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Prokopov A.R., Milyukova E.T., Karavaynikov A.V., Tomilina O.A. Ultrathin and Nanostructured Au Films with Gradient of Effective Thickness. Optical and Plasmonic Properties // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2016. – N. 741. – P. 012113.
52. Karpinski P. Miniewicz A. Surface Plasmon Polariton Excitation in Metallic Layer Via Surface Relief Gratings in Photoactive Polymer Studied by the Finite-Difference Time-Domain Method // *Plasmonics.* – 2011. – V. 6. – P. 541–546.
53. Avalos L., Gonzalez-Alcalde A.K., Chaikina E.I., Garcia-Guerrero E.E., Maradudin A.A., Mendez E.R. Excitation of plasmonic and photonic modes in metallic lamellar gratings // *Optics Communications.* – 2021. – V. 500. – P. 127324.
54. Koev S.T., Agrawal A., Lezec H.J., Aksyuk V.A. An Efficient Large-Area Grating Coupler for Surface Plasmon Polaritons // *Plasmonics.* – 2012. – N. 7. – P. 269–277.
55. Li X., Gao Ya., Jiang Sh., Ma L., Liu Ch., Cheng Ch. Experimental solution for scattered imaging of the interference of plasmonic and photonic mode waves launched by metal nano-slits // *Optics Express.* – 2015. – V. 23(3) – P. 3507-3522.
56. Li X., Tang J., Zhang X., Zhang R., Zeng X., Zhan Z., Liu Ch., Cheng Ch. The Interference Pattern of Plasmonic and Photonic Modes Manipulated by Slit Width // *Nanomaterials (Basel).* – 2020. – V. 10(4). – P. 730.
57. Djalalian-Assl A. Propagating surface plasmons with an interference envelope and a vision for time crystals // *OSA Continuum.* – 2018. – V. 1(2). – P. 462-476.
58. Li L., Wu Sh., Li L., Zhou Zh., Ding H., Xiao Ch., Li X. Gap-mode excitation, manipulation, and refractive-index sensing application by gold nanocube arrays // *Nanoscale.* – 2019. – V. 11. – P. 5467-5473.
59. Бабичева В.Е., Лозовик Ю.Е. Роль поверхностных плазмонных поляритонов при аномальном прохождении электромагнитной волны через две решетки с субволновыми щелями // *Физика твердого тела.* – 2011. – № 53(4). – С. 750–754.
60. Саакян Х., Ароян О., Неркарарян Х. Возбуждение волноводного резонатора с высокой добротностью через субволновую щель // *Известия НАН Армении, Физика.* – 2017. – № 52(1). – С. 45-52.
61. Okuda K., Kamada Sh., Okamoto T., Haraguchi M. Gap plasmon excitation in plasmonic waveguide using Si waveguide // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 55. – P. 08RG02.

62. Wen J., Romanov S., Peschel U. Excitation of plasmonic gap waveguides by nanoantennas // *Optics Express*. – 2009. – V. 17(8). – P. 5925-5932.
63. Kim H., An H., Kim J., Lee S., Park K., Lee S., Hong S., Vazquez-Zuniga L.A., Lee S.-Y., Lee B., Jeong Y. Corrugation-assisted metal-coated angled fiber facet for wavelength-dependent off-axis directional beaming // *Optics Express*. – 2017. – V. 25(7). – P. 8366-8385.
64. Gupta B.D., Verma R.K. Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensors: Principle, Probe Designs, and Some Applications // *Journal of Sensors*. – 2009. – V. 2009. – P. 97976.
65. Yang J., Zhang X. Optical Fiber Delivered Ultrafast Plasmonic Optical Switch // *Adv. Sci.* – 2021. – V. 8. – P. 2100280.
66. Esteban O., Alonso R., Navarrete M. C., González-Cano A. Surface Plasmon Excitation in Fiber-Optics Sensors: A Novel Theoretical Approach // *Journal of Lightwave Technology*. – 2002. – V. 20(3). – P. 448-453.
67. Seidel A., Gosciniaik J., Gonzalez M. U., Renger J., Reinhardt C., Kiyani R., Quidant R., Bozhevolnyi S.I., Chichkov B.N. Fiber-Coupled Surface Plasmon Polariton Excitation in Imprinted Dielectric-Loaded Waveguides // *International Journal of Optics*. – 2010. – V. 2010. – P. 897829.
68. Shevchenko Y., Chen C., Dakka M. A., Albert J. Polarization-selective grating excitation of plasmons in cylindrical optical fibers // *Optics Letters*. – 2010. – V. 35(5). – P. 637.
69. Janunts N.A., Baghdasaryan K.S., Nerkararyan Kh.V., Hecht B. Excitation and superfocusing of surface plasmon polaritons on a silver-coated optical fiber tip // *Optics Communications*. – 2005. – V. 253(1–3). – P. 118-124.
70. Berini P. Long-range surface plasmon polaritons // *Advances in Optics and Photonics*. – 2009. – N. 1(3). – P. 484-588.
71. Dyankov G., Zekriti M., Bousmina M. Dual-mode surface-plasmon sensor based on bimetallic film // *Applied Optics*. – 2012. – V. 51(13). – P. 2451-2456.
72. Li L., Liang Yu., Guang J., Cui W., Zhang X., Masson J.-F., Peng W. Dual Kretschmann and Otto configuration fiber surface plasmon resonance biosensor // *Optics Express*. – 2017. – V. 25(22). – P. 26950.
73. Sharkawy A., Shi Sh., Prather D. W. Heterostructure photonic crystals: theory and applications // *Appl. Opt.* – 2002. – V. 41. – P. 7245-7253.
74. Ozbay E., Bulu I., Aydin K., Caglayan H., Guven K. Physics and applications of photonic crystals // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*. – 2004. – V. 2. – P. 87–95.

75. Inoue M., Fujikawa R., Baryshev A., Khanikaev A., Lim P.B., Uchida H., Aktsipetrov O., Fedyanin A., Murzina T., Granovsky A., Magnetophotonic crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – V. 39. – P. R151–R161.
76. Kharratian S., Urey H., Onbaşı M.C. RGB Magnetophotonic Crystals for High-contrast Magneto-optical Spatial Light Modulators // *Sci. Rep.* – 2019. – N. 9. – P. 644.
77. Belotelov V.I., Zvezdin A.K. Magneto-optical properties of photonic crystals // *Journal of the Optical Society of America B.* – 2005. – V. 22. – P. 286-292.
78. Kaliteevski M., Iorsh I., Brand S., Abram R., Chamberlain J., Kavokin A., Shelykh I. Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric Bragg mirror // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 165415.
79. Sasin M.E., Seisyan R.P., Kaliteevski M.A., Brand S., Abram R.A., Chamberlain J.M., Egorov A.Yu., Vasil'ev A.P., Mikhrin V.S., Kavokin A.V. Tamm plasmon polaritons: Slow and spatially compact light // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 251112.
80. Uchida K., Adachi H., Kikuchi D., Ito S., Qiu Z., Maekawa S., Saitoh E. Generation of spin currents by surface plasmon resonance // *Nature Communications.* – 2014. – 6:5910. DOI: 10.1038/ncomms6910.
81. Tkachuk S., Lang G., Krafft C., Rabin O., Mayergoyz I. Plasmon resonance enhancement of Faraday rotation in thin garnet films // *J. App. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 07B717.
82. Fujikawa R., Baryshev A.V., Kim J., Uchida H., Inoue M. Contribution of the surface plasmon resonance to optical and magneto-optical properties of a Bi:YIG-Au nanostructure // *J. App. Phys.* – 2008. – V. 103. – P. 07D301.
83. Uchida H., Masuda Y., Fujikawa R., Baryshev A.V., Inoue M. Large enhancement of Faraday rotation by localized surface plasmon resonance in Au nanoparticles embedded in Bi:YIG film // *J. Magn. and Magn. Mat.* – 2009. – V. 321. – P. 843–845.
84. Baryshev A.V., Uchida H., Inoue M. Peculiarities of plasmon-modified magneto-optical response of gold–garnet structures // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2013. – V. 30(9). – P. 2371–2376.
85. Baryshev A.V., Merzlikin A.M. Tunable Plasmonic Thin Magneto-Optical Wave Plate // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2016. – V. 33(7). – P. 1399.
86. Guo J., Zhu Zh., Deng W. Small-angle measurement based on surface-plasmon resonance and the use of magneto-optical modulation // *Applied Optics.* – 1999. – V. 38, N. 31. – P. 6550–6555.

87. Bremer J., Vaicikauskas V., Hansteen F., Hunderi O. Influence of surface plasmons on the Faraday effect in bismuth-substituted yttrium iron garnet films // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 89, N. 11. – P 6177–6182.
88. Mikhailova T.V., Osmanov S.V., Boyko V.O. Magneto-Optical Spectra of Magnetic Photonic Crystal with Composite (SiO₂-Au) Layer // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2086. – P. 012156. doi:10.1088/1742-6596/2086/1/012156
89. Zhang B, Masumoto H, Someno Y, Goto T. Optical Properties of Au/SiO₂ NanoComposite Films Prepared by Induction-Coil-Coupled Plasma Sputtering // *Materials Transactions*. – 2003. – V. 44(2). – P. 215.
90. Chung T, Lee S-Y, Song E, Chun H, Lee B. Plasmonic Nanostructures for Nano-Scale Bio-Sensing // *Sensors*. – 2011. – V. 11. – P. 10907.
91. Floris F, Fornasari L, Patrini M, et al. Plasmonic Structures for Sensing and Emitting Devices // *J. of Phys.: Conf. Ser.* – 2014. – N. 566. – P. 012015.
92. Stockman M. Applied optics. Nanoplasmonic sensing and detection // *Applied Optics*. – 2015. – V. 348(6232). – P. 287.
93. Barizuddin S, Bok S, Gangopadhyay S. Plasmonic Sensors for Disease Detection - A Review // *J. Nanomed. Nanotechnol.* – 2016. – V. 7(3). – P. 1000373.
94. Zhuang Ch, Xu Y, Xu N, Wen J, Chen H, Deng Sh. Flexible, Stretchable Sensors for Wearable Health Monitoring: Sensing Mechanisms, Materials, Fabrication Strategies and Features // *Sensors*. – 2018. – V. 18. – P. 3458.
95. Gomez F, Rubira R, Camacho S, et al. Surface Plasmon Resonances in Silver Nanostars // *Sensors*. – 2018. – V. 18(11). – P. 3821.
96. Sturaro M, Zacco G, Zilio P, Surpi A, Bazzan M, Martucci A. Gold Nanodisks Plasmonic Array for Hydrogen Sensing at Low Temperature // *Sensors*. – 2019. – V. 19(3) – P. 647.
97. Ignatyeva D.O., Knyazev G.A., Kapralov P.O., Dietler G., Sekatskii S.K., Belotelov V.I. Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 28077.
98. Rothenhäusler B., Knoll W. Surface-plasmon microscopy // *Nature*. – 1988. – V. 332. – P. 615–617.
99. Yuan X., Min Ch.. Novel Plasmonic Microscopy: Principle and Applications // In: Ho, AP., Kim, D., Somekh, M. (eds) *Handbook of Photonics for Biomedical Engineering*. – Springer, Dordrecht. – P. 1–31. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6174-2_5-1

100. Ophelie I. Berthuy, Sinan K. Muldur, François Rossi, Pascal Colpo, Loïc J. Blum, Christophe A. Marquette. Multiplex cell microarrays for high-throughput screening // *The Royal Society of Chemistry* 20xx, J. Name. – 2013. – V. 00, N. 1-3. – P. 15.
101. Мамичев Д.А., Кузнецов И.А., Маслова Н.Е., Занавескин М.Л. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа // *Молекулярная медицина*. – 2012. – №6.
102. Томилин С.В. Влияние размерных эффектов на свойства электронной подсистемы металлических островковых плёнок // диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. – Симферополь, 2018. – 177 с.
103. Томилин С.В., Яновский А.С. Способ получения наночастиц на носителях // Пат. № 108243 Украина, МПК C23C 14/04 (2006.01), C23C 14/00, B82B 3/00. Заявка № а 2013 00460; заявл. 14.01.2013 ; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7.
104. Tomilin S.V., Yanovsky A.S. Mechanism and Conditions of Nanoisland Structures Formation by Vacuum Annealing of Ultrathin Metal Films // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2013. – V. 5, N. 3. – P. 03014(8pp).
105. Хлебцов Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника*. – 2008. – Т. 38, № 6. – С. 504–529.
106. Nikonov N, Sidorov A, Tsekhomskii V, Lazareva K. Effect of a dielectric shell of a silver nanoparticle on the spectral position of the plasmon resonance of the nanoparticle in photochromic glass // *Opt. and spectroscopy*. – 2009. – V. 107(5). – P. 705.
107. Головкина М.В., Крылов С.А. Расчет спектра пропускания нанокомпозитной структуры // *Альманах современной науки и образования*. – 2013. – № 4(71). – С. 35–36.
108. Кавецкая И.В., Волошина Т.В., Караванский В.А., Красовский В.И. Оптические свойства наночастиц золота // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 53–57.
109. Olmon R.L., Slovick B., Johnson T.W., Shelton D., Oh S.-H., Boreman G.D., Raschke M.B. Optical dielectric function of gold // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 86. – P. 235147 (9pp).
110. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
111. A. Swaroop, A. Pujari, T. Thomas. Modelling core-shell plasmonic nanoparticles as homogenous systems: An effective refractive index approach // *Materialia*. – 2021. – V. 19 – P. 101183.

112. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003.
113. Томилин С.В., Яновский А.С., Томилина О.А., Микаелян Г.Р. Исследование вольт-амперных характеристик наноструктурированных пленок Pd на Si-подложке после вакуумного отжига // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Том 47, вып. 6. – С. 772–776.
114. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V., Milyukova E.T. Thermal-activated granulation of ultrathin Au films. Structural and phase transformations // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – N. 1410, – P. 012008.
115. Yanovsky A.S., Tomilin S.V. Synthesis and Characterization of Palladium Nanoislands on the Silicon Surface // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V. 7, N. 1. – P. 140–143.
116. Kreibig U. Volmer M. Optical Properties of Metal Clusters // (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
117. H. Dyrnesli, G. Klös, D.S. Sutherland. Under-Etched Plasmonic Disks on Indium Tin Oxide for Enhanced Refractive Index Sensing on a Combined Electrochemical and Optical Platform // Materials. – 2020. – V. 13. – P. 853.
118. Berini P. Long-range surface plasmon polaritons // Advances in Optics and Photonics. – 2009. – Vol. 1, Iss. 3. – P. 484–588.
119. Dyankov G., Zekriti M., Bousmina M. Dual-mode surface-plasmon sensor based on bimetallic film // Applied Optics. – 2012. – Vol. 51, Iss. 13. – P. 2451-2456.
120. Soldano L.B., Pennings E.C.M. Optical multi-mode interference devices based on self-imaging: Principles and applications // J. Lightwave Technol., 13 (4), 615 (1995).
121. Chau K.J., Irvine S.E., Elezzabi A.Y. A gigahertz surface magneto-plasmon optical modulator // IEEE J. Quant. Electron. – 2004. – V. 40(5). – P. 571.
122. Basiladze G.D., Dolgov A.I., Shaposhnikov A.N., Berzhansky V.N. Waveguide phase-sensitive plasmonic sensor based on ferrite-garnet film // XVIII International Conference «Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials and Components» [Proceedings of ICEEE-2020]. – М.: Знак, 2020. – P. 297-302.
123. Wu Z.-C., Arakawa E.T., Inagaki T., Thundat T. Experimental observations of a long-range surface mode in metal island films // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 49(11). – P. 7782.
124. Yue J, Zhongfu L, Haiqi W, Muhammad S, Houzhi C. Sensitivity Enhancement of a Surface Plasmon Resonance Sensor with Platinum Diselenide // Sensors (Basel). – 2020. – V. 20(1). – P. 131.

125. Helmerhorst E, Chandler D, Nussio M, Mamotte C. Real-time and Label-free Biosensing of Molecular Interactions by Surface Plasmon Resonance: A Laboratory Medicine Perspective // *Clin Biochem Rev.* – 2012. – V. 33(4). – P. 161.
126. Bartollino S, Medoro A, Mignogna D, Zazzo E, Moncharmont B. Moncharmont surface plasmon resonance technology to assess biological interactions // *Insights Biol Med.* – 2017. – V. 1. – P. 039.
127. Baronas R, Kulys J, Lancinskas A, Zilinskas A. Effect of Diffusion Limitations on Multianalyte Determination from Biased Biosensor Response // *Sensors.* – 2014. – V. 14(3). – P. 4634.
128. Driscoll A, Johnson P. Numerical modeling of analyte diffusion and adsorption behavior in microparticle and nanoparticle based biosensors // *Chemical Engineering Science.* – 2018. – V. 184. – P. 141.
129. Harris F, in *Mathematics for Physical Science and Engineering.* 2014. Academic Press 944
130. Archambeault B, Ramahi O, Brench C. In: *EMI/EMC Computational Modeling Handbook.* Springer. 1998. Boston, MA 35.
131. Davis T.J., Gomez D.E., Roberts A. Plasmonic circuits for manipulating optical information // *Nanophotonics.* – 2017. – V. 6(3). – P. 543-559.
132. Kumar A., Kumar S., Kumar S. Raghuwanshi. Implementation of XOR/XNOR and AND logic gates by using Mach–Zehnder interferometers // *Optik.* – 2014. – V. 125. – P. 5764–5767.
133. Choudhary K., Kumar S. Optimized plasmonic reversible logic gate for low loss communication // *Appl. Opt.* – 2021. – V. 60(16). – P. 4567-4572.
134. Gubin M.Yu., Dzedolik I.V., Prokhorova T.V., Pereskokov V.S., Leksin A.Yu. Switching effects in plasmonic circuits based on thin metal films and nanostructures with high photoconductivity // *Optics and Spectroscopy.* – 2022. – V. 130(5). – P. 303–309.
135. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68(10). – P. 1579-1581.
136. Lozovik Yu. E., Popov A. M., Formation and growth of carbon nanostructures: fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones // *Uspekhi Phys. Nauk.* – 1997. – V. 167(7). – P. 751-774.
137. Eletsii A.V. Carbon nanotubes // *Uspekhi Phys. Nauk.* – 1997. – V. 167(9). – P. 945-972.

138. Abramov I.I., Kolomeitseva N.V., Labunov V.A., Romanova I.A., Basaev A.S., Modeling of functionally integrated structures based on carbon nanotubes // Nano- and microsystem technology. – 2014. – V. 5. – P. 1–15.
139. Sasin M.E., Seisyan R.P., Kalitchevski M.A., Brand S., Abram R.A., Chamberlain J.M., Egorov A.Yu., Vasil'ev A.P., Mikhrin V.S., Kavokin A.V. Tamm plasmon polaritons: Slow and spatially compact light // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. – P. 251112.
140. Chen Y., Zhang D., Zhu L., Fu Q., Wang R., Wang P., Ming H., Badugu R., Lakowicz J.R. Effect of metal film thickness on Tamm plasmon-coupled emission // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 25523–25530.
141. Mikhailova T.V., Lyashko S.D., Tomilin S.V., Shaposhnikov A.N., Karavainikov A.V., Berzhansky V.N. Hybrid states of Tamm plasmon polaritons in nanostructures with Bi-substituted iron garnets // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1389. – P. 012103. doi:10.1088/1742-6596/1389/1/012103
142. Zhu H., Gao M., Pang C., Li R., Chu L., Ren F., Qin W., Chen F. Strong Faraday Rotation Based on Localized Surface Plasmon Enhancement of Embedded Metallic Nanoparticles in Glass // Small Sci. – 2022. – V. 2. – P. 2100094.
143. Chin J.Y., Steinle T., Wehlius T., Dregely D., Weiss T., Belotelov V.I., Stritzker B., Giessen H. Nonreciprocal plasmonics enables giant enhancement of thin-film Faraday rotation // Nature Communications. – 2013. – V. 4. – P. 1599. DOI: 10.1038/ncomms2609
144. Belotelov V.I., Doskolovich L.L., Kotov V.A., Bezus E.A., Bykov D.A., Zvezdin A.K. Faraday effect enhancement in metal-dielectric plasmonic systems // Proc. of SPIE. – 2007. – Vol. 6581. – P. 65810S. doi: 10.1117/12.722812
145. Krichevsky D.M., Kalish A.N., Kozhaev M.A., Sylgacheva D.A., Kuzmichev A.N., Dagesyan S.A., Achanta V.G., Popova E., Keller N., Belotelov V.I. Enhanced magneto-optical Faraday effect in two-dimensional magnetoplasmonic structures caused by orthogonal plasmonic oscillations // Phys. Rev. B. – 2020. – V. 102. – P. 144408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.144408>
146. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. – 1951. – 744 с.
147. Ганьшина Е.А., Припеченков И.М., Грановский А.Б., Джалолиддинзода М., Аль-Онаизан М.Н., Риль А.И., Аронзон Б.А., Маренкин С.Ф. Магнитооптическая Керр-спектроскопия композитов $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-x}(\text{MnAs})_x$ // ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2024. – № 79(1). – С. 2410506.

148. Yurasov A., Yashin M., Ganshina E., Granovsky A., Garshin V., Semenova D., Mirzokulov Kh. Simulation of magneto-optical properties of nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1389. – P. 012113.
149. Rodionov S.A., Merzlikin A.M. Effective Refractive Index of 2D Porous Composite Materials // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2022. – V. 134. – P. 600–606.
150. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких плёнок. – М.: Наука. – 1988. – 192 с.
151. Tomilin S V, Berzhansky V N, Shaposhnikov A N, et al. Ultrathin and Nanostructured Au Films with Gradient of Effective Thickness. Optical and Plasmonic Properties // *J. of Phys.: Conf. Ser.* – 2016. – N. 741. – P. 012113.
152. Alu A, Engheta N. Optical nanotransmission lines: synthesis of planar left-handed metamaterials in the infrared and visible regimes // *Journal of the Optical Society of America B (Special issue on "Metamaterials")*. – 2006. – V. 23(3). – P. 571–583.
153. Axelevitch A, Apter B, Golan G. Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films // *Optics Express*. – 2013. – V. 21(4). – P. 4126.
154. Tarasenko, S.V.; Shavrov, V.G. Additional Nonreciprocity Effects in the Magneto-Optics of Asymmetric Layer Structures // *JETP Lett.* – 2018. – V. 108. – P. 384–390.
155. Симонян А.К. Теоретический анализ процесса зародышеобразования и функции распределения квантовых точек в системе InAsSbP при их остальдовском созревании // *Известия НАН Армении, Физика*. – 2013. – Т. 48, № 5. – С. 330–335.
156. Феклистов К.В. Преципитация бора в кремнии при имплантации и отжиге: расслоение на стадии остальдовского созревания // *Дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук : спец. 01.04.10 “Физика полупроводников”* – Новосибирск, 2011. – 211 с.
157. Дубровский В.Г. Расчёт функции распределения квантовых точек по размерам на кинетической стадии роста // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – Т. 40, вып. 10. – С. 1153–1160.
158. Иванова Т.Б., Васькин В.В. Обобщённая модель кинетики образования новой фазы // *Вестник УдГУ. Компьютерные науки*. – 2009. – Вып. 2. – С. 110–117.
159. Томилини С.В., Бержанский В.Н., Милюкова Е.Т., Томилини О.А., Яновский А.С. Получение nanoостровковых плёнок Sn, Al, Cu и исследование их электропроводящих свойств // *ФТТ*. – 2017. – Том 59, вып. 4. – С. 639–647.
160. Limpert, E; Stahel, W; Abbt, M. Lognormal distributions across the sciences: keys and clues // *BioScience*. – 2001. – Vol. 51, No. 5. – P. 341–352.
161. Tali S.A.S., Zhou W. Multiresonant plasmonics with spatial mode overlap: overview and outlook // *Nanophotonics*. – 2019. – V. 8(7). – P. 1199–1225.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монография

A1. Дзедолик И.В., Михайлова Т.В., Томилин С.В. Плазмоника микрои наноструктур. От теории к эксперименту // Монография – Симферополь: «Полипринт», 2022 – 284 с. ISBN 978-5-6048939-1-3

Статьи в журналах из перечня ВАК:

A2. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Милукова Е.Т., Томилина О.А., Яновский А.С. Особенности электрической проводимости nanoостровковых металлических пленок // Физика твердого тела. – 2018. – Том 60, вып. 7. – С. 1251–1259.

Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Milyukova E.T., Tomilina O.A., Yanovsky A.S. Conductivity Features of Nanoislet Metal Films // Physics of the Solid State. – 2018. – Vol. 60, No. 7. – P. 1255–1262.

A3. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Влияние перколяционного перехода на электропроводящие и оптические свойства сверхтонких металлических пленок // Физика твердого тела. – 2020. – Том 62, вып. 4 – С. 614–620. DOI: 10.21883/FTT.2020.04.49129.610

Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The Influence of the Percolation Transition on the Electric Conductive and Optical Properties of Ultrathin Metallic Films // Physics of the Solid State. – 2020. – Vol. 62, No. 4. – P. 700–707. DOI: 10.1134/S1063783420040228.

A4. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., Прокопов А.Р., Каравайников А.В., Милукова Е.Т., Михайлова Т.В., Томилина О.А. Вертикальное смещение магнитооптической петли гистерезиса в магнитоплазмонном нанокompозите // Физика твердого тела, – 2020. – Том 62, вып. 1. – С. 101–109. DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48745.342

Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., et al. Vertical Displacement of the Magneto-optical Hysteresis Loop in the Magnetoplasmonic Nanocomposite // Physics of the Solid State. – 2020. – Vol. 62, No. 1. – P. 144–152. DOI: 10.1134/S1063783420010345.

A5. Томилин С.В., Каравайников А.В., Томилина О.А., Бержанский В.Н. Совмещение конфигураций Отто и Кретчмана для возбуждения различных мод поверхностных плазмон-поляритонов // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, Вып. 2. – С. 342–351. DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50371.132-20

Tomilin S.V., Karavaynikov A.V., Tomilina O.A., Berzhansky V.N. Otto–Kretschmann Hybrid Configuration for Excitation of Different Modes of Surface Plasmon–Polaritons // *Technical Physics*. – 2021. – Vol. 66, No. 2. – P. 333–342. DOI: 10.1134/S1063784221020213

А6. Томилина О.А., Сыров А.А., Томилин С.В., Бержанский В.Н.. Формирование микроструктур с заданным 3D-профилем на основе эпитаксиальных пленок редкоземельных феррит-гранатов методом ионного травления // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2022. – № 10. – С. 29–33. DOI: 10.31857/S1028096022100156

Tomilina O.A., Syrov A.A., Tomilin S.V., Berzhansky V.N.. Formation of Microstructures with a Given 3D-Profile Based on Epitaxial Films of Rare-Earth Iron-Garnet Using the Method of Ionic Etching // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2022, Vol. 16, No. 5, pp. 843–846. DOI: 10.1134/S1027451022050378

А7. Томилин С.В., Федоренко А.А., Бержанский В.Н., Томилина О.А. Влияние ионно-стимулированной диффузии на профиль распределения элементов на интерфейсе “пленка–подложка” // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2022. – Том 86, № 5. – С. 655–661. DOI: 10.31857/S0367676522050271

Tomilin S.V., Fedorenko A.A., Berzhansky V.N., Tomilina O.A. Effect of Ion-Stimulated Diffusion on the Distribution Profile of Elements on a Film–Substrate Interface // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2022. – Vol. 86, No. 5. – P. 546–551. DOI: 10.3103/S1062873822050276

А8. Томилин С.В., Каравайников А.В., Ляшко С.Д., Милюкова Е.Т., Томилина О.А., Бержанский В.Н. Влияние наноструктурирования на возбуждение различных резонансных мод в магнитоплазмонном кристалле // *Физика металлов и металловедение*, 2022, Т. 123, № 7, С. 710–715. DOI: 10.31857/S0015323022070208

Tomilin S.V., Karavainikov A.V., Lyashko S.D., Milyukova E.T., Tomilina O.A., Berzhanskii V.N. Effect of Nanostructuring on Excitation of Different Resonant Modes in a Magnetoplasmonic Crystal // *Physics of Metals and Metallography* – 2022. – Vol. 123, No. 7. – P. 668–673. DOI: 10.1134/S0031918X22070201

А9. Томилина О.А., Коншин А.А., Милюкова Е.Т., Томилин С.В., Бержанский В.Н. Корреляция размерных факторов нанокатализатора и углеродных нанотрубок // *Физика металлов и металловедение*. – 2022. – Т. 123, № 11. – С. 1182–1186 DOI: 10.31857/S0015323022100321

Tomilina O.A., Konshyn A.A., Milyukova E.T., Tomilin S.V., Berzhansky V.N.. Correlation of the Size Factors of Nanocatalyzer and Carbon Nanotubes // *Physics of Metals and*

Metallography. – 2022. – Vol. 123, No. 11. – P. 1112–1116.
DOI: 10.1134/S0031918X22601068

A10. Dzedolik I.V., Tomilin S.V., Polulyakh S.N., Yakubenko B.M. Logic Gates Based on Carbon Nanotubes // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2023. – V. 16, N. 3.1. – P. 163–169. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.163.129>

Статьи в зарубежных журналах:

A11. Mikhailova T.V., Lyashko S.D., Tomilin S.V., Karavainikov A.V., Prokopov A.R., Shaposhnikov A.N., Berzhansky V.N. Magneto-optical microcavity with Au plasmonic layer // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – N. 917. – P. 062053. IOP Publishing doi: 10.1088/1742-6596/917/6/062053

A12. Mikhailova T., Tomilin S., Lyashko S., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., Bokova A., Berzhansky V. Tamm magnetophotonic structures with Bi-substituted iron garnet layers at oblique incidence // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – N. 1124. – P. 051062. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1124/5/051062

A13. Mikhailova T., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., Tomilin S., Lyashko S., Berzhansky V. Tamm plasmon-polaritons structures with Bi-substituted garnet layers // EPJ Web of Conferences. – 2018. – N. 185. – P. 02016 (4 pp). <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818502016>

A14. Mikhailova T.V., Shaposhnikov A.N., Tomilin S.V., Alentiev D.V. Nanostructures with magneto-optical and plasmonic response for optical sensors and nanophotonic devices // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – N. 1410. – P. 012163 (6pp). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012163>.

A15. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Lyashko S.D., Mikhailova T.V., Tomilina O.A. Spectral Properties of Magneto-plasmonic Nanocomposite. Vertical Shift of Magneto-Optical Hysteresis Loop // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – N. 1410. – P. 012122 (6pp). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012122>.

A16. Khramova A.E., Ignatyeva D.O., Kozhaev M.A., Dagesyan S.A., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Tomilin S.V., Belotelov V.I. Resonances of the magneto-optical intensity effect mediated by interaction of different modes in a hybrid magnetoplasmonic heterostructure with gold nanoparticles // Optics Express. – 2019. – Vol. 27, No. 23. – P. 33170 (10pp). <https://doi.org/10.1364/OE.27.033170>

A17. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The Influence of Dielectric Environment on Spectral Shift of Localized Plasmonic Resonance // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – N. 1695. – P. 012138. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1695/1/012138

A18. Tomilin S.V., Karavaynikov A.V., Tomilina O.A., Berzhansky V.N. Sensitivity Features of Double-Resonance Plasmonic Sensor // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – N. 1695. – P. 012137. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1695/1/012137

A19. S.V. Tomilin, A.V. Karavaynikov, S.D. Lyashko, E.T. Milyukova, O.A. Tomilina, A.S. Yanovsky, V.I. Belotelov, V.N. Berzhansky. Giant enhancement of the Faraday effect in a magnetoplasmonic nanocomposite // Optical Materials Express, 2022, Vol. 12, No. 4, pp. 1522–1530. <https://doi.org/10.1364/OME.446392>

A20. T. Mikhailova, S. Tomilin, S. Lyashko, M. Kozhaev, A. Shaposhnikov, A. Karavainikov, V. Berzhansky, V. Belotelov. Tamm plasmon-polaritons and Fabry-Perot excitation in a magnetophotonic structure // Optical Materials Express, 2022, Vol. 12, No. 2, pp. 685–696. <https://doi.org/10.1364/OME.446811>

A21. Tomilin S., Karavaynikov A., Lyashko S., Tomilina O., Berzhansky V., Gusev A., Linert W., Yanovsky A. Asymmetric Magneto-Optical Rotation in Magnetoplasmonic Nanocomposites // J. Compos. Sci. – 2023. – V. 7. – P. 287. <https://doi.org/10.3390/jcs7070287>

Патенты:

A22. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., Басиладзе Г.Д. Плазмон-поляритонный двухрезонансный датчик // Патент на полезную модель RU 169 687 U1, МПК G01N 21/00 (2006.01), Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского" Опубликовано: 28.03.2017 Бюл. № 13.

A23. Шапошников А.Н., Прокопов А.Р., Каравайников А.В., Томилин С.В., Михайлова Т.В., Бержанский В.Н., Бокова А.П. Плазмонный магнитофотонный кристалл // Патент на полезную модель RU 179 135 U1, МПК G02F 1/09 (2006.01), Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского" Опубликовано: 28.04.2018 Бюл. № 13.

A24. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Томилина О.А. Способ измерения толщины нанометровых эпитаксиальных плёнок феррит-гранатов // Ноу-хау, Россия, правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского"; Опубликовано 28.12.2021, свидетельство № 4.

A25. С.Н. Полулях, Е.Ю. Семук, С.В. Томилин. Способ управления магнитоупругой связью с помощью когерентного оптического лазерного излучения в эпитаксиальных плёнках феррит-граната // Патент на изобретение RU 2 767 375 C1, МПК

C30B 29/28 (2006.01), G01R 33/12 (2006.01), G01R 33/20 (2006.01), C30B 19/02 (2006.01), C30B 19/12 (2006.01). Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского", Опубликовано 17.03.2022 Бюл. № 8

A26. В.И. Белотелов, В.Н. Бержанский, Д.О. Игнатъева, С.В. Томилин, А.И. Чернов. Способ возбуждения стоячих спиновых волн в наноструктурированных эпитаксиальных плёнках феррит-граната с помощью фемтосекундных лазерных импульсов // Патент на изобретение RU 2 777 497 C1, МПК H01P 1/19 (2006.01), B82Y 30/00 (2011.01), C23C 26/00 (2006.01). Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского", Опубликовано: 04.08.2022 Бюл. № 22.

A27. Шумилов А.Г., Федоренко А.А., Недвига А.С., Семук Е.Ю., Наухацкий И.А., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., Томилин С.В. Способ получения монокристаллических плёнок железо-иттриевого граната с нулевым рассогласованием параметров кристаллической решётки плёнки и подложки // Патент на изобретение RU 2 791 730 C1, МПК C30B 19/02 (2006.01), C30B 19/12 (2006.01), C30B 29/28 (2006.01). Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского", Опубликовано: 13.03.2023 Бюл. № 8.

A28. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Томилина О.А., Кудряшов А.Л., Сыров А.А. Способ градиентного ионно-плазменного травления через маску // Патент на изобретение RU 2 805 030 C1, МПК H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01). Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского", Опубликовано: 10.10.2023 Бюл. № 28.

Тезисы докладов на конференциях:

A29. Томилин С.В., Шапошников А.Н., Бержанский В.Н., Прокопов А.Р., Каравайников А.В., Михайлова Т.В., Ляшко С.Д., Томилина О.А. Магнитоплазменные эффекты в нанокompозите $GGG/Au_{(NP)}/Bi:YIG$ // XVII Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2018], Алушта – 2018. С. 12–15.

A30. Томилин С.В., Шапошников А.Н., Бержанский В.Н., Прокопов А.Р., Каравайников А.В., Михайлова Т.В., Ляшко С.Д., Томилина О.А. Таммовские плазмон-

поляритонные состояния и их применение в сенсорике // XVII Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2018], Алушта – 2018. С. 16–18.

A31. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Милюкова Е.Т., Михайлова Т.В., Прокопов А.Р., Томилин С.В. Оптические свойства тонких металлических плёнок при перколяционном переходе // XVII Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2018], Алушта – 2018. С. 19–22.

A32. Михайлова Т.В., Бержанский В.Н., Каравайников А.В., Томилин С.В., Ляшко С.Д., Наухацкий И.А., Прокопов А.Р., Шапошников А.Н. Магнитоплазменная структура со взаимодействующими резонансами на локализованных плазмон-поляритонах и оптических таммовских состояниях // XVII Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2018], Алушта – 2018. С. 42–44.

A33. T. Mikhailova, S. Tomilin, S. Lyashko, A. Shaposhnikov, A. Prokopov, A. Karavainikov, A. Bokova, V. Berzhansky. Tamm magnetophotonic structures with Bi-substituted iron garnet layers at oblique incidence // 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures April 2-5, 2018, Saint Petersburg, Russia. P. 369–370.

A34. Михайлова Т.В., Ляшко С.Д., Томилин С.В., Бокова А.П., Каравайников А.В., Прокопов А.Р., Шапошников А.Н., Бержанский В.Н. Плазмонные фотонные кристаллы и их применение в сенсорике // IV научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» / Сборник тезисов участников/ Том 6. Физико-технический институт / Симферополь, 2018. С. 70–71.

A35. Бержанский В.Н., Каравайников А.В., Ляшко С.Д., Михайлова Т.В., Наухацкий И.А., Прокопов А.Р., Томилин С.В., Шапошников А.Н. Взаимодействие локализованных плазмон-поляритонов и оптических таммовских состояний в магнитоплазменной структуре // IV научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» / Сборник тезисов участников/ Том 6. Физико-технический институт / Симферополь, 2018. С. 78–80.

A36. Хацаюк В.В., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Синтез и исследование чувствительного элемента плазмонного биосенсора // IV научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и

молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» / Сборник тезисов участников/ Том 6. Физико-технический институт / Симферополь, 2018. С. 89–91.

A37. Томилин С.В., Шапошников А.Н., Бержанский В.Н., Каравайников А.В., Прокопов А.Р., Милюкова Е.Т., Ляшко С.Д., Томилина О.А. Особенности морфологии и оптические свойства металлических островковых плёнок с квазипериодической структурой // IV научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» / Сборник тезисов участников/ Том 6. Физико-технический институт / Симферополь, 2018. С. 91–93.

A38. О.А. Томилина, В.Н. Бержанский, С.В. Томилин. Электрофизические и оптических свойств тонких металлических плёнок при перколяционном переходе // Труды 24-й Международной конференции ВИП-2019. – Москва (Россия), 2019. – Т. 3 С. 293 – 295.

A39. S.V. Tomilin, V.N. Berzhansky, A.N. Shaposhnikov, S.D. Lyashko, T.V. Mikhailova, O.A. Tomilina. Vertical Shift of Magneto-optical Hysteresis Loop in Magneto-plasmonic Nanocomposite. Spectral Features // 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2019” [Book of abstracts] – St. Petersburg, Russia, 2019 – P. 449–450.

A40. T.V. Mikhailova, A.N. Shaposhnikov, S.V. Tomilin, D.V. Alentiev. Nanostructures with magneto-optical and plasmonic response for optical sensors and nanophotonic devices // 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2019” [Book of abstracts] – St. Petersburg, Russia, 2019 – P. 392–393

A41. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Влияние диэлектрического окружения на изменение резонансной частоты локализованных плазмонов // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ – 25» [Материалы конференции] – Севастополь: 2019. – С. 119–120.

A42. Хацаюк В.В., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Двухрезонансный плазмон-поляритонный сенсор // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ – 25» [Материалы конференции] – Севастополь: 2019. – С. 125–126.

A43. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Томилина О.А., Каравайников А.В. Сенсорное применение плазмонного резонанса / Доклады V научной конференции ППС, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского», [сборник тезисов] – Симферополь, 2019.

A44. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Михайлова Т.В., Милюкова Е.Т. Особенности морфологии самоорганизующихся наночастиц Au, полученных методом термоактивированной грануляции / Доклады V научной конференции ППС, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского», [сборник тезисов] – Симферополь, 2019.

A45. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Милюкова Е.Т. Влияние толщины диэлектрической оболочки на сдвиг локализованного плазмонного резонанса в наночастицах Au // XVIII Международная конференция «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты МКЭЭЭ-2020» [Сборник трудов], 20 сентября - 25 сентября 2020 Крым, Алушта – С. 25–27.

A46. S.V. Tomilin, A.V. Karavaynikov, O.A. Tomilina, V.N. Berzhansky. Double-Resonance Plasmonic Excitation for Sensing Application // 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures [Book of abstracts] April 26-30, 2020 Saint Petersburg, Russia. – P. 376–377.

A47. O.A. Tomilina, V.N. Berzhansky, S.V. Tomilin. The Investigation of Spectral Shift of Localized Plasmonic Resonance // 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures [Book of abstracts] April 26-30, 2020 Saint Petersburg, Russia. – P. 378–379.

A48. О.А. Томилина, В.Н. Бержанский, С.В. Томилин, А.А. Сыров. Формирование гладкого профиля края эпитаксиальных плёнок феррит-гранатов методом ионного травления // XXV Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2021», 23 - 27 августа 2021 г., Москва, Россия. – Труды XXV Международной конференции, Т. 1, С. 148–150.

A49. С.В. Томилин, В.Н. Бержанский, А.Н. Шапошников, А.А. Федоренко, О.А. Томилина. Ионно-стимулированная диффузия на интерфейсе «плёнка-подложка» при ионном распылении поверхности плёнки // XXV Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2021», 23 - 27 августа 2021 г., Москва, Россия. – Труды XXV Международной конференции, Т. 2, С. 288–291.

A50. S.V. Tomilin, V.N. Berzhansky, O.A. Tomilina. Phase Detection of Surface Plasmon Resonance // 8th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures [Book of abstracts] May 25-28, 2021 Saint Petersburg, Russia. – P. 351–352.

A51. O.A. Tomilina, V.N. Berzhansky, S.V. Tomilin. Ellipsometry of plasmonic nanostructures // 8th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics,

Engineering and Nanostructures [Book of abstracts] May 25-28, 2021 Saint Petersburg, Russia. – P. 353–354.

A52. Basiladze G.D., Tomilin S.V., Berzhansky V.N. Magneto-Optical Response Enhancement by Surface Plasmon-Polariton Resonance in GGG/IGEF/Au Structure // International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, October 4 – 8, 2021 Russia, Crimea, Alushta – Book of abstracts, P. 137-138

A53. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. Excitation of different modes in magneto-phonic crystal with plasmonic subsystem // International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, October 4 – 8, 2021 Russia, Crimea, Alushta – Book of abstracts, P. 139

A54. Konshyn A.A., Tomilin S.V., Osokin K.S., Berzhansky V.N. The influence of catalyst size on carbon nanotubes synthesis // International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, October 4 – 8, 2021 Russia, Crimea, Alushta – Book of abstracts, P. 208

A55. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Tomilina O.A. The distribution of film thickness during magnetron deposition // International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, October 4 – 8, 2021 Russia, Crimea, Alushta – Book of abstracts, P. 210.

A56. Сыров А.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Модификация свойств пленок ферритов гранатов методом ионно-плазменной обработки // XIX Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [Труды МКЭЭЭ-2022] 27.09.2022 – 01.10.2022. – С. 178–183

A57. Томилина О.А., Томилин С.В., Бержанский В.Н. Обратный перколяционный переход в тонких плёнках Au // XIX Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [Труды МКЭЭЭ-2022] 27.09.2022 – 01.10.2022. – С. 40–45.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубочайшую благодарность своему другу и учителю, научному консультанту, профессору кафедры экспериментальной физики Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, док. физ.-мат. наук, Владимиру Наумовичу Бержанскому.

Отдельную благодарность хочу выразить всем сотрудникам кафедры экспериментальной физики и научно-исследовательского центра функциональных материалов и нанотехнологий Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского за помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией. А именно: Каравайникову А.В. и Кудряшову А.Л. (вакуумное напыление диэлектриков и термообработка), Милюковой Е.Т. (электронная микроскопия), Михайловой Т.В. (расчёт параметром МФК, атомно-силовая микроскопия), Федоренко А.А. (оптическая спектроскопия), Ляшко С.Д. (спектральные оптические и магнитооптические измерения), Шапошникову А.Н. (лазерная магнитооптика), Басиладзе Г.Д. и Долгову А.И. (угловая рефлектометрия), Дзедолику И.В. (плазменная логика), Семуку Е.Ю. и Полуляху С.Н. (обсуждение результатов).