

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Lazerinių tyrimų centras

Kernius Vilkevičius

AUKSINIŲ NANODARINIŲ MASYVŲ OPTINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS BEI JŲ  
PANAUDOJIMAS JUTIKLIUOSE IR PAVIRŠIAUS SUSTIPRINTOJE RAMANO  
SPEKTROSKOPIJOJE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos  
studijų programa

Studentas

Kernius Vilkevičius

Leista ginti

2022-05-25

Darbo vadovas

dr. Evaldas Stankevičius

Recenzentas

dr. Mangirdas Malinauskas

Centro direktorius

prof. Aidas Matijošius

Vilnius 2022

## Turinys

<b>Įvadas</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Literatūros apžvalga</b> .....	<b>4</b>
1.1. Metalų mikro- ir nanodarinių plazmoninės rezonansinės savybės.....	4
1.1.1. Plazmonų sužadėjimas ir rezonansas .....	4
1.1.2. Hibridinis gardelės plazmonų poliaritonas.....	5
1.1.3. Kitos plazmoninės modos.....	7
1.2. Metalų mikro- ir nanodarinių paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida.....	8
1.3. Aukso mikro- ir nanodariniai bei jų generavimo metodai.....	9
1.4. Periodinių plazmoninių darinių pritaikymas .....	12
1.4.1. Plazmoniniai biojutikliai .....	12
1.4.2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija .....	13
1.4.3. Kiti pritaikymai .....	14
<b>2. Tyrimo metodologija ir naudota įranga</b> .....	<b>15</b>
2.1. Naudotos medžiagos ir jų paruošimas .....	15
2.2. Lazerinė generavimo sistema .....	15
2.3. Morfologijos ir savybių tyrimo metodai.....	17
2.3.1. Morfologijos nustatymas .....	17
2.3.2. Plazmoninių savybių tyrimo metodologija.....	17
2.3.3. Plazmoninio jutiklio tyrimo metodologija.....	19
2.3.4. Paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos tyrimo metodologija.....	19
<b>3. Aukso periodinių nanodarinių savybių tyrimas</b> .....	<b>21</b>
3.1. Nanodarinių plazmoninių savybių tyrimas.....	21
3.1.1. Spinduliuotės įtaka plazmoninėms savybėms .....	22
3.1.2. Bandinio įtaka plazmoninėms savybėms.....	23
3.1.3. Gardelės įtaka plazmoninėms savybėms .....	29
3.1.4. Teorinis rezonanso modelis .....	32
3.2. Nanodarinių pritaikomumo plazmoniniams jutikliams tyrimas .....	33
3.3. Nanodarinių Ramano savybių tyrimas .....	35
<b>Rezultatai ir išvados</b> .....	<b>38</b>
<b>Literatūros sąrašas</b> .....	<b>39</b>
<b>Pranešimų mokslinėse konferencijose ir publikacijų sąrašas</b> .....	<b>45</b>
<b>Padėkos</b> .....	<b>46</b>
<b>Santrauka</b> .....	<b>47</b>
<b>Summary</b> .....	<b>48</b>

## Įvadas

Didelis dėmesys nanodarinių gamybai ir jų plėtra skatina šviesos sąveikos ir jos valdymo tyrimus artimuose bei mažesniuose nei bangos ilgis matmenyse. Vienas iš tokių struktūrų pavyzdžių yra plazmoninių metalų nanodariniai ir jų gardelės, leidžiančios tiksliai kontroliuoti spinduliuotės ir medžiagos sąveiką, kurioms atrandama vis daugiau praktinių pritaikymų. Dėl plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių tauriųjų metalų, aukso ar sidabro, mikro- ir nanodarinių pasireiškia paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys, paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida [1]. Tokios struktūros plačiai pritaikomos medicinoje ir maisto pramonėje kaip biojutikliai [2], naudojamos paviršiaus sustiprintose spektroskopijose [3] bei panaudojamos mažiems ir kompaktiškiems plazmoniniams nanolazeriams [4, 5].

Plazmonų sužadimas, kai išpildoma plazmonų rezonanso sąlyga, vyksta metalo-dielektriko sandūroje. Kolektyvūs elektronų virpesiai gali būti sužadinti pasinaudojant difrakcijos reiškiniumi, kai metalo paviršiuje suformuojami periodiniai mikrodariniai. Tokių darinių formavimui dažnai pasitelkiamos lazerinės technologijos, kai, naudojant ultratrumpus lazerio impulsus, metalo paviršiuje susidaro sudėtingos morfologijos dariniai [6, 7, 8]. Dėl besiskiriančių įvairių metalų takumo ir lydymosi savybių, šie mikrodariniai formuojasi skirtingai ir jiems reikia skirtingų sąlygų bei parametrų. Vienu lazerio impulsu suformuoti sudėtingiausios morfologijos mikrodariniai gaunami aukso, kuris yra tąsiausias iš plazmoninių metalų, paviršiuje. Priklausomai nuo naudojamos lazerio impulso energijos, galima suformuoti aukso mikrogumbelius, nanokūgius, nanoantenas bei nanokarūnas [6, 9]. Periodinėse mikrodarinių gardelėse sužadinas hibridinis gardelės plazmonų poliaritonas, kurio rezonansinės savybės stipriai priklauso nuo periodo tarp struktūrų, spinduliuotės poliarizacijos, jos kritimo kampo į paviršių [10] bei nuo darinių morfologijos [9]. Plazmonų rezonanso reiškinys yra jautrus aplinkos lūžio rodikliui bei jo pokyčiams [2, 11], todėl, priklausomai nuo dielektrinės aplinkos terpės, kinta plazmoninės savybės bei jų efektyvumas.

Šio darbo tikslas yra ištirti periodinių aukso nanodarinių plazmonines savybes, spinduliuotei į gardelę krintant iš stiklo pusės, išmatuoti jų kokybę ir nustatyti šių bandinių pritaikomumą plazmoninių jutiklių bei paviršiumi sustiprintos Ramano spektroskopijos srityse.

Tyrimai buvo atliekami Fizinių ir technologijos mokslų centre, Lazerinių technologijų skyriuje, Plazmonikos ir nanofotonikos laboratorijoje.

## 1. Literatūros apžvalga

Šiame skyrelyje apžvelgiamos metalų plazmoninės savybės, skirtingose struktūrose sužadinamos plazmoninės modos bei sustiprintos Ramano sklaidos principas. Taip pat aprašomi lazerinėmis technologijomis metaluose suformuojami nanodariniai bei jų formavimo alternatyvos. Galiausiai apžvelgiamos plazmoninių darinių pritaikymo sritys ir tendencijos.

### 1.1. Metalų mikro- ir nanodarinių plazmoninės rezonansinės savybės

Taurieji metalai bei jų mikro- ir nanodariniai pasižymi plazmoninėmis savybėmis, kurios pasireiškia juos apšvietus elektromagnetine spinduliuote. Viena iš savybių – regimojoje ar artimojoje infraraudonojoje spektro srityje matoma sugertis. Ją sąlygoja plazmonų rezonanso reiškinys, kai metalo-dielektriko riboje susiformuoja paviršiaus plazmonai – metalo laidumo elektronų tankio svyravimai, kuriuos sužadinant ir sugerama rezonansinė spinduliuotė [1].

#### 1.1.1. Plazmonų sužadinimas ir rezonansas

Turint skirtingus metalų darinius ir nanostruktūras, galima sužadinti dvi skirtingas fundamentines plazmonų modas [1, 2]:

1. Lokalizuoti paviršiaus plazmonai (LPP) (angl. *Localized surface plasmons*) – pavienėse, mažesnėse už bangos ilgį metalų nanodalelėse susidarę elektronų virpesiai.
2. Sklindantys paviršiaus plazmonų poliaritonai (PPP) (angl. *Surface plasmon polaritons*) – metalų paviršiuje sklindančios paviršinės bangos, susidariusios dėl sužadintų plazmonų bei krentančios elektromagnetinės spinduliuotės sąveikos.

Lokalizuoti plazmonai gali būti sužadinami tiesiogiai apšvitinant nanodaleles rezonansinio dažnio spinduliuote. Tuo tarpu poliaritonai lygiame metalo paviršiuje tiesiogiai negali būti sužadinti, kadangi PPP banginis vektorius nesutampa ir yra didesnis nei krentančios spinduliuotės fotono bangos vektorius [1, 12]. Norint sutaptinti šiuos banginius vektorius, t.y. sudaryti sinchronizmą ir sužadinti PPP, pasitelkiamos papildomos priemonės. Dažniausiai naudojama Kretschmann'o konfigūracija, kai paviršinė banga sužadinama pasitelkiant stiklinę prizmę, taip pasinaudojant visiško vidaus atspindžio reiškinio bei fotonų tuneliavimu [1, 13]. Toks būdas efektyvus tik plonuose metalo sluoksniuose, kadangi didėjant metalo storiui, mažėja PPP efektyvumas. Storesnėms dangoms naudojama Otto konfigūracija, kurios principas panašus į Kretschmann'o [1]. Šios abi konfigūracijos reikalauja papildomo elemento – prizmės – naudojimo, o tai nėra itin patogiu, norint sužadinti PPP mažuose bandiniuose. Alternatyvus metodas yra pagrįstas difrakcijos reiškinio, kai metalo paviršiuje sudaroma difrakcinė gardelė ar periodiniai metalo mikro- ir nanodariniai, nuo kurių difragavusi spinduliuotė

sužadina paviršiumi sklindantį poliaritoną [12]. Priešingai nei vienoje dalelėje lokalizuoti LPP, PPP paviršiumi gali nusklisti dešimties ar net šimtų mikrometrų atstumą [14].

Paviršiaus plazmonų rezonansas (PPR) yra pagrindinis plazmoniniuose dariniuose stebimas reiškinys, kai sužadinant plazmonus yra sugeriamas rezonansinis bangos ilgis. Šio rezonanso vieta spektre stipriai priklauso nuo mikro- ir nanodarinių dydžio ir formos, cheminės sudėties bei metalo ir aplinkos dielektrinių skvarbų, o PPP sužadinimo atveju – ir nuo periodo tarp mikrodarinių [3, 14]. LPP rezonansas sferinėse nanodalelėse pasireiškia tik ties vienu bangos ilgiu ir yra pastovus, t.y. kintant spinduliuotės kritimo kampui į nanodaleles, rezonanso vieta spektre nekinta. Toks spinduliuotės slopinimas yra stiprus ir efektyvus, tačiau išplitęs spektre – smailė gili, tačiau plati [14]. Turint ne sferines daleles (pvz.: nanovamzdelius), galima stebėti kelias LPP rezonansines smailes, pasireiškiančias dėl skersinės ir išilginės rezonanso modų [14]. Tuo tarpu PPP rezonansai pasireiškia ties keliais bangos ilgiais, kadangi banginiai vektoriai gali būti sutapdinti ir PPP sužadinti keliose difrakcinėse eilėse (pvz.: 1 ir -1), o jų PPR spektre kinta priklausomai nuo spinduliuotės kritimo kampo [12]. Dėl savybės keisti rezonanso vietą, PPP yra universalesnis praktiniams taikymams nei LPP. Vienas svarbiausių PPR apibūdinančių dydžių yra rezonansinės smailės plotis pusės intensyvumo aukštyje, nusakomas kokybės (Q-) faktoriumi, kuris aprašomas [2]:

$$Q = \frac{\lambda_{\text{peak}}}{FWHM} \quad (1)$$

čia  $\lambda_{\text{peak}}$  – rezonansinis bangos ilgis,  $FWHM$  – rezonanso plotis pusės intensyvumo aukštyje.

Kuo siauresnis smailės plotis arba didesnis Q-faktorius, tuo rezonansas labiau lokalizuotas ir tokių plazmoninių jutiklių matavimo tikslumas bei veikimo efektyvumas didesnis [3]. Įprastai PPP rezonansas yra apie 50 nm pločio, LPP – 100 nm pločio, Q-faktoriaus reikšmei esant apie 10-20 [2]. PPP modos slopinimo ilgis artimajame lauke yra 40-50 kartų didesnis nei LPP modos, tad PPP žadinančios struktūros suteikia didesnę tūrinį jautrumą [14].

### 1.1.2. Hibridinis gardelės plazmonų poliaritonas

Kaip jau minėta, metalo paviršiuje sklindantį poliaritoną galima sužadinti sudarius periodinius darinius. Apšvietus gardelę, kurioje periodas tarp struktūrų yra palyginamas su spinduliuotės bangos ilgiu, joje galima sužadinti hibridinę plazmoninę modą – hibridinį gardelės plazmonų poliaritoną (HGPP) (angl. *hybrid lattice plasmon polariton*) [10]. Hibridizuojant modas galima gauti plazmonines struktūras, pasižyminčias stipresnėmis optinėmis ir plazmoninėmis savybėmis, taip padidinant jų našumą ir išplečiant pritaikymo sritis.

Jei nuo periodiškai išdėstytų darinių difragavusi šviesa pradeda skliti gardelės plokštuma, ji gali būti tokios pačios fazės kaip ir pavienių darinių LPP. Tokiu atveju spinduliuotės sklaida nuo dalelių kompensuoja LPP slopinimą ir sustiprina plazmonų sužadimą gretimose dalelėse, o tai pasireiškia rezonanso susiaurėjimu [3, 14]. Ryškų pločio sumažėjimą sąlygoja tik gretimų darinių LPP sąveika su difragavusia spinduliuote, o pats PPR ne tik susiaurėja, bet ir šiek tiek pasislenka į raudonąją bangos ilgių sritį [15]. Šis rezonansas, vadinamas paviršiaus gardelės rezonansu (PGR) (angl. *surface lattice resonance*), pasižymi maža dispersija, o jo vieta spektre labiausiai priklauso nuo periodo tarp mikrostruktūrų [2, 16]. Kai periodiniai mikrodariniai yra suformuoti ant to paties metalo dangos, jo paviršiuje taip pat generuojasi ir daug didesnę dispersiją turintis PPP. Sąveikaujant šioms modoms ir gaunamas HGPP, kurio rezonansinė smailė yra daug siauresnė ir turinti į PPP panašią dispersiją [13].

Ši modų hibridizacija gardelėje leidžia pasiekti savybes, nepasiekiamas su individualiomis LPP ar PPP modomis. Hibridinio poliaritono atveju gaunamas daug siauresnis rezonansas, kurio plotis gali siekti net kelis nanometrus, o Q-faktorius yra keletą kartų didesnis [2, 17]. Rezonanso vieta spektre, kaip ir PPP atveju, stipriai priklauso nuo periodo tarp mikrodarinių [2, 15]. Norint turėti stabilų ir siaurą rezonansą, mikrodariniai turi būti vienodos formos ir pastovaus periodo, o metalo paviršius turi būti lygus ir chemiškai stabilus (nesioksiduoti) [17].

HGPP sužadinančių mikrogumbelių gardelių rezonansas bei jo vieta spektre priklauso ne tik nuo periodo, bet ir nuo spinduliuotės kritimo kampo, o rezonansinis bangos ilgis tokioms gardelėms teoriškai gali būti apskaičiuojamas pagal vienmatės gardelės difrakcijos formulę. Kai šviesos kritimo plokštuma yra statmena vienmatės gardelės linijoms (*p*-poliarizacija), formulė yra [10]:

$$\lambda_{\text{res}} = -\frac{\Lambda}{m} \left( \sin\theta \mp \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_{\text{diel}}}{\varepsilon_m + \varepsilon_{\text{diel}}}} \right) \quad (2)$$

čia  $\Lambda$  – gardelės periodas,  $m$  – difrakcinė eilė,  $\varepsilon_m$  – metalo dielektrinė skvarba,  $\varepsilon_{\text{diel}}$  – aplinkos dielektrinė skvarba,  $\theta$  – spinduliuotės kritimo kampas.

Tuo tarpu spinduliuotei krentant lygiagrečiai vienmatės gardelės linijoms, bangos ilgis yra [10]:

$$\lambda_{\text{res}} = \pm \frac{\Lambda}{m} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_{\text{diel}}}{\varepsilon_m + \varepsilon_{\text{diel}}} - \sin^2\theta} \quad (3)$$

Hibridinio rezonanso kokybę, t.y. plotį ir gylį, nusako dėl periodinių darinių sąveikos pasireiškiantis PGR, kurio kokybės faktorius yra net 10 kartų didesnis, lyginant su pavienių nanodalelių rezonanso kokybe [2]. Rezonanso plotis priklauso nuo dalelių jautrumo bei sąveikaujančių darinių kiekio. Pastarąjį gali riboti apšvietimo erdvinis koherentiškumas, suformuoto masyvo dydis [18], darinių išsidėstymas [19], jų netvarkingumas [2, 20] bei adhezinio sluoksnio naudojimas [21]. Dar didesnis

Q-faktorius pasiekiamas matuojant aplinkoje, kurios lūžio rodiklis yra homogeniškas bei artimas substratui [20], naudojant ne plokštumoje susiformuojančius (angl. *out-of-plane*) plazmonų rezonansus [2, 22], šaldant bandinį, mažinant jo paviršiaus šiurkštumą, papildomai naudojant stiprinamąsias (angl. *gain*) medžiagas ir struktūras (pvz.: rodaminas 800, Er<sup>3+</sup> jonai [23] ar IR-140 dažai) ar pasinaudojant aukštesnių eilių bei kitomis ne fundamentaliosiomis plazmoninėmis modomis [22].

### 1.1.3. Kitos plazmoninės modos

Be dviejų fundamentaliųjų modų (LPP ir PPP), paviršinio gardelės (PGR) bei hibridinio gardelės plazmonų poliaritono (HGPP), įvairiose metalų nanodarinių matricose galima sužadinti ir kitas optines modos, keičiant morfologinius ir struktūrinius darinių parametrus.

Mažose nanodalelėse, kurios mažesnės nei šviesos bangos ilgis, įprastai sužadinama dipolinė fundamentalioji moda. Tačiau dalelėse, palyginamose su spinduliuotės bangos ilgiu, dipolinės modos rezonansas gali patirti poslinkį į raudonąją spektro pusę, o didesniuose dažniuose pasireikšti aukštesnių eilių (kvadrupolinės, oktupolinės) modos. Dėl mažo spinduliuotės slopinimo, aukštesnių eilių modos pasižymi siauresniu rezonansu nei dipolinis. Simetrinėms struktūroms šios, dar vadinamos tamsiosios, modos negali būti tiesiogiai sužadintos naudojant plokščią bangą, tad naudojama apskritimiškai poliarizuota spinduliuotė arba nesimetrinės struktūros [22]. Deja, aukštesnės eilės modos eksperimentuose gaunamos sudėtingai, jų efektyvumas nėra didelis, o dėl artimų rezonansinių dažnių, neretai keletas modų persidengia, taip suformuodamos platų rezonansą [2, 22].

Viena iš paprasčiau gaunamų modų yra Fabry-Perot (F-P) moda, pasireiškianti keliasluoksnėse plazmoninėse matricose. Paprasčiausia tokia struktūra yra trisluoksnė – sudaryta iš dviejų metalinių dangų (veidrodžių), padengtų abipus skaidraus dielektriko [14]. Šiuo atveju dielektriko terpėje vyksta LPP bei susidariusios stovinčios bangos konstruktyvi interferencija ir sužadinamos atitinkamos rezonansinės F-P ertmės (angl. *cavity*) modos, kurių bangos ilgiai ir rezonanso kokybė stipriai priklauso nuo atstumo tarp metalinių dangų [22]. Vieną iš metalinių tolygių dangų pakeitus į periodines plazmonines struktūras, stipriai sumažėja spektro linijos plotis bei padidėja artimojo lauko intensyvumas [14].

Kai metalo nanodalelė yra šalia metalinės dangos ar kitos nanodalelės, gali būti sužadinta tarpo moda (angl. *Gap mode*), kuri sąlygoja rezonanso poslinkį į raudonąją spektro pusę bei sustiprintą artimojo lauko jautrumą dėl stipriai lokalizuotos spinduliuotės energijos mažoje zonoje. Šios modos stiprumas priklauso nuo atstumo tarp dalelių – mažėjant atstumui sąveika stiprėja. Taip pat nanodalelei sąveikaujant su metalo danga, gali susidaryti du priešingomis kryptimis oscilijuojantys dipoliai

(vienas nanodalelėje, kitas dangoje), dėl kurių gali pasireikšti magnetinis rezonansas, reikalingas visiškai šviesos sugėrčiai [14].

Dar viena galima moda yra plazmoninis Fano rezonansas, atsirandantis dėl diskrečių siaurų rezonansų ir plačių kontinuumo rezonansų interferencijos bei pasireiškiantis asimetriniu spektriniu profiliu [14]. Jis stebimas plazmoninėse struktūrose, turinčiose simetrijos lūžį (angl. *breaking*), arba nanodalelių klasteriuose, kur platus rezonansas atitinka dipolio, o siauras – aukštesnių eilių modas [22]. Šis rezonansas pasižymi siaura sugerties smaile ir sustiprintu artimu lauku [14], tačiau gana sudėtingai gaunamas dėl ne tik radiacinių, bet ir dėl papildomai atsirandančių Džaulio nuostolių (angl. *Joule losses*) [22].

Plono metalo sluoksnio ir dielektrinio Brego veidrodžio sandūroje gali susidaryti sklindantys Tamo plazmonai-poliaritonai, kurie gali būti sužadinti tiesiogine spinduliuote be papildomo fazių suderinimo periodinėmis nanostruktūromis. Tamo rezonansas pasižymi gera kokybe, kuri priklauso tik nuo metalo storio ir savybių. Norint sužadinti šią modą, reikia užauginti nemažai Brego veidrodžio sluoksnių, dėl ko prietaisas gali būti nekompaktiškas ir didelis [22].

## **1.2. Metalų mikro- ir nanodarinių paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida**

Metalų mikro- ir nanodariniai taip pat pasižymi stipresniu artimu lauku ir sustiprinta paviršine Ramano sklaida (angl. *Surface enhanced Raman scattering (SERS)*). Tai dažnai naudojama jutimo metodika, kurios metu nuo ant metalo paviršiaus prikibusių molekulių vykstanti neelastinė sklaida yra žymiai sustiprinama [24, 25]. Pasinaudojant šiuo reiškiniu, atsirado daug spektroskopinių metodų, naudojančių sustiprintą artimąjį lauką, kadangi natūraliai vykstanti Ramano sklaida yra per mažo intensyvumo praktiniams taikymams. Bendras artimojo lauko stiprinimas vyksta dėl elektromagnetinio stiprinimo, susijusio su plazmonų sužadinimu nanodalelėse, ir cheminio stiprinimo, susijusio su elektronų perdavimu tarp analizuojamų molekulių ir metalo dalelių [24, 26]. Vykstant Ramano sklaidai, į dalelę kritęs tam tikro dažnio fotonas yra sugeriamas, joje sužadinami virpesiai ir atgal išspinduliuojamas kitokio dažnio fotonas, kuris nuo sugerto skiriasi per molekulės vibracinį dažnį [24, 25]. Tad iš šios sklaidos matavimų galima gauti informacijos apie molekulės virpesius, o pagal juos aprašyti ir pačią molekulę.

Rezonansinių struktūrų naudojimas yra vienas iš būdų sugeneruoti sustiprintą Ramano sklaidą. Sugertis yra tiesiogiai proporcinga molekulės lokalaus elektrinio lauko intensyvumui, kurį plazmonai tauriųjų metalų nanodalelėse gali drastiškai sustiprinti, tad didžiausi SERS rezultatai gaunami, kai žadinimo bangos ilgis sutampa su rezonansiniu bangos ilgiu [27, 28]. Nors didelis elektrinio lauko stiprinimas pasiekiamas jau ir pavienėse nanodalelėse, papildomai naudojant plokščią metalo dangą ar didinant nanodalelių tankį, galima gauti dar didesnio intensyvumo rezultatus [29, 30]. Tuo tarpu



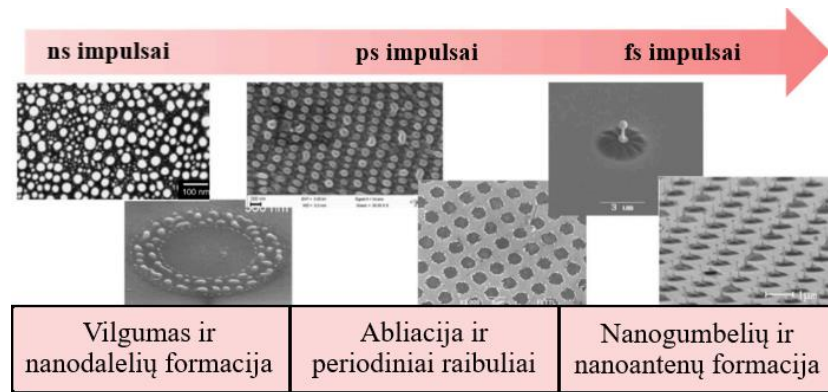
naudojant vien tik plokščią metalo dangą, stiprinimas bus prastesnis nei pavienėse nanodalelėse, kadangi dangoje sužadinamas PPP pasižymi silpnesniu artimojo lauko stiprinimu nei LPP [31].

Norint pasiekti SERS rezultatus, tinkamus praktiniams taikymams (pvz.: cheminei analizei), reikalingas geras nanodalelių atsikartojamumas, homogeniškumas ir savybių vienodumas. Įprastai šioje srityje naudojamos koloidinės nanodalelės, kurių lengvai keičiama forma ir dydis leidžia jas pritaikyti plačiame bangos ilgių diapazone [24, 32]. Plačiausiai naudojamos sferinės nanodalelės, kurios pavienės pasižymi vidutiniu Ramano stiprinimu, o agreguotos koloidinės dalelės – dideliu stiprinimu. Dar didesnio intensyvumo rezultatams pasiekti dažnai naudojamos anizotropinės nanodalelės, tokios kaip nanožvaigždės ar nanostrypeliai, kurių kraštuose ir aštriuose išsikišimuose, kitaip vadinamuose karštuosiuose taškuose (angl. *hotspot*), stebimas labai intensyvus SERS stiprinimas [24, 26]. Tuo tarpu anizotropinių plazmoninių nanostruktūrų periodiniuose masyvuose pasiekiamas pastovus ir ypatingai stiprus SERS su periodiškai pasikartojančiais karštaisiais taškais [28, 29, 32]. Pagerinti SERS galima ir persidengiant dipolių laukams [31, 33], pavyzdžiui pasinaudojant nanostrypelių pasvirimo reiškiniu, kai skystyje strypeliai dėl kapiliarinių jėgų pasvyra ir beveik susiliečia, taip suformuodami kombinuotą karštąjį tašką, į kurį gali pakliūti analitės molekulės [24]. Taip pat efektyviam stiprinimui pasiekti naudojama tarpo moda, sudarant nedidelius tarpus tarp nanodarinių, kuriuos kontroliuojant keičiamas efektyvumas [14, 31].

Įprastai SERS pritaikomi nanodariniai formuojami naudojant cheminę sintezę, elektronų pluošto litografiją, fokusuotą jonų pluoštą ar nanolitografiją [26, 27, 29].

### **1.3. Aukso mikro- ir nanodariniai bei jų generavimo metodai**

Dažniausiai plazmoniniams tyrimams naudojami metalai yra auksas bei sidabras, kadangi jų PPR yra mažų nuostolių ir pasireiškia regimojoje bei artimoje infraraudonojoje srityje. Taip pat naudojamas aliuminis, tinkamas ultravioletinio spektro taikymams, o III-V grupių puslaidininkiai naudojami vidurinėje infraraudonojoje srityje [31]. Nors sidabro plazmoninės savybės yra stipresnės, o energijos nuostoliai yra nedideli, tačiau daug dažniau naudojamas auksas, kuris turi didesnę atsparumą aplinkos poveikiui (nesioksiduoja) – tokiu atveju plazmoninės savybės yra stabilios ir šiuos bandinius galima ilgiau naudoti [14, 34]. Taip pat auksas pasižymi ypatingai dideliu tūsumu, todėl iš šios medžiagos galima sudaryti įvairių formų struktūras, apdirbant medžiagą šiluminio poveikio būdu, pavyzdžiui lazeriu [35].



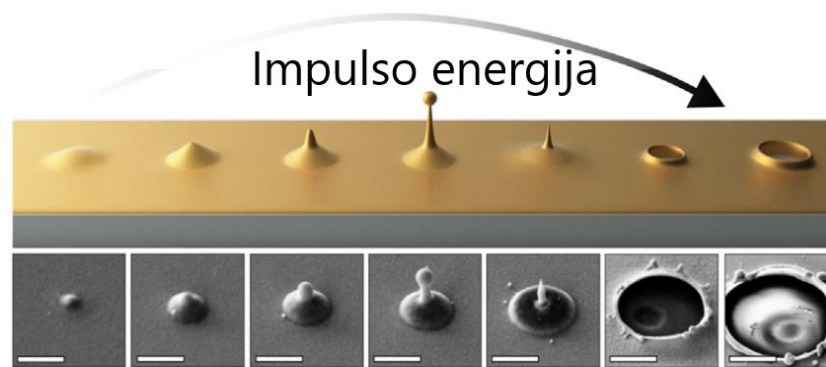
**1 pav.** Metalo paviršiaus apdirbimas pavieniais impulsais, naudojant skirtingas lazerio impulso trukmes.

Adaptuota pagal [36].

Mikrodarinių formavimui tinkami jonų ar elektronų pluošto litografijos metodai yra brangūs bei reikalauja daug laiko sąnaudų, tad jais apdirbami tik nedideli plotai [2]. Cheminės sintezės būdu formuojami mikro- ir nanodariniai yra tolygesni bei galima suformuoti darinius dideliame plote, tačiau tokio apdirbimo metu medžiagos paviršius yra užteršiamas, o tai gali turėti įtakos atliekamiems tyrimams [37]. Periodiniai vienodos formos dariniai dažnai formuojami naudojant iš anksto paruoštus šablonus, pro kuriuos padengiama metalo danga ir naudojamas *lift-off* metodas [14]. Tačiau pastaruoju metu metalų ir dielektrikų mikroapdirbime vis plačiau pritaikomi trumpų impulsų lazeriai, siekiant sudaryti artimų bangos ilgiui matmenų darinius medžiagos paviršiuje ar tūryje. Pavyzdžiui, femtosekundiniai lazeriai naudojami dėl galimybės apdirbti įvairias medžiagas nuo metalų iki polimerų, apdoroti ne tik plokščius paviršius, taip pat dėl greito ir tolygaus apdirbimo bei mažo šiluminio poveikio apdirbamai medžiagai. Lazerinis apdirbimas yra universalus metodas paviršių struktūrizavimui, kadangi varijuojant lazerio parametrais galima gauti įvairių formų darinius bei skirtingai apdirbti paviršius [36, 38].

Paviršiaus ir mikrodarinių morfologija yra vienas pagrindinių faktorių, lemiančių medžiagos optines, biologines ar drėkinimo savybes [36]. Sudėtingos formos nanodariniai yra ypatingai patrauklūs dėl krintančios spinduliuotės stiprinimo [39]. Priklausomai nuo lazerio impulso trukmės, galima skirtingai apdirbti medžiagas bei jų paviršius ir gauti norimos morfologijos darinius (1 pav.). Metalą apdirbant nanosekundiniais impulsais, vyraujantis procesas yra medžiagos lydymasis, o naudojant femtosekundinius impulsus – paviršiaus abliacija ir deformacija [36]. Nustatyta, jog naudojant tik vieną lazerio impulsą, gaunami sudėtingiausios morfologijos ir įdomiausi tyrimams mikro- ir nanodariniai [6, 40]. Naudojant nanosekundinius impulsus, vyksta išlydytos medžiagos nevilgumo (angl. *dewetting*) procesas, kurio metu susidaro metalo nanodalelės - nanolašeliai. Šiuo atveju plonas metalo sluoksnis išlydomas ir, dėl lydalo nevilgumo, saviorganizuojasi į lašelius [36]. Pikosekundiniais lazerio impulsais vykdoma medžiagos abliacija, taip pat tokiais impulsais metalo

paviršiuje galima suformuoti tvarkingas nanostruktūras – raibulius (angl. *ripple*). Šios lazeriu suformuotos periodinės paviršiaus struktūros (angl. *laser-induced periodic surface structures (LIPSS)*), manoma, susidaro dėl lazerio spinduliuotės sąveikos su paviršiuje sužadintais PPP, dėl ko gaunama paviršiaus temperatūros moduliacija ir išlydyto metalo formavimasis į periodinius raibulius [41, 42]. Tokios struktūros taip pat gaunamos ir naudojant femtosekundinius impulsus [43]. Galiausiai, naudojant pavienius femtosekundinius impulsus, kurių energija nesiekia abliacijos slenksčio, gaunamos įdomiausios morfologijos struktūros – tuščiaviduriai mikrogumbeliai ir nanoantenos [6]. Tauriuosiuose metaluose elektronų energijos perdavimas gardelei (elektronų-fononų relaksacija) vyksta daug lėčiau nei kitose medžiagose, todėl lazerio impulsu paveiktas metalas išsilydo ir šioje fazėje gali išbūti ilgą laiką, taip suformuojant sudėtingos morfologijos mikrodarinius [36]. Nustatyta, jog šiuo būdu suformuotų mikro- ir nanodarinių forma stipriai priklauso nuo impulso energijos (2 pav.) [6]. Su labai nedidele energija gaunami šiek tiek iškilę mikrodariniai, vadinami mikrogumbeliais [10, 44]. Naudojant didesnes impulso energijas galima gauti kiek labiau iškilusius darinius, primenančius nanokūgius [45, 46]. Dar labiau didinant energiją gaunamos nanoantenos su plonu ir aukštu išsikišimu [40, 47], kol galiausiai metalo nanodariny susprogsta ir susiformuoja krateriai bei aplink juos esančios nanokarūnos [39].



**2 pav.** Femtosekundiniais impulsais suformuotų mikrodarinių morfologijos kitimas priklausomai nuo impulso energijos. Adaptuota pagal [6].

Mikrodarinių susiformavimą pagrįsde sąlygoja metalo elastingos ir takumo savybės. Kai elastinga medžiaga, pavyzdžiui auksas, paveikiama impulso su mažesne nei lydymosi energija, paveikta zona sušyla, tačiau neišsilydo. Sušilusi medžiaga plečiasi, sumažėja jos adhezija su stikliuku ir paveiktas sluoksnis įgauna judesio kiekį statmeną aukštyn, taip sluoksnis pakyla ir susiformuoja nedidelis gumbelis [36, 48]. Kai auksas paveikiamas šiek tiek didesne nei lydymuisi reikalinga energija, dėl Gausinio pluošto intensyvumo pasiskirstymo, paveiktos zonos centrinė dalis išsilydo, o periferija išlieka tik sušilusi. Šiuo atveju išlydyta zona dėl įgauto judesio kiekio greitai iškyla aukštyn ir, atvėsus medžiagai, susiformuoja aukšta, paveiktos zonos centre esanti nanoantena [35].

Aukščiau aptarti mikro- ir nanodariniai metalo paviršiuje įprastai formuojami interferencinės litografijos metodu [45, 49]. Tai greitas būdas suformuoti periodinius darinius dideliame plote. Nepaisant to, šiuo metodu gautos nanostruktūros nėra tolygios visame apdirbtame plote, kadangi interferuojančio pluošto intensyvumas nevienodas – jo kraštuose energija mažesnė. Šiame darbe naudotas alternatyvus tiesioginio lazerinio rašymo (TLR) metodas, kai lazerio spinduliuotė aštriai sufokusuojama į medžiagos paviršių, kuris tiesiogiai apdirbamas. Dėl didelio tikslumo, lankstumo, paprastumo bei nesudėtingo valdymo, šis būdas mikro- ir nanoapdirbimui taikomas vis dažniau [38]. Mikrodariniai suformuojami tik tose vietose, į kurias nukreipiamas sufokusuotas spindulys, tad tiksliai judinant bandinį, nesunkiai gaunamos vienoda energija suformuotos periodinės mikrostruktūros dideliame plote [10, 44].

#### 1.4. Periodinių plazmoninių darinių pritaikymas

Plazmonų rezonanso reiškinys ir jo metu pasireiškianti sugertis turi nemažai pritaikymo perspektyvų, kurios aptariamos šiame poskyryje.

##### 1.4.1. Plazmoniniai biojutikliai

Plačiausiai plazmoninės struktūros naudojamos kaip bežymeniai (angl. *label-free*) biojutikliai, naudojami medicinos diagnostikoje (navikų ir virusų nustatymui), aplinkos bei maisto stebėjimui [2, 50]. Prie mikrodarinių prisikabinus biologinėms ar maisto molekulėms, pasikeičia lokalus lūžio rodiklis, dėl kurio pakinta PPR vieta spektre, o pagal poslinkį galima nustatyti prikibusias molekules bei jų koncentraciją [2, 22, 51]. Nedidelis lūžio rodiklio pokytis lemia pasikeitusias sinchronizmo (PPP sužadavimo) sąlygas, dėl ko ir pasislenka rezonansas [22]. Šis poslinkis yra tiesiškai priklausomas nuo aplinkos lūžio rodiklio ir molekulių koncentracijos [52]. Tokių jutiklių jautrumas priklauso nuo rezonanso pločio (kuo siauresnis rezonansas – tuo jautresnis jutiklis), kadangi taip galima pastebėti mažesnius poslinkius. Dėl to jutiklių srityje naudojamos ne fundamentinės modos, bet struktūros, kuriose pasireiškia PGR arba HGPP rezonansai su dideliu Q-faktoriumi [14, 53].

Įprastai jautrumas lūžio rodikliui apibūdinamas rezonansinės smailės poslinkiu lūžio rodiklio vienetui, kuris matuojamas nm/RIU ir apskaičiuojamas [22]:

$$S = \frac{\Delta\lambda_{\text{peak}}}{\Delta n} \quad (4)$$

čia  $\Delta\lambda_{\text{peak}}$  – rezonansinės smailės poslinkis,  $\Delta n$  – lūžio rodiklio pokytis uždėjus molekules.

Tuo tarpu siekiant įvertinti jutiklio veikimą ir jo optinę rezoliuciją, naudojamas *Figure of merit* dydis, priklausantis nuo smailės pločio ir apskaičiuojamas [22]:

$$FOM = \frac{S}{FWHM} \quad (5)$$

Nors dažniausiai jutikliai pokyčiams aptikti naudoja PPR poslinkį, tačiau galimas ir alternatyvus būdas – stebint intensyvumo pokyčius, atsiradusius dėl molekulių adsorbcijos [22]. Plazmoninių jutiklių jautrumui didžiausią įtaką daro dalelių dydis ir atstumas tarp darinių, o pakeitus matavimo metodą iš sugerties į sklaidos matavimą, jautrumas dar labiau sustiprinamas [54].

#### 1.4.2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija

SERS sulaukia vis didesnio susidomėjimo naujų biomedicinos metodų ir prietaisų kūrimo srityse. Mažu paviršiaus plotu ir dideliu Ramano sklaidos stiprinimu pasižymintys nanodariniai, ypač nanoantenos, gali būti naudojami Ramano spektroskopijoje [2, 3], kurios metu galima užfiksuoti molekulių vibracijas [26]. Ramano spektras suteikia daug naudingos analitės molekulės struktūrinės informacijos, o dėl didelio signalo stiprinimo įmanoma detektuoti ir mažas molekulių koncentracijas. Turint ypač intensyvų SERS stiprinimą, galima aptikti net pavienes molekules su labai dideliu jautrumu, tačiau ši galimybė pritaikoma ribotam skaičiui molekulinėms sistemoms [31].

Ramano spektroskopiją galima pritaikyti cheminių pėdsakų – dažų molekulių, maisto priedų, pesticidų ir pavojingų cheminių medžiagų – aptikimui [25], tarp molekulinėms sąveikoms ar paviršinių reakcijų stebėjimui [26]. Taip pat spektroskopija plačiai naudojama ir bioanalizėje – biomolekulių, DNR aptikimui, molekuliniam zondavimui gyvoose ląstelėse, degeneracinių sutrikimų, infekcinių ar genetinių ligų diagnostikai [24, 25, 26].

Įprasti SERS spektroskopijoje naudojami bandiniai turi ribotą erdvinę skyrą, kuriai pagerinti naudojama smailiu sustiprinta (angl. *tip-enhanced*) Ramano spektroskopija, apvalkalu izoliuotos nanodalelės Ramano spektroskopija ar netiesinės spektroskopijos [24, 31]. Taip pat kaip alternatyva naudojama infraraudonosios spinduliuotės Ramano spektroskopija [55].

Ramano spektroskopiniuose matavimuose naudojamas lazerio šaltinis, filtrai, detektorius ir plazmoninė medžiaga. Molekulių sužadinimo bei spinduliuotės surinkimo optika bei jos parametrai turi didelę įtaką jautriems Ramano spektroskopiniams matavimams. Sužadinimo optika (įskaitant žadinimo kampą, poliarizaciją, pluošto formą) nustato šviesos sąveikos su nanostruktūrų karštaisiais taškais, o tuo pačiu ir SERS, efektyvumą. Tuo tarpu surinkimo optika nustato, kiek kryptingai sklindančios Ramano išsklaidytos spinduliuotės bus surinkta į detektorius. Įprasti spektroskopijoje naudojama tiesiškai poliarizuota lazerio spinduliuotė, krintanti statmenai į bandinį, o surenkama tik tam tikrais kampais išsklaidyta spinduliuotė, kuriuos nusako objektyvo skaitinė apertūra. Tad pasirenkant tinkamą optiką, galima padidinti įrenginio jautrumą ar erdvinę skyrą [26, 31].

Plazmoniniu stiprinimu paremti SERS jutikliai dažniau gaminami naudojant sidabrą, kadangi, lyginant su auksu, jie pasižymi didesniu SERS stiprinimo faktoriumi. Tačiau sidabras yra linkęs oksiduotis didelėse elektrolitų koncentracijose ir per laiką gali kisti tokio jutiklio parodymai. Dėl nestabilumo, dauguma sidabro pagrindu pagamintų SERS jutiklių nėra tinkami pakartotinai panaudoti ar perdirbti [30].

### **1.4.3. Kiti pritaikymai**

Be jutiklių srities, plazmoninės struktūros taip pat naudojamos mikroskopinio lygmens vaizdavime kartu su fotodetektoriais, pagerinant jų skyrą [56], ar kaip plazmoniniai filtrai [16, 22]. Sudarius plazmoninius darinius metalo paviršiuje galima sustiprinti spontaninę emisiją infraraudonojoje spektro srityje, taip pagerinant kvantinių taškų naudojimą šioje spektro srityje [46]. Taip pat nustatyta, jog tuščiaviduriai plazmoniniai metalo nanodariniai gali būti pritaikyti plačiai naudojamuose netiesiniuose procesuose [16] – antros [57] ar trečios [14] harmonikų generacijose. Dėl ypatingai mažo modos tūrio, plazmoninės nanostruktūros panaudojamos nanolazeriams, turintiems mažus nuostolius bei nesudėtingą struktūrą [14, 22]. Periodinių darinių matricos gali pasižymėti hidrofobinėmis arba hidrofilinėmis savybėmis ir būti pritaikytos kaip savaime nusivalantys paviršiai [38]. Taip pat tokios dvimatės struktūros gali būti naudojamos duomenų saugojimui bei spalvotajam nanorašymui [58]. Struktūros, sudarytos iš periodinių plazmoninių nanodarinių, dielektriko bei metalo dangos kitoje dielektriko pusėje, stipriai lokalizuoja elektromagnetinį lauką ir suformuoja magnetinius rezonansus, dėl kurių jos turi potencialo būti panaudotos visiškiems šviesos sugėrikliams [14].

## 2. Tyrimo metodologija ir naudota įranga

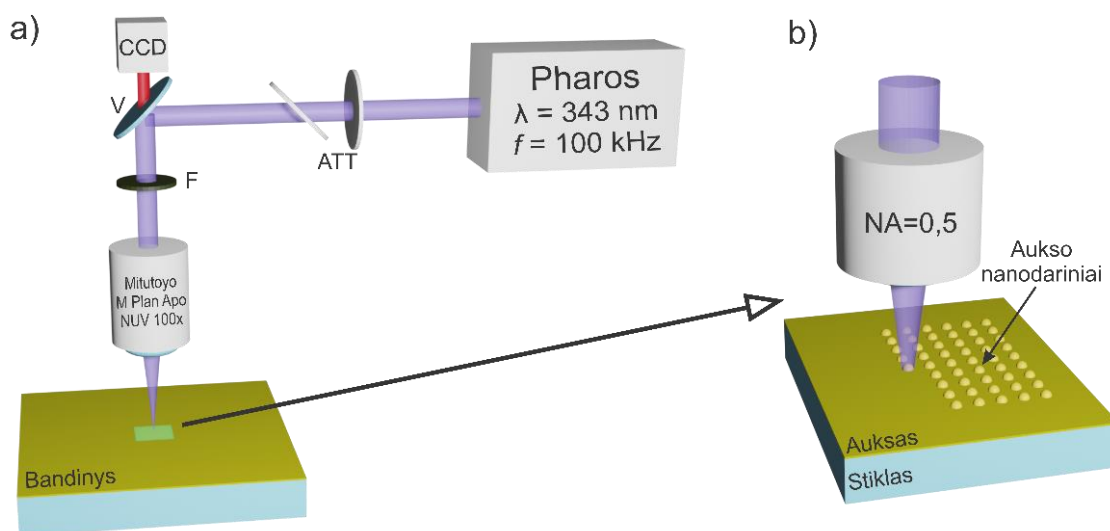
Mikro- ir nanodariniai buvo formuojami skirtingo storio aukso dangos paviršiuje, sudarant periodines matricas. Plazmoninių savybių nustatymui naudotos  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  dydžio matricos.

### 2.1. Naudotos medžiagos ir jų paruošimas

Periodiniai mikro- ir nanodariniai buvo formuojami plonoje aukso dangoje, užgarintoje ant švaraus mikroskopinio stiklo. Padengimas vykdytas naudojant magnetroninio dulkinimo principu veikiančią *Quorum Q150T ES* metalizatorių. Metalas buvo padenginėjamas  $9 \cdot 10^{-3}$  mbar slėgyje, nusodinant auksą pastoviu, iš anksto eksperimentiškai nustatytu 0,26 nm/s greičiu. Tyrimai buvo atliekami ant 50 nm ir 100 nm storio aukso dangų, tad metalo padengimas buvo atitinkamai vykdomas 190 s ir 380 s. Po nusodinimo papildoma storio kontrolė nebuvo atliekama.

### 2.2. Lazerinė generavimo sistema

Atlikus užgarinimą, aukso paviršiuje buvo formuojamos periodinės matricos, apdirbant bandinius pavieniais lazerio impulsais. Lazerinė sistema pavaizduota 3a pav. Aukso dangos struktūrizuotos naudojant Yb:KGW femtosekundinio lazerio *Pharos* (Light Conversion Ltd.), kurio impulso trukmė 300 fs, trečiąją harmoniką (343 nm). Naudotas 100 kHz bazinis impulsų pasikartojimo dažnis.



**3 pav.** Lazerinė nanodarinių generavimo sistema (V-veidrodis, F-filtru, ATT-ateniuatorius) (a) ir jų formavimas tiesioginiu lazeriniu rašymu (b).

Susidariusių nanodarinių forma stipriai priklauso nuo lazerio spinduliuotės energijos [6], tad į bandinį krentančio pluošto galia buvo keičiama naudojant atenuatorių. Kad metalo paviršius nebūtų išabliuotas ir susidarytų mikrodariniai, spinduliuotės kelyje buvo įstatytas neutralaus tankio filtras *Thorlabs NE10A*, kuris sumažino pluošto galią ir, naudojant atenuatorių, leido tiksliau valdyti metalo

plėvelės modifikacijai naudojamą energiją. Spinduliuotės galia matuota jautriu fotodiodiniu galios jutikliu *Ophir PD300-UV*. Jis buvo dedamas šalia bandinio, kur matuota pro objektyvą praėjusios ir į bandinį krentančios spinduliuotės galia – būtent tokia, su kokia ir buvo vykdoma struktūrų formacija. Galios matavimas buvo atliekamas kiekvieną kartą prieš ir po mikrodarinių matricos sudarymo, taip patikrinant, ar formavimo metu nebuvo galios pokyčių. Tuo tarpu formavimo impulso energija rasta pagal formulę [59]:

$$E_{\text{pulse}} = \frac{P_{\text{avg}}}{f_{\text{laser}}} \quad (6)$$

čia  $P_{\text{avg}}$  – vidutinė spinduliuotės galia, išmatuota vidutinės galios matuokliu,  $f_{\text{laser}}$  – lazerio impulsų bazinis pasikartojimo dažnis.

Taip pat suskaičiuotas ir impulsų smailinis energijos tankis Gausinio pluoštelio centre pagal formulę [59]:

$$F_{\text{peak}} = \frac{2 \cdot E_{\text{pulse}}}{\pi \cdot \omega^2} \quad (7)$$

čia  $\omega$  – Gauso profilio pluošto sufokusuotos dėmės spindulys.

Bei surastas smailinis impulso intensyvumas pagal [59]:

$$I = \frac{F_{\text{peak}}}{\tau} \quad (8)$$

čia  $\tau$  - impulso trukmė.

Mikro- ir nanodarinių matricos formuotos TLR metodu, objektyvu sufokusuojant pluoštą į norimą apdirbti aukso paviršiaus tašką [10]. Tam buvo naudojamas *Mitutoyo M Plan Apo NUV 100x* objektyvas, turintis 0,5 skaitinę apertūrą bei sufokusuojantis spinduliuotę į  $\approx 0,7 \mu\text{m}$  dydžio tašką (3b pav.). Formavimu metu per tą patį objektyvą taip pat buvo vykdomas tiesioginis formavimo stebėjimas, naudojant virš mazgo įtaisytą kamerą.

Periodinės struktūros suformuotos pasinaudojant lazeryje integruotu impulsų atrinkikliu (angl. *pulse picker*), kuris leido valdyti lazerio šūvius ir juos atlikti norimu metu. Sufokusuotam pluoštui nustatytu greičiu skenuojant linijas ir atliekant šūvį užduotu šaudymo dažniu, buvo gautos struktūros su norimu pastoviu periodu skenavimo kryptimi. Tuo tarpu identiškas periodas statmenai skenavimo linijoms buvo nustatomas pastumiant pozicionavimo stulę ir atliekant kitos linijos skenavimą. Tokiu būdu, pavyzdžiui,  $0,7 \mu\text{m}$  periodas tarp nanodarinių buvo gautas naudojant 7 kHz šaudymo dažnį bei 4,9 mm/s linijos skenavimo greitį.



## 2.3. Morfologijos ir savybių tyrimo metodai

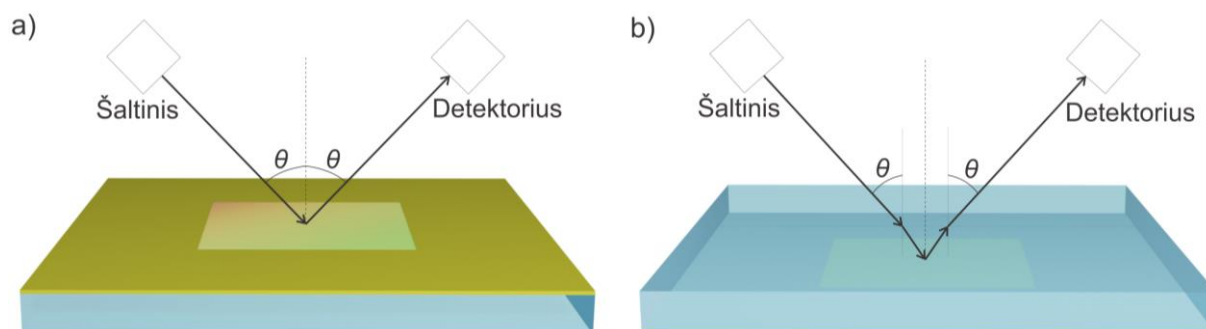
Apdirbus bandinį lazerine spinduliuote, buvo nustatinėjama suformuotų periodinių mikrodarinių morfologija bei matricių plazmoninės savybės.

### 2.3.1. Morfologijos nustatymas

Nanodarinių morfologijos nustatymas buvo atliekamas naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), kuriuo buvo gautos matricių nuotraukos. Iš nuotraukų buvo nustatinėjama darinių forma, taip pat skersmuo bei preliminarus aukštis, kurie buvo naudojami skaičiuoti darinių paviršiaus plotą. Skersmuo buvo matuojamas nuotraukose, padarytose statmenai į bandinį. Tuo tarpu apytikslis aukščio skaičiavimas buvo atliekamas pakreipus bandinį kampu, išmatavus preliminarų aukštį nuo darinio viršūnės iki preliminarus stiklo paviršiaus ir apskaičiuojant realų aukštį, padalinant projekciją ir pokrypio kampo sinuso.

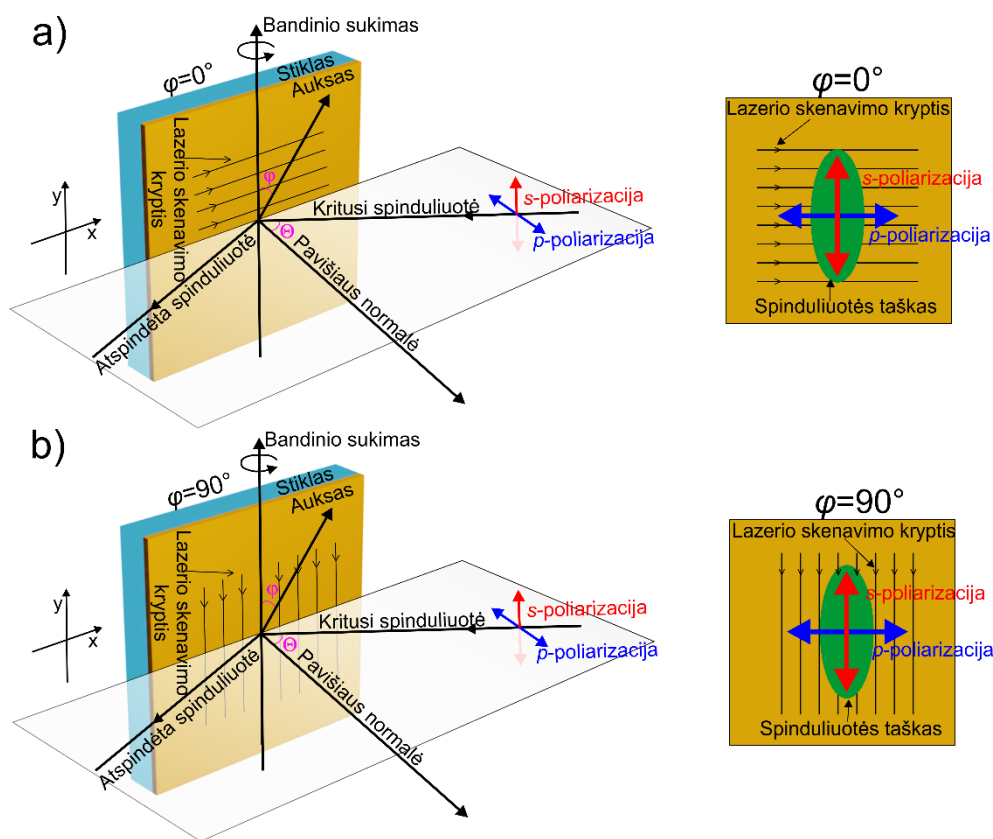
### 2.3.2. Plazmoninių savybių tyrimo metodologija

Plazmoninės savybės buvo tiriamos naudojant spektrofotometrą *Essentoptics Photon RT UV-VIS-NIR*. Plazmonų rezonanso vieta spektre buvo nustatinėjama matuojant suformuotų matricių atspindžio spektrą ir ieškant žymaus atspindžio intensyvumo sumažėjimo, kai plazmonus sužadinsi spinduliuotė sugerama ar išsklaidoma. Bandinio atsakas buvo matuojamas tiek apšviečiant bandinį iš oro-aukso pusės (iš priekio, kai kritimo terpė yra oras), tiek iš stiklo pusės (iš galo, kai kritimo terpė yra stiklas), krentant stačiakampiam  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  pluoštui (4 pav). Apšviečiant iš oro-aukso pusės, spektras buvo registruojamas 400-1600 nm bangos ilgių intervale, o iš stiklo pusės – 400-2400 nm intervale, matuojant 4 nm žingsniu. Periodinių matricių atsakas buvo matuojamas bandinį apšviečiant tiek *s*-, tiek *p*-polarizuota spinduliuote. Didžioji dalis tyrimų atlikta ties vienu spektrofotometro šviesos kritimo kampu į bandinį  $\theta = 8^\circ$ , tačiau kampo įtakos nustatymui naudoti ir  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  bei  $60^\circ$  kampai. Visi bandiniai daryti ant mikroskopinio 1 mm storio stikliuko, tačiau keletas matricių buvo sudarytos ant storesnio 2 mm bei plonesnio 100  $\mu\text{m}$  stikliukų.



4 pav. Atspindžio spektro matavimo metodika nuo periodinės gardelės iš oro-aukso (a) ir stiklo (b) pusės.

Dėl lazerio ir pozicionavimo stalelio nesinchronizuotumo, darinių matricos nebuvo visiškai tvarkingos, tad atspindys ir rezonanso kokybė, esant skirtingiems azimutiniams kampams, skyrėsi. Iširta, jog apšviečiant iš priekio siauriausios ir giliausios PPR smailės atspindžio spektruose pasireiškia poliarizuotos spinduliuotės elektriniam laukui krentant statmenai lazerio skenavimo linijoms [10]. Tad oro-aukso pusės matavimuose *s*-poliarizuotos spinduliuotės atsakas matuotas esant  $\varphi = 0^\circ$  azimutinio kampo pasukimui (5a pav.), o *p*-poliarizuotos spinduliuotės – esant  $\varphi = 90^\circ$  kampui (5b pav.). Tuo tarpu matuojant stiklo pusės atsaką, matuoti spektrai ties abiem azimutiniais kampais, norint nustatyti jų tendenciją.



**5 pav.** Atspindžio spektro matavimo metodika, sukant bandinį azimutiškai ties  $\varphi = 0^\circ$  (a) ir  $\varphi = 90^\circ$  (b) kampais. Adaptuota pagal [10].

Analizuojant atspindžio spektrus, HGPP rezonanso bangos ilgis, gylis bei plotis pusės aukštyje nustatinėtas naudojantis programos *Origin* funkcija *Peak Analyzer*, aproksimuojant smailę geriausiai tinkančia kreive. Smailės gylis skaičiuotas nuo kairiojo jos krašto, o *p*-poliarizacijoje matuota tik viena didesniuose bangos ilgiuose esanti difrakcinė smailė.

Įvertinti rezonansus bei palyginti juos su aprašomais literatūroje, pagal (1) formulę buvo skaičiuojamas kokybės Q-faktorius. Taip pat, kadangi jis neįskaito smailės gylio, o mūsų tyrimams svarbus tiek gylis, tiek plotis, įvedėme modifikuotą (angl. *modified*) Q-faktorių (MQF), kuris į rezonanso kokybę įskaitytų ir jo intensyvumą. Kuo didesnis MQF, t.y. kuo siauresnė ir gilesnė smailė,

tuo geresnės kokybės yra rezonansas. Taip pat šis dydis yra mažiau jautrus smailės matavimo netikslumams aproksimuojančios kreivės pagrindo (angl. *baseline*) pasirinkimo atžvilgiu *Origin* programoje, t.y. nebereikia labai tiksliai pasirinkti rezonanso gylio matavimo vietos, kadangi nežymiai pakeitus aproksimuojančios kreivės pagrindo vietą, smailės gylio ir pločio santykis, o tuo pačiu ir MQF, išlieka panašus. Tad darbe naudojamas MQF apskaičiuojamas:

$$MQ = \frac{\lambda_{\text{peak}} \cdot h}{FWHM \cdot 100 \%} \quad (9)$$

čia  $h$  – rezonanso smailės gylis.

### 2.3.3. Plazmoninio jutiklio tyrimo metodologija

Tyrimui, ar suformuoti dariniai gali veikti kaip plazmoniniai jutikliai, buvo pasirinktas vienas bandinys. Jis buvo laikomas merkaptobenzoinės rūgšties (MBA) izopropanolio tirpale 6 valandas, kad susiformuotų tankus MBA monosluoksnis ant aukso paviršiaus. Ištrauktas bandinys praplautas izopropanoliu ir išdžiovintas azoto dujomis. Praplovimas darytas tam, kad būtų nuplautas MBA tirpalo perteklius ir būtų išvengtas viršsluoksnių susidarymas ant monosluoksnio. Tuomet buvo matuojami atspindžio spektrai tiek iš oro-aukso, tiek iš stiklo pusės tokiais pačiais parametrais, kaip ir charakterizuojant plazmonines gardelių savybes.

### 2.3.4. Paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos tyrimo metodologija

Ramano spektroskopijos matavimuose kaip SERS medžiaga buvo naudota ta pati MBA. SERS spektrams užfiksuoti tyrime buvo naudojami bandiniai, išlaikyti 6 val. 1 mM MBA izopropanolio tirpale. Išimti bandiniai buvo gausiai praplauti izopropanoliu ir išdžiovinti pučiant azoto dujas. Įprastas MBA Ramano spektras buvo nustatytas matuojant 0,1 mol/l MBA, ištirpinto izopropanolyje, spektrą, iš kurio buvo atimtas gryno izopropanolio spektras.

Ramano spektrai buvo registruojami *Renishaw* firmos spektrometru su integruotu konfokaliniu *Leika* firmos mikroskopu. Eksperimento metu buvo naudojamas 50x/NA=0,5 tolumo fokuso objektyvas, termoelektriškai aušinama CCD kamera (-70 °C). Žadinimui naudotas 785 nm spinduliuotės bangos ilgis bei 4,5 mW galia. Spektrai kalibruoti pagal 520,7 cm<sup>-1</sup> Si-Si virpesių modą. Ramano spektras buvo įrašomas naudojant 1200 linijų/mm gardelę. Bendras kaupimo laikas tyrimo metu buvo 25 s. Kiekviename bandinyje buvo skenuojama 25 taškų matrica, sudaryta iš 1,2 μm diametro taškų.

Intensyviausioms spektrinėms linijoms buvo skaičiuojamas stiprinimo faktorius [60]:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}} \cdot N_{\text{R}}}{I_{\text{R}} \cdot N_{\text{SERS}}} = \frac{I_{\text{SERS}} \cdot \sigma \cdot V_{\text{R}} \cdot C_{\text{R}} \cdot N_{\text{A}}}{I_{\text{R}} \cdot R \cdot A} \quad (10)$$

čia  $I_{\text{SERS}}$  – susiformavusio monosluoksnio SERS juostos intensyvumas,  $I_{\text{R}}$  – to paties virpesio įprastos Ramano sklaidos intensyvumas,  $N_{\text{SERS}}$  – sužadintų molekulių skaičius SERS eksperimente,  $N_{\text{R}}$  – sužadintų molekulių skaičius Ramano eksperimente,  $R$  – šurkštumo faktorius,  $A$  – sufokusuoto lazerio pluošto plotas paviršiuje,  $\sigma$  – molekulės užimamas paviršiaus plotas,  $V_{\text{R}}$  – lazerio apšviestas tirpalo tūris,  $c_{\text{R}}$  – molekulių koncentracija tirpale,  $N_{\text{A}}$  – Avogadro skaičius.

### 3. Aukso periodinių nanodarinių savybių tyrimas

Šio tyrimo tikslas buvo ištirti mikro- ir nanodarinių, suformuotų vienu impulsu plonoje aukso dangoje, gardelių plazmonines savybes, tiriant bandinius iš stiklo pusės. Taip pat patikrinti šių matricų pritaikymą jutiklių srityje bei paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje.

Pagamintos ir tyrime naudotos matricos pateiktuose rezultatuose charakterizuojamos suformuotų darinių morfologine faze arba formacijai naudoto vieno impulso energija. Platesnei duomenų interpretacijai, naudotas ir aprašytas energijas atitinkantys energijos tankiai ir smailiniai intensyvumai buvo apskaičiuoti pagal (7) ir (8) formules bei surašyti 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Periodinių nanodarinių formavimo sąlygos.

Impulso energija, nJ	Energijos tankis, J/cm <sup>2</sup>	Smailinis intensyvumas, W/cm <sup>2</sup>
0,6	0,222	$7,393 \cdot 10^{11}$
0,9	0,333	$1,108 \cdot 10^{12}$
1,0	0,37	$1,232 \cdot 10^{12}$
1,3	0,481	$1,602 \cdot 10^{12}$
1,5	0,554	$1,848 \cdot 10^{12}$
1,7	0,628	$2,095 \cdot 10^{12}$
1,9	0,702	$2,341 \cdot 10^{12}$

Tyrimų metu buvo nustatyta, jog storesnėse dangose mikrodarinių formacijai reikalinga didesnė energija, kuri apriboja mažiausią įmanomą periodą tarp struktūrų. Didesnėmis energijomis formuojant nanodarius, didesnėje lazeriu paveiktoje zonoje vyksta deformacija, t.y. didesnėje Gauso pluošto dalyje viršijamas modifikacijai reikalingos energijos slenkstis, tad naudojant mažus periodus dariniai pradeda persikloti vienas ant kito. Ankstesniame darbe buvo tiriama morfologijos priklausomybė nuo gardelės periodo ir buvo nustatytas šilimo efektas, pasireiškiantis mažesniuose nei sufokusuoto pluošto dėmė perioduose. Siekiant kuo mažesnės šio efekto įtakos rezultatams, lyginimuose buvo naudojami didesnio nei pluošto diametras periodai.

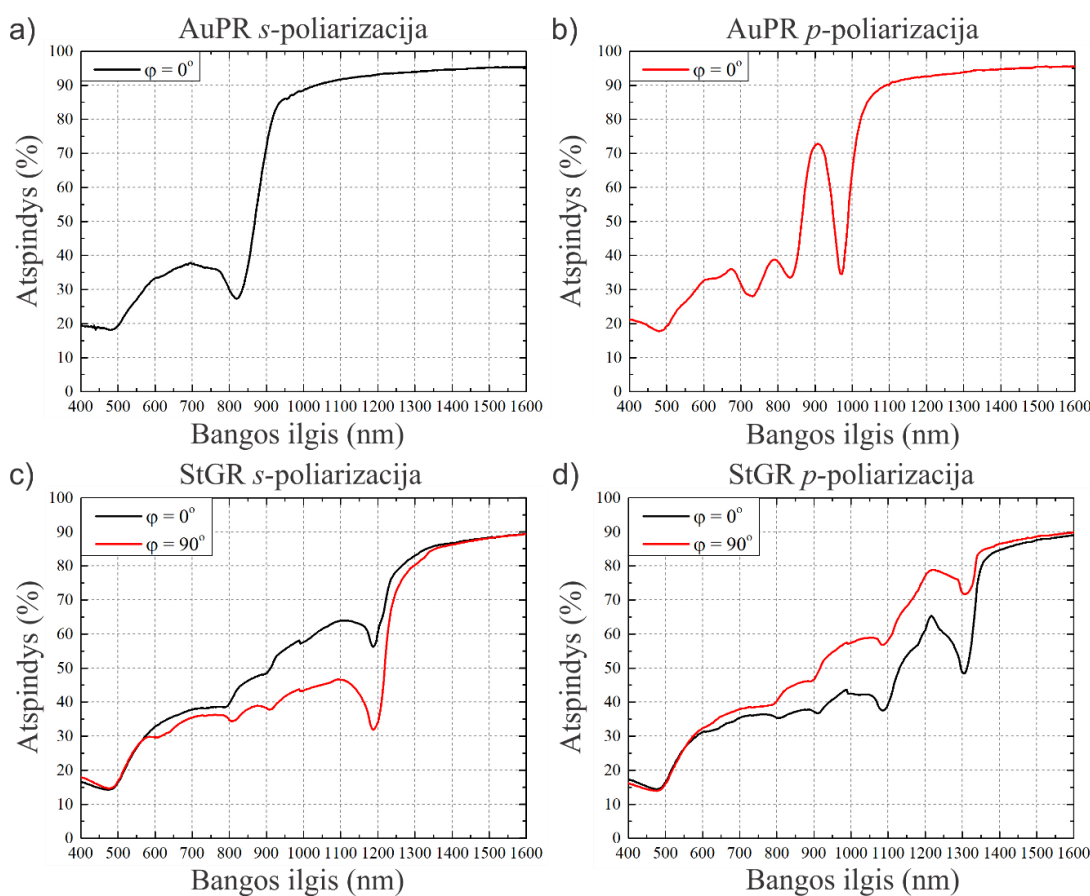
#### 3.1. Nanodarinių plazmoninių savybių tyrimas

Šiame skyrelyje apžvelgiamas suformuotų periodinių matricų plazmoninis atsakas, apšviečiant bandinį iš stiklo pusės – rezonanso kokybė, priklausomybė nuo morfologijos, periodo, spinduliuotės kritimo kampo, aukso bei stiklo storio. Taip pat rezultatai yra lyginami su atsaku, apšviečiant bandinį iš oro-aukso pusės. Jau anksčiau buvo nustatyta, jog plazmonų rezonanso vieta spektre, matuojant atspindį iš oro-aukso pusės, priklauso nuo periodo ir spinduliuotės kritimo kampo [10]. Taip pat buvo ištirta, jog su didesne energija suformuoti dariniai, besikeičiant jų morfologijai, sužadina rezonansą su vis didesniu poslinkiu į raudonąją spektro pusę, kuris atsiranda dėl padidėjusio efektinio periodo

[9]. Tad šiame darbe norima išsiaiškinti, ar panašios tendencijos stebimos ir iš stiklo pusės. Paprastesniam žymėjimui, rezonansas iš oro-aukso pusės bus vadinamas aukso priekiniu rezonansu (AuPR), o iš stiklo pusės – stiklo galiniu rezonansu (StGR).

### 3.1.1. Spinduliuotės įtaka plazmoninėms savybėms

Norint išanalizuoti bandinių atsaką, pirmiausiai reikia ištirti spinduliuotės įtaką sužadiniams plazmonams, o tai galima padaryti registruojant gardelių atsaką naudojant skirtingą poliarizaciją. Išmatavus atspindžio spektrus pastebėtas ryškus skirtumas tarp rezonansų, gautų matuojant atspindį iš oro-aukso bei stiklo pusės (6 pav). Pateiktuose 0,8  $\mu\text{m}$  periodo kūgių matricos duomenyse StGR (1188 nm *s*- ir 1308 nm *p*-poliarizacijos atveju) pasireiškia didesniuose bangos ilgiuose nei AuPR (820 nm *s*- ir 964 nm *p*-poliarizacijos atveju) ir yra pasislinkęs per maždaug 350 nm. Kaip priekiniuose, taip ir galiniuose spektruose matoma, jog skirtingoms poliarizacijoms rezonansai taip pat skiriasi – naudojant *s*-poliarizaciją rezonansas pasireiškia ties vienu bangos ilgiu, o *p*-poliarizacijoje susidaro bent dvi smailės, iš kurių viena, pasireiškianti didesniuose bangos ilgiuose, yra intensyvesnė.



**6 pav.** Kūgių gardelės (50 nm storio auksas, 0,8  $\mu\text{m}$  periodas) atspindžio spektrai ties  $8^\circ$  spinduliuotės kritimo kampu *s*- (a, c) ir *p*- (b, d) poliarizacijai, matuojant iš oro-aukso (a, b) ir stiklo (c, d) pusės, pasukus bandinį azimutiniu  $0^\circ$  (juoda linija) ir  $90^\circ$  (raudona linija) kampais.

Kadangi plazmonų rezonansas yra itin jautrus lūžio rodiklio pokyčiams, šis didelis rezonansinio bangos ilgio poslinkis į raudonąją spektro pusę atsiranda dėl stipriai pasikeitusio aplinkos, iš kurios krenta spinduliuotė, lūžio rodiklio – iš oro ( $n = 1$ ) į stiklo ( $n = 1,46$ ), dėl ko pasikeitė ir poliaritono sužadavimo sinchronizmo sąlygos. Kadangi skirtingos poliarizacijos spinduliuote sužadintų rezonansų požymiai ir tendencijos gali skirtis, tolesniuose tyrimuose ir lyginimuose bus nagrinėjamos jos abi.

### 3.1.2. Bandinio įtaka plazmoninėms savybėms

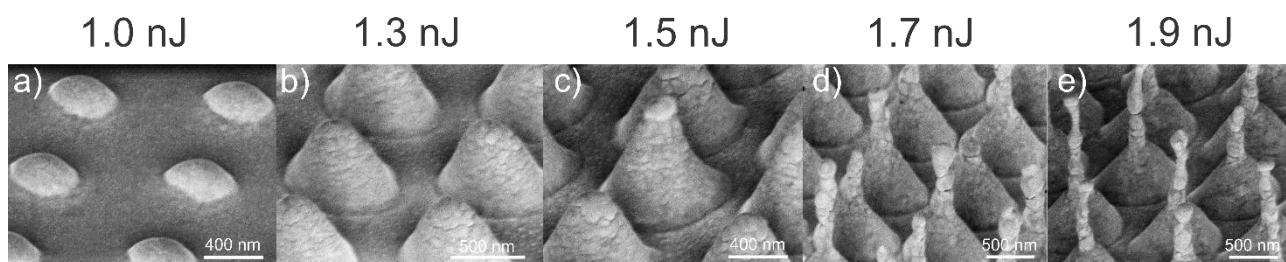
Ištyrus, kokią spinduliuotę tikslinga naudoti tyrimams, galima nustatinėti, kokią įtaką rezonansui turi bandinys, t.y. jo pozicionavimas azimutiniu kampu, bandinį sudarančių struktūrų forma, metalo bei stiklo storis.

Kaip minėta, ankstesniuose darbuose buvo nustatyta, jog kokybiškiausios, t.y. giliausios ir siauriausios AuPR smailės gaunamos spinduliuotei į bandinį krentant statmenai skenavimo linijoms [10], t.y.  $s$ -poliarizacijoje ties azimutiniu kampu  $\varphi = 0^\circ$  ir  $p$ -poliarizacijoje ties  $\varphi = 90^\circ$ . Tuo tarpu išmatavus StGR prie abiejų azimutinių kampų taip pat pastebėtas skirtumas, matomas 6c-d pav., kur juoda linija vaizduojami  $\varphi = 0^\circ$ , o raudona linija –  $\varphi = 90^\circ$  kampu užfiksuoti rezultatai. Šiuo atveju rezultatai skiriasi nuo AuPR ir yra priešingi, kadangi, vizualiai vertinant,  $s$ -poliarizacijoje intensyvesnis StGR gaunamas  $\varphi = 90^\circ$ , o  $p$ -poliarizacijoje ties  $\varphi = 0^\circ$  kampais. Šiuos rezultatus galima įvertinti ir išmatavus Q-faktorių pagal (1) formulę bei MQF pagal (9) formulę. Paprastesniam žymėjimui  $s$ -poliarizacijos faktoriai bus žymimi  $Q_s$  ir  $MQ_s$ , o  $p$ -poliarizacijos –  $Q_p$  ir  $MQ_p$ . Q-faktorių stiklo pusės rezonansams  $0^\circ$  ir  $90^\circ$  azimutiniams kampams atitinkamai yra  $Q_s(0^\circ) = 53,7$  ir  $Q_s(90^\circ) = 27,6$  bei  $Q_p(0^\circ) = 38,8$  ir  $Q_p(90^\circ) = 43,4$ . Tuo tarpu įskaitant ir gylio įtaką, modifikuotas Q-faktorių yra  $MQ_s(0^\circ) = 3,44$  ir  $MQ_s(90^\circ) = 4$  bei  $MQ_p(0^\circ) = 4,5$  ir  $MQ_p(90^\circ) = 1,87$ . Matome, jog Q-faktoriaus ir MQF rezultatai prieštarauja vieni kitiems, kadangi skirtingais azimutiniams kampais gautų StGR gyliai ryškiai skiriasi. Q-faktoriaus didesnes vertes turintys rezonansai yra siauresni nei gauti bandinius pasukus azimutiškai, tačiau nėra gilūs ir, mūsų atveju, jie tinkami palyginti tik su kitais literatūros šaltiniuose minimais rezonansais. Kadangi tyrime svarbus ir gylis, didesnę svarbą turi MQF, tad galima patvirtinti vizualaus vertinimo išvadas. Tolesniuose aptarimuose bus naudojami būtent šie StGR azimutiniai kampai ( $\varphi = 0^\circ$   $p$ -poliarizacijai ir  $\varphi = 90^\circ$   $s$ -poliarizacijai). Šis azimutinių kampų pasikeitimas, lyginant su oro-aukso puse, įvyksta dėl pasikeitusios gardelės, nuo kurios difraguojant šviesai sužadunami HGPP. AuPR atveju gardelę atstoja suformuoti mikro- ir nanodariniai, o StGR atveju spinduliuotė difraguoja nuo aukso dangos ties stiklo paviršiumi. Tad pagal azimutinių kampų rezultatus galima teigti, jog HGPP stipriau sužadinas nuo aukso dangos, atsikartojančios išilgai skenavimo linijų, nei nuo atsikartojančios statmenai joms.

Įvertinus 6 pav. AuPR Q-faktorius gauname, jog  $Q_s = 17,6$  ir  $Q_p = 34,6$ , o MQF yra  $MQ_s = 1,54$  ir  $MQ_p = 9,5$ . Palyginus skirtingų pusių kokybes, galima teigti, jog stiklo pusės rezonansai kokybiškesni, kadangi rezonansų plotis išlieka panašus, tačiau jie pasislinkę į raudonąją spektro pusę, kur PPR įprastai platėja. Tuo tarpu AuPR pasižymi prastesniu  $MQ_s$ , tačiau daug geresniu  $MQ_p$ , kadangi AuPR yra ypatingai gilus, o toks gylis iš stiklo pusės nebuvo gautas. Verta paminėti, jog palyginus su literatūroje aprašomais Q-faktoriais ( $Q = 10-20$ ) [9], mūsų gardelių sužadunami rezonansai pasižymi keliais kartais geresne kokybe, kuri AuPR atveju yra apie  $Q = 20-30$ , o StGR atveju apie  $Q = 40-50$  (rezultatai suvidurkinti, neįskaitant formos įtakos kokybei).

Taip pat papildomai buvo palyginti skirtingos formos darinių rezonansai keičiant azimutinius kampus (grafikai nepateikiami). Pastebėta, jog tvarkingų pussferės formos gumbelių matricose StGR skirtumas tarp azimutinių kampų nežymus arba jo visai nėra, tačiau dariniams augant ir formuojantis kūgiams šis skirtumas pradeda didėti. Tuo tarpu pradėdant formotis antenoms skirtumas tarp azimutinių rezultatų vėl mažėja. Tokį pokytį galima paaiškinti tuo, jog mažos energijos impulsais suformuotų gumbelių pagrindas yra tvarkingos apskritimo formos, tad abiem kryptimis prie stiklo likusi aukso danga yra panašios formos. Tuo tarpu kūgių, kurie formuojasi jau išlydžius dangą, pagrindas dėl greito skenavimo viena kryptimi įgauna elipsės formą ir statmenomis kryptimis atsakas nuo skirtingo dydžio aukso dangos šiek tiek skiriasi.

Norint atlikti platesnį morfologijos įtakos rezonansui tyrimą, buvo suformuotos vienodo  $1\ \mu\text{m}$  periodo skirtingos formos darinių matricos ant  $100\ \text{nm}$  storio aukso, naudojant skirtingas impulso energijas. Naudojant  $1\ \text{nJ}$  energiją buvo suformuoti nedideli gumbeliai, o padidinus energiją iki  $1,3\ \text{nJ}$  buvo gauti didesni gumbeliai, pereinantys į kūgių morfologinę fazę. Naudojant  $1,5\ \text{nJ}$  energiją buvo gauti kūgiai, o su  $1,7\ \text{nJ}$  bei  $1,9\ \text{nJ}$  energijomis buvo suformuotos skirtingo aukščio antenos (7 pav.).

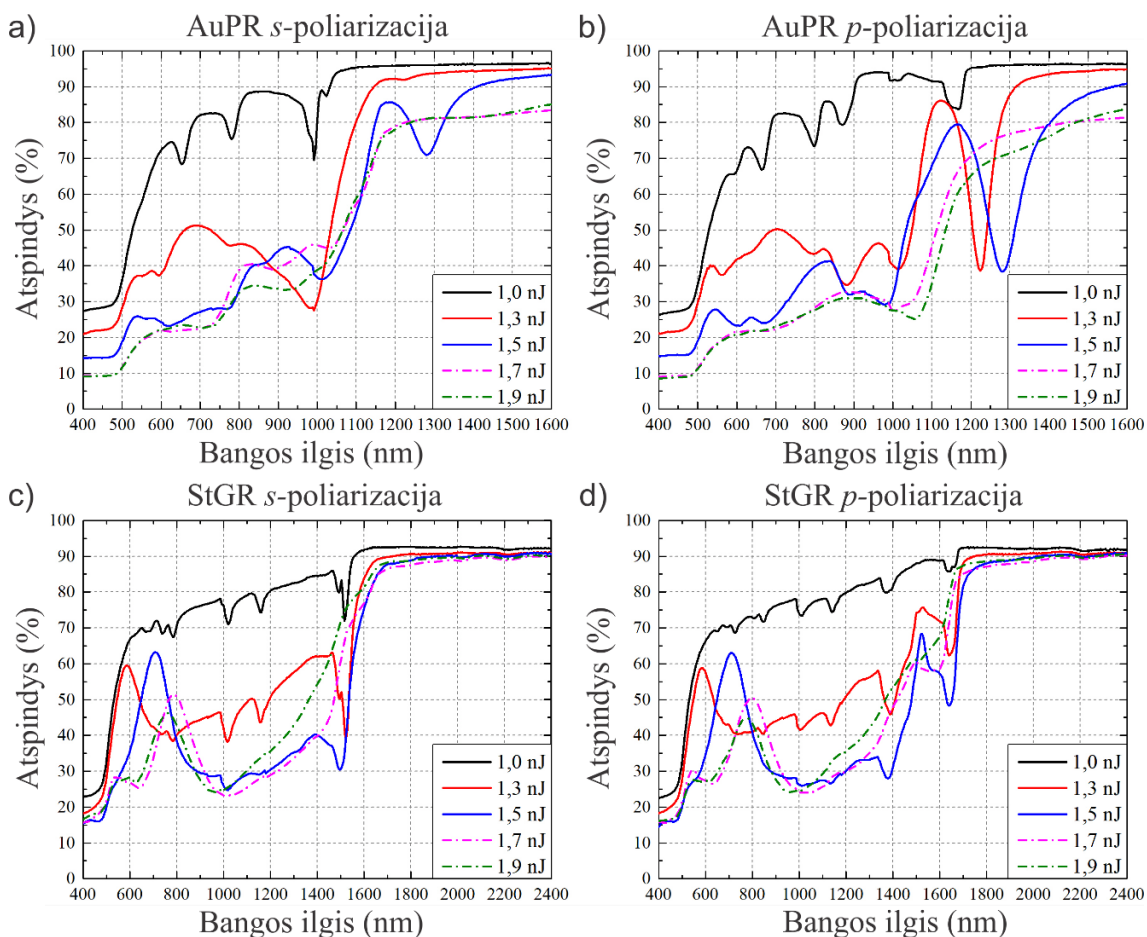


**7 pav.** Mikrodarinių gardelių ( $100\ \text{nm}$  storio aukso danga,  $1\ \mu\text{m}$  periodas), suformuotų naudojant  $1\ \text{nJ}$  (a),  $1,3\ \text{nJ}$  (b),  $1,5\ \text{nJ}$  (c),  $1,7\ \text{nJ}$  (d) ir  $1,9\ \text{nJ}$  (e) impulsų energijas, SEM nuotraukos.

Šių darinių matricų spektrai buvo išmatuoti tiek iš oro-aukso, tiek iš stiklo pusės, o rezultatai pavaizduoti 8 pav., kur skirtingų spalvų linijos atitinka skirtingos morfologijos darinių gardeles. Šio grafiko a ir b dalyse matoma AuPR priklausomybė nuo morfologijos – didinant impulso energiją ir iš gumbelių formuojantis kūgiams, rezonansai platėja bei slenkasi į raudonąją spektro pusę. Šis



poslinkis vyksta dėl to, jog rezonansinis bangos ilgis pradeda priklausyti ne tik nuo pastovaus periodo tarp mikrodarinių, bet ir nuo efektinio periodo tarp jų, įskaičiuojant visos struktūros paviršiaus ilgį, kuris augant dariniui vis didėja [6, 9]. Antenų masyvuose rezonansai matuotame spektro diapazone nepasireiškia – arba dėl labai padidėjusio efektinio periodo jie itin nutolę į raudonąją sritį, arba antenų dariniai nesužadina plazmonų.



**8 pav.** Morfologijos įtakos tyrimas: Mikrodarinių gardelių (100 nm storio auksas, 1  $\mu\text{m}$  periodas), suformuotų naudojant 1 nJ, 1,3 nJ, 1,5 nJ, 1,7 nJ ir 1,9 nJ impulso energijas, atspindžio spektrai ties 8° spinduliuotės kritimo kampų *s*- (a, c) ir *p*- (b, d) poliarizacijai, matuojant iš oro-aukso (a, b) ir stiklo (c, d) pusės.

Tuo tarpu matuojant iš stiklo pusės, stebima kiek kitokia tendencija. Didinant impulso energiją ir keičiantis mikrodarinių formai, rezonanso vieta spektre abejose poliarizacijose nekinta ir išlieka pastovi ties 1480 nm *s*-poliarizacijos ir 1386 nm bei 1640 nm *p*-poliarizacijos atveju. Tai, jog StGR nėra poslinkio, patvirtina AuPR poslinkio prigimtį dėl augančių darinių ir didėjančio efektinio periodo. StGR atveju krintanti spinduliuotė sąveikauja tik su aukso danga stiklo-aukso sandūroje, o darinių forma ir aukščio pokytis, pasireiškiantis priešingoje dangos pusėje, neturi įtakos. Tad rezonanso vietą šiuo atveju nulemia tik periodas tarp paveiktų zonų (skylių, matomų iš stiklo pusės).

Lyginant StGR formą bei kokybę, stebimas ryškus skirtumas tarp skirtingos morfologijos darinių. Gumbelių matricose naudojant *s*-polarizaciją stebimas siauras bei į dvi smailes suskilęs rezonansas, kurio intensyvumas augant dariniams didėja, o *p*-polarizacijoje šis rezonansas yra silpnesnis ir platesnis, tačiau nežymiai matoma, jog jis taip pat susidaręs persiklojus dviem rezonansinėms smailėms. Kokybės faktorius  $Q_s(1,0 \text{ nJ}) = 81,9$  ir  $Q_s(1,3 \text{ nJ}) = 82,2$  bei  $Q_p(1,0 \text{ nJ}) = 38,3$  ir  $Q_p(1,3 \text{ nJ}) = 43,5$ . Tuo tarpu modifikuotas faktorius  $MQ_s(1,0 \text{ nJ}) = 9$  ir  $MQ_s(1,3 \text{ nJ}) = 10$  bei  $MQ_p(1,0 \text{ nJ}) = 1,1$  ir  $MQ_p(1,3 \text{ nJ}) = 3,8$ . Smailės suskilimą į du rezonansus galima paaiškinti netolygios gardelės susiformavimu – dėl koordinacinio stalelio vibracijų ir nesinchronizavimo, dariniai ne visada išsidėstę vienodu periodu ir susidaro lyg vieno periodo masyvai, tarpusavyje išsidėstę kitu periodu (angl. *patch*) [61]. Susiformavus kūgiams (1,5 nJ),  $Q_s$  bei  $MQ_s$  nukrenta atitinkamai iki 47,8 bei 4,4, o  $Q_p$  bei  $MQ_p$  atitinkamai tampa 49,4 bei 4. Tad padidėjus dariniams *p*-polarizacijos rezonansas pagerėja, o *s*-polarizacijos kaip tik suprastėja. Tuo tarpu naudojant dar didesnes energijas ir formuojantis antenoms, abejose polarizacijose StGR labai susilpnėja ir beveik nepasireiškia, o kokybė išmatuojama tik  $Q_p(1,7 \text{ nJ}) = 17,6$  bei  $MQ_p(1,7 \text{ nJ}) = 0,5$ . Kaip minėta, šviečiant iš stiklo pusės, spinduliuotė sąveikauja tik su auksu prie stiklo ir nuo darinio formos turėtų nepriklausyti, tačiau vis tiek matomas rezonanso intensyvumo pokytis. Tikriausiai jis kinta dėl besikeičiančio darinių diametro – naudojant mažas energijas formuojasi nedidelio diametro gumbeliai, tad prie stiklo lieka nemažai nepaveiktos ir neatkibusios aukso dangos (kadangi dariniai tuščiaviduriai). Didinant energiją, darinių diameteras vis didėja, vis didesnė dangos dalis atkimba nuo stiklo ir mažesnėje sluoksnio dalyje sužadunami plazmonai. Pagerėjimą kūgių masyvuose *p*-polarizacijoje galima sieti su kelių rezonansų persidengimu spektre ties rezonansiniu bangos ilgiu, iš kurių vienas PPR yra difrakcinis, o kitas galimai yra lokalus, susidarantis kūgio viršūnėje. Galiausiai formuojantis didelio diametro antenoms jų pagrindai persidengia ir stiklo sandūroje lieka labai nedaug aukso dangos, o sužadintų plazmonų sąveika itin susilpnėja ar jos nebelyka.

Išanalizavus daugelio skirtingos morfologijos darinių matricų rezonansų kokybes, buvo nustatytos vidutinės kokybės faktorių reikšmės, surašytos 2 ir 3 lentelėse. Palyginus rezultatus matoma jau pastebėta tendencija, jog *s*-polarizacijoje geriausias rezonansas yra gumbelių matricose, o kintant formai prastėja. Tuo tarpu didinant formavimo impulso energiją ir formuojantis kūgiams, su *p*-polarizacija sužadinas AuPR prastėja, o StGR gerėja. Antenų masyvuose *s*-polarizacijoje rezonansas matuotame spektro diapazone nepasireiškia ir stebimas tik *p*-polarizacijoje, kur jo kokybė prasčiausia iš visų morfologinių būsenų. Taip pat verta paminėti, jog apšviečiant iš stiklo pusės, visų masyvų rezonansų kokybė pagerėja, lyginant su AuPR, o gumbelių periodinėse matricose naudojant *s*-polarizaciją pasiekama itin didelė kokybė  $Q = 100$ . Literatūroje panašios ar net geresnės kokybės rezonansas pasiekiamas naudojant tik periodiškai išdėstytas nanodaleles [18], o panašių periodinių aukso gumbelių rezonanso kokybė tesiekia 10-15 [9].

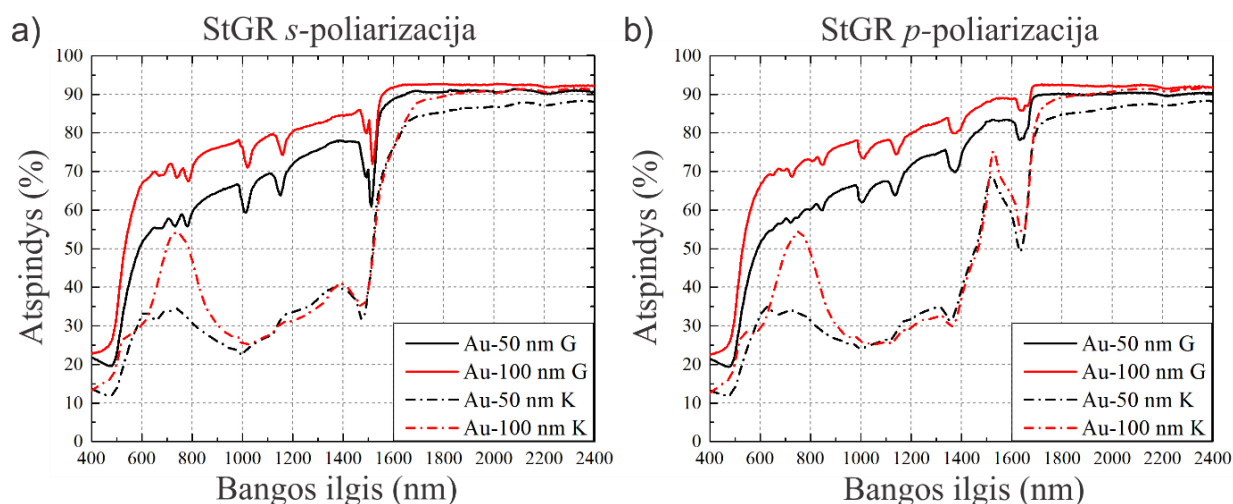
**2 lentelė.** Kokybės faktorių priklausomybė nuo formos 50 nm storio aukse suformuotose gardelėse.

Kokybė	Q				MQ			
Rezonansas	AuPR		StGR		AuPR		StGR	
Poliarizacija Forma	<i>s</i> -	<i>p</i> -	<i>s</i> -	<i>p</i> -	<i>s</i> -	<i>p</i> -	<i>s</i> -	<i>p</i> -
Gumbeliai	29,6	29,6	121,2	39,2	8,3	9,4	9	2,4
Kūgiai	20,1	18,6	79,8	55,3	0,6	7,7	2,06	4,5
Antenos	-	14,2	-	17,6	-	1,2	-	0,55

**3 lentelė.** Kokybės faktorių priklausomybė nuo formos 100 nm storio aukse suformuotose gardelėse.

Kokybė	Q				MQ			
Rezonansas	AuPR		StGR		AuPR		StGR	
Poliarizacija Forma	<i>s</i> -	<i>p</i> -	<i>s</i> -	<i>p</i> -	<i>s</i> -	<i>p</i> -	<i>s</i> -	<i>p</i> -
Gumbeliai	29,2	32,3	102	45	5,25	6,3	10,6	2,6
Kūgiai	16,1	18,5	51	50	0,9	5,76	3,4	4,02
Antenos	-	15,1	-	18,8	-	1,3	-	2,5

Nors suvidurkintos rezonansų kokybių reikšmės palygintos aukščiau esančiose lentelėse, norint palyginti pačių rezonansų formą, buvo pasirinktos vienodo periodo (1  $\mu\text{m}$ ) ir vienodų darinių (gumbelių ir kūgių) gardelės, kurių atspindžio spektrai matomi 9 pav. Spektuose ištininė linija atitinka gumbelių, punktyrinė – kūgių spektrus, o skirtingos spalvos atitinka skirtingus 50 nm (juoda) ir 100 nm (raudona) aukso storius.

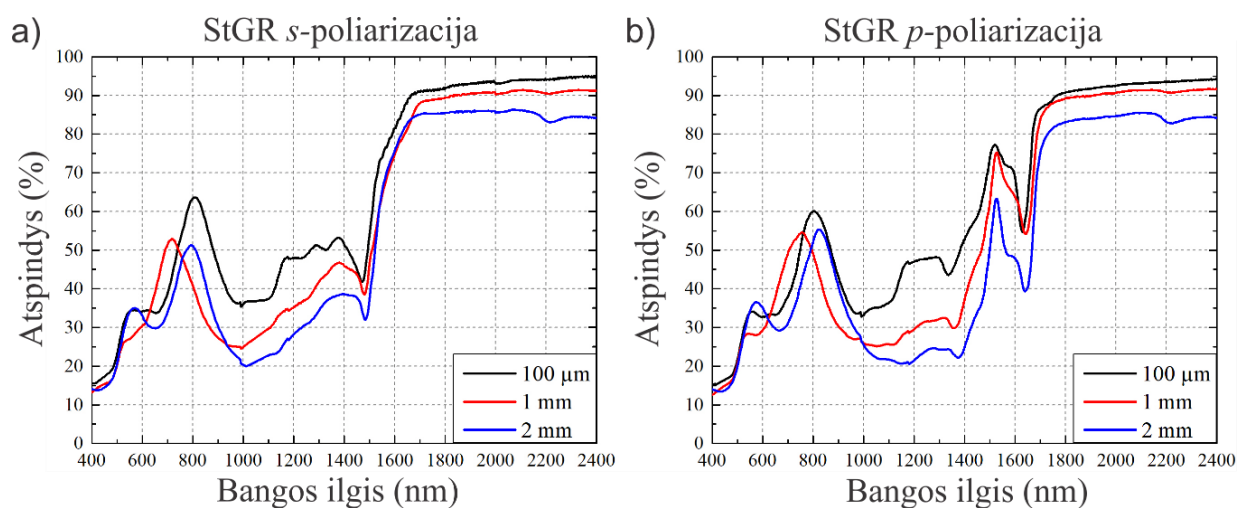


**9 pav.** Aukso storio įtakos tyrimas: Gumbelių (G, ištininė linija) ir kūgių (K, punktyrinė linija) gardelių (1  $\mu\text{m}$  periodas), suformuotų ant 50 nm (juoda linija) ir 100 nm (raudona linija) storio aukso, stiklo pusės atspindžio spektrai ties  $8^\circ$  spinduliuotės kritimo kampų *s*- (a) ir *p*- (b) poliarizacijai.

Vizualiai lyginant spektrus matoma, jog jų formos beveik nesiskiria – gumbelių spektrų intensyvumas šiek tiek skiriasi, tačiau kūgių matricių spektrai beveik identiški. Tai parodo, jog aukso dangos storis,

matuojant iš stiklo pusės, neturi didelės įtakos rezonansų kokybei bei jų formai. Gumbelių spektruose stebimas bendro intensyvumo sumažėjimas plonesnėje dangoje atsiranda dėl mažesnio atspindžio ir didesnio pralaidumo plonesnėje dangoje. Lyginant skirtingo aukso dangos storio Q-faktorius, ryškus skirtumas nebuvo pastebėtas, tačiau 100 nm dangoje besiformuojančių storesnių antenų sužadinamas StGR pasižymi didesniu MQF ir yra gilesnis nei gautas nuo 50 nm dangoje suformuotų plonų antenų.

Kadangi matavimai buvo atliekami iš stiklo pusės, nuspręsta nustatyti, ar stiklo storis turi įtakos gaunamiems rezultatams. Ant 100  $\mu\text{m}$ , 1 mm bei 2 mm storio mikroskopinių stikliukų buvo suformuotos 1  $\mu\text{m}$  periodo kūgių gardelės, kurių spektrai pavaizduoti 10 pav. Galinis rezonansas visuose bandiniuose pasireiškia ties 1476 nm *s*-poliarizacijoje ir ties 1636 nm *p*-poliarizacijos atveju. Naudojant ploniausią stiklą, StGR kokybė buvo  $Q_s = 40,9$  ir  $Q_p = 51,5$ . Storesnio 1 mm stiklo, kuris ir buvo naudojamas daugumai bandinių,  $Q_s = 36,2$  ir  $Q_p = 42,7$ . O naudojant storiausią stiklą  $Q_s = 32,3$  ir  $Q_p = 41,5$ . Tuo tarpu matuojant modifikuotą kokybės faktorių, ploniausiame stikle gaunamas  $MQ_s = 3,18$  ir  $MQ_p = 6,75$ , vidutiniame stikle  $MQ_s = 3,2$  ir  $MQ_p = 4,52$ , o storiausiame stikle –  $MQ_s = 3,1$  ir  $MQ_p = 4$ . Vizualiai lyginant grafikus matome, jog didžiausios kokybės rezonansas gaunamas naudojant plonesnius stiklus, o storėjant stiklui smailė plėtėja ir rezonanso intensyvumas mažėja. Tai patvirtina ir MQF – *p*-poliarizacijoje kokybė, didėjant stiklo storiui, prastėja, tačiau *s*-poliarizacijoje išlieka gana panaši. Kokybės mažėjimą galima sieti su tuo, jog storesniame stikle atsirasti daugiau atspindžių ir vyksta energijos nuostoliai.



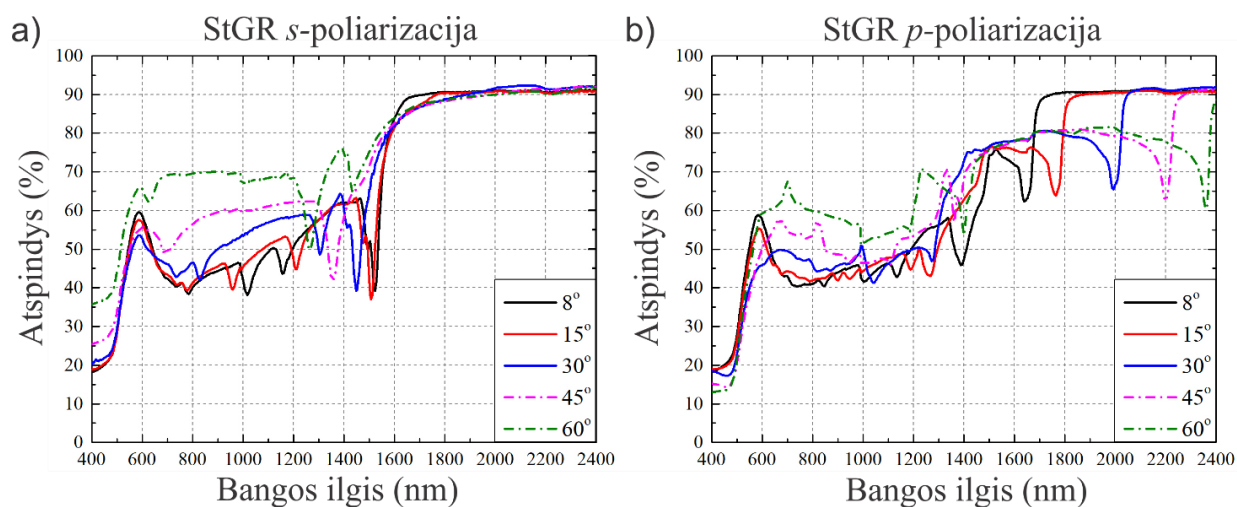
**10 pav.** Stiklo storio įtakos tyrimas: Kūgių gardelių (100 nm storio auksas, 1  $\mu\text{m}$  periodas, 1,5 nJ energija), suformuotų ant 100  $\mu\text{m}$ , 1 mm ir 2 mm storio stiklų, stiklo pusės atspindžio spektrai ties 8° spinduliuotės kritimo kampu *s*- (a) ir *p*- (b) poliarizacijai.

Tad skirtingos bandinio savybės turi skirtingą įtaką StGR – dangos bei stiklo storio įtaka nėra didelė ir šių parametru keitimas gali šiek tiek pagerinti kokybę, tačiau nuo nanodarinių morfologijos labiau priklauso rezonanso forma, kuri kinta dėl besikeičiančio aukso profilio ties stiklu.

### 3.1.3. Gardelės įtaka plazmoninėms savybėms

Ištyrus spinduliuotės bei bandinio savybes ir jų įtaką rezonansui, galima išsiaiškinti StGR priklausomybę nuo gardelės savybių. Prie gardelės savybių priskirsime kampą, kuriuo gardelė pakreipta (spinduliuotės kritimo kampą) bei gardelės periodą.

Žinoma, jog AuPR vieta spektre labai priklauso nuo spinduliuotės kritimo kampo [10]. Šio kampo įtakos StGR patikrinimui buvo suformuota 1  $\mu\text{m}$  periodo gumbelių matrica ant 100 nm storio aukso, kurios atspindžio grafikai pavaizduoti 11 pav., skirtingomis spalvomis žymint skirtingus 8°, 15°, 30°, 45° ir 60° kritimo kampus. Nors, lyginant su AuPR, spektrai ir pasislinkę į raudonąją pusę, matoma panaši tendencija. Didinant kritimo kampą, *s*-poliarizacijos rezonansinis bangos ilgis mažėja nuo 1524 nm ties 8° ir 1508 nm ties 15° iki 1264 nm ties 60° kampu. Tuo tarpu *p*-poliarizacijoje stebimi du difrakciniai rezonansai, kurie didinant kampą tolsta vienas nuo kito – prie 8° kampo vienas yra ties 1388 nm, o kitas 1640 nm, padidinus iki 15° jie atitinkamai pasislenka iki 1264 nm ir 1764 nm, o ties 60° mažesniuose bangos ilgiuose pasireiškiantis rezonansas nebeišskiriamas, o kitas StGR matomas net ties 2360 nm. Šie rezonansai, kaip ir AuPR atveju, yra difrakcinės prigimties, sužadinti periodinės gardelės, o poslinkis vyksta dėl kitu kampu krentančios ir difraguojančios spinduliuotės.



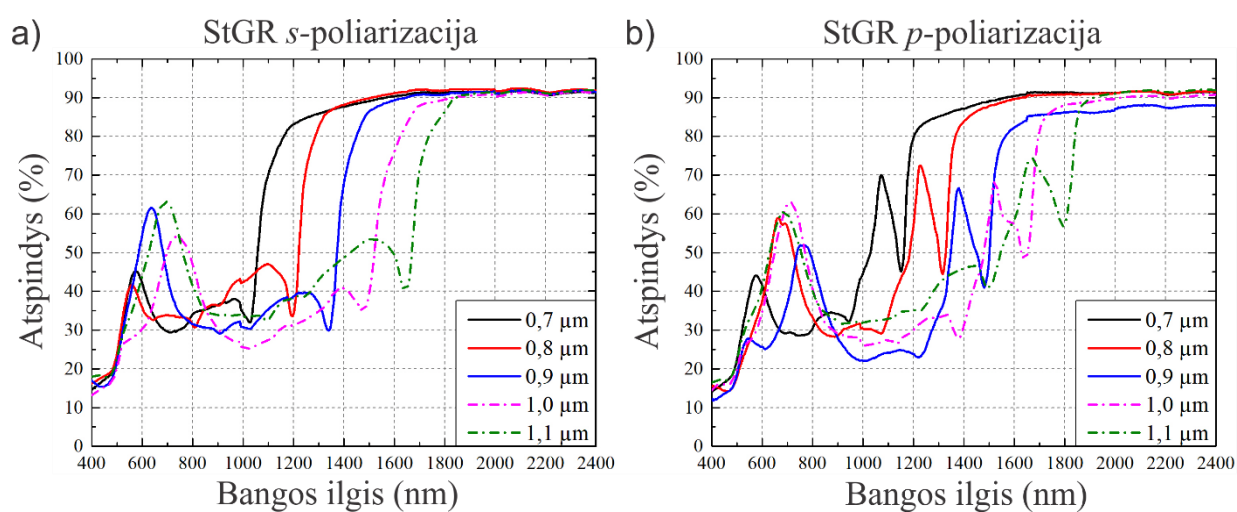
**11 pav.** Kritimo kampo įtakos tyrimas: Gumbelių gardelės (100 nm storio auksas, 1  $\mu\text{m}$  periodas, 1 nJ energija) stiklo pusės atspindžio spektrai ties 8°, 15°, 30°, 45° ir 60° spinduliuotės kritimo kampais *s*- (a) ir *p*- (b) poliarizacijai.

Taip pat buvo palygintos besislenkančių rezonansų kokybės. *Q*-faktorius prie 8° kampo yra  $Q_s = 79,8$  ir  $Q_p = 43,5$ , prie 15° –  $Q_s = 68$  ir  $Q_p = 44,6$ , prie 30° –  $Q_s = 51,9$  ir  $Q_p = 64,3$ , prie 45° –  $Q_s = 37,1$  ir  $Q_p = 67,1$ , o prie 60° –  $Q_s = 35,6$  ir  $Q_p = 100,4$ . Skaičiuojant modifikuotą faktorių, gaunama panaši tendencija – prie 8° kampo  $MQ_s = 10,8$  ir  $MQ_p = 3,78$ , prie 15° –  $MQ_s = 11,1$  ir  $MQ_p = 4,1$ , o prie 60° –  $MQ_s = 4,9$  ir  $MQ_p = 12,8$ . Kokybės ir modifikuoto kokybės faktorių tendencija vienoda – *s*-poliarizacijos StGR kokybė didinant kampą prastėja, o *p*-poliarizacijoje gerėja ir *Q*-faktorius net

tampa artimas 100. Didėjimą  $p$ -polarizacijoje galima paaiškinti tuo, jog didesniu kampu spinduliuotei krentant į gardelę, daugiau darinių apšviečiama, tad stiprėja jų tarpusavio sąveika (angl. *coupling*). Tuo tarpu  $s$ -polarizacijoje stebimo rezonanso kokybė prastėja ir smailė platėja dėl kelių skirtingų rezonansų persidengimo mažesniuose bangos ilgiuose. Verta paminėti, jog identiška rezonanso poslinkio bei kokybės kitimo tendencija stebima visuose perioduose ne tik gumbelių, bet ir kūgių matricose.

Taip pat matoma, jog be šių pagrindinių rezonansų, mažesniuose bangos ilgiuose atsiranda dar vieni, lyg difrakciniai rezonansai, kurie, didinant kampą, vienas nuo kito tolsta. Prie  $8^\circ$  kampo šie rezonansai  $s$ -polarizacijoje pasireiškia ties 1017 nm ir 1156 nm, o  $p$ -polarizacijoje ties 1004 nm ir 1135 nm. Tuo tarpu prie  $45^\circ$  kampo  $s$ -polarizacijoje ties 692 ir 1357 nm, o  $p$ -polarizacijoje ties 717 nm ir 1362 nm. Tai taip pat difrakciniai rezonansai, o kadangi jų pozicijos skirtingose polarizacijose labai panašios, jie galimai pasireiškia nuo įstrižai darinių susiformavusios gardelės. Tačiau norint tiksliai nustatyti šių rezonansų prigimtį reikia platesnių tyrimų, kurie šiame darbe neatliekami.

Galiausiai buvo nustatinėjama gardelės periodo įtaka sužadynamam stiklo pusės rezonansui. Ant 100 nm storio aukso buvo sudarytos skirtingo periodo kūgių gardelės, kurių spektrai matomi 12 pav. Nors spinduliuotė į gardelę krenta iš stiklo pusės, o rezonansas, lyginant su AuPR, yra pasislinkęs į didesnius bangos ilgius, tendencija išlieka tokia pati – didinant periodą StGR spektre slenkasi į raudonąją spektro pusę.  $S$ -polarizacijoje StGR 0,7  $\mu\text{m}$  gardelėje pasireiškia ties 1032 nm, 0,8  $\mu\text{m}$  gardelėje ties 1190 nm, ir slenkasi iki 1640 nm, matomo 1,1  $\mu\text{m}$  gardelėje.  $P$ -polarizacijoje šis poslinkis gilesniajam rezonansui vyksta nuo 1152 nm 0,7  $\mu\text{m}$  gardelėje iki 1800 nm 1,1  $\mu\text{m}$  gardelėje.



**12 pav.** Periodo įtakos tyrimas: Kūgių gardelių (100 nm storio auksas), suformuotų naudojant 0,7  $\mu\text{m}$ , 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,9  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  ir 1,1  $\mu\text{m}$  periodus, stiklo pusės atspindžio spektrai ties  $8^\circ$  spinduliuotės kritimo kampu  $s$ - (a) ir  $p$ - (b) polarizacijai.

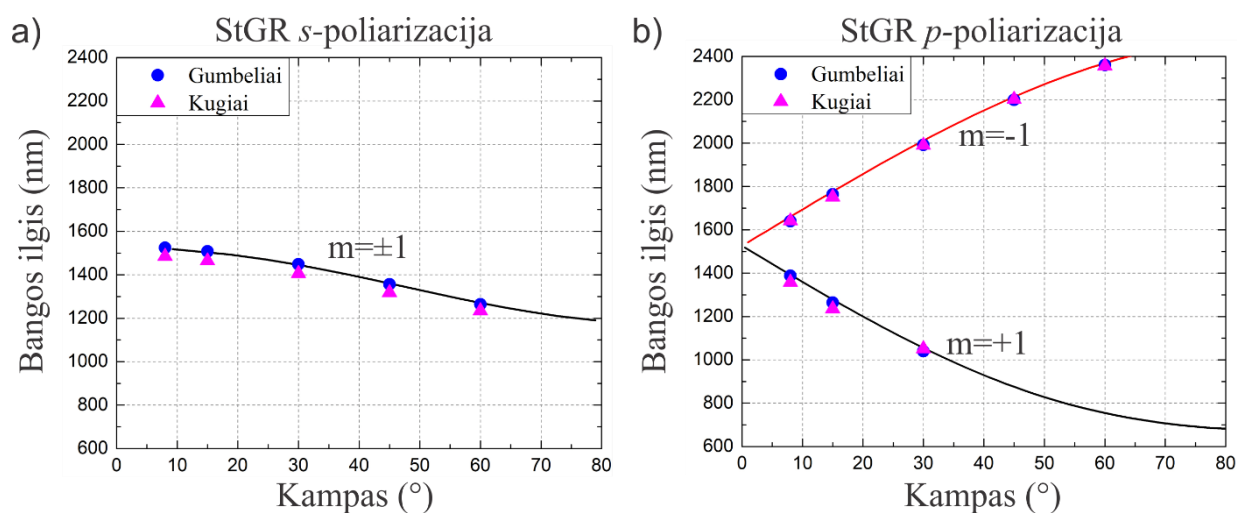
Taip pat galima įvertinti skirtingo periodo rezonansų MQF. Mažiausio 0,7  $\mu\text{m}$  periodo masyve  $MQ_s = 1,4$ , padidinus periodą iki 0,8  $\mu\text{m}$  kokybė  $MQ_s = 3,92$  pagerėja, kadangi bangos ilgis padidėja, o pats rezonansas susiaurėja ir pagilėja. Dar didinant periodus kokybė palaipsniui mažėja  $MQ_s(0,9 \mu\text{m}) = 3$ ,  $MQ_s(1,0 \mu\text{m}) = 2,9$ , o didžiausiame matuotame 1,1  $\mu\text{m}$  periode kokybė vėl pagerėja iki  $MQ_s = 2,85$ . Kokybės padidėjimas ties 0,8  $\mu\text{m}$  periodu įvyksta dėl tvarkingesnės gardelės, kadangi 0,7  $\mu\text{m}$  periodo gardelėje suformuotų darinių skersmuo artimas periodui ir dalis darinių galimai persidengė, taip nepaliekant aukso dangos ties stiklu. Tuo tarpu lyginant *p*-poliarizacijos MQF stebima gana panaši tendencija – mažiausio periodo gardelėje  $MQ_p = 6,2$ , padidinus periodą iki 0,8  $\mu\text{m}$  kokybė pagerėja iki  $MQ_p = 6,56$  dėl pasislinkusio rezonanso į didesnius bangos ilgius, bet išlaikiusio panašų plotį. Didinant periodą kokybė mažėja nuo  $MQ_p(0,9 \mu\text{m}) = 5,1$ ,  $MQ_p(1,0 \mu\text{m}) = 4$ , iki  $MQ_p(1,1 \mu\text{m}) = 3,9$ , kadangi rezonanso poslinkis į aukštesnius bangos ilgius yra didesnis nei smailės pagilėjimas ar rezonanso susiaurėjimas. Tad didinant periodą matomas smailės plėtėjimas ir kokybės mažėjimas, pasireiškiantis dėl silpnesnės sąveikos tarp darinių.

Taip pat buvo palyginta AuPR ir StGR smailių poslinkio (oro-aukso ir stiklo pusės rezonansinių bangos ilgių skirtumo) priklausomybė nuo periodo. Kadangi AuPR vieta priklauso nuo darinio morfologijos, šis poslinkis priklauso ir nuo jos. Didinant gumbelių matricių periodą, rezonanso poslinkis taip pat didėja – *s*-poliarizacijoje 0,7  $\mu\text{m}$  matricioje poslinkis lygus 400 nm, padidinus periodą iki 0,8  $\mu\text{m}$  poslinkis padidėja iki 420 nm, 0,9  $\mu\text{m}$  matricioje jis lygus 464 nm, o 1  $\mu\text{m}$  – 528 nm. Panaši tendencija matoma ir *p*-poliarizacijoje, tik šiuo atveju poslinkis yra mažesnis: 0,7  $\mu\text{m}$  gardelėje jis yra 312 nm, 0,8  $\mu\text{m}$  – 368 nm, 0,9  $\mu\text{m}$  – 418 nm, o 1  $\mu\text{m}$  – 460 nm. Toks poslinkio didėjimas parodo, jog didinant periodą AuPR į raudonąją spektro sritį slenkasi lėčiau nei StGR, tad stiklo pusės matavimai yra jautresni. Ši periodo įtaka stebima ir kūgių matricose, kurios turi kiek kitokį nei gumbelių matricos poslinkį. Morfologijos įtaka AuPR ir StGR smailių skirtumui buvo stebima pastovaus 1  $\mu\text{m}$  periodo gardelėse – gumbelių poslinkis šioje matricioje yra 528 nm *s*- ir 460 nm *p*-poliarizacijos atveju, tuo tarpu kūgių matricių, suformuotų 1,3 nJ ir 1,5 nJ energijomis, atitinkamai yra 508 nm *s*- ir 426 nm *p*-, bei 460 nm *s*- ir 358 nm *p*-poliarizacijos atveju. Tad didinant impulso energija ir formuojantis vis didesnėms struktūroms, skirtumas tarp AuPR ir StGR vietų spektre mažėja, kadangi AuPR slenkasi į didesnius bangos ilgius dėl didėjančio efektinio periodo, o StGR lieka ten pat. Antenų rezonansinių smailių poslinkio išmatuoti negalima, kadangi AuPR labai silpni arba net nepasireiškia.

Vadinasi gardelės periodas bei spinduliuotės kritimo kampas, turi didžiausią įtaką StGR vietai spektre ir keičiant šiuos parametrus gaunami ryškiausi bangos ilgio pokyčiai.

### 3.1.4. Teorinis rezonanso modelis

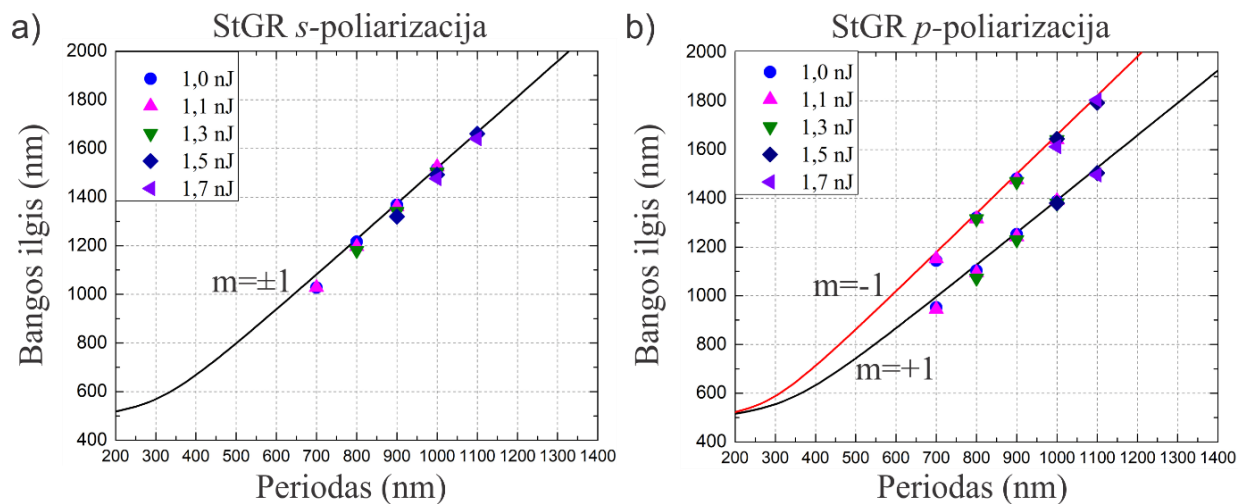
Naudojant (2) ir (3) formules, buvo sudarytas teorinis modelis, skirtas surasti difrakcinio rezonanso bangos ilgį, keičiant spinduliuotės kritimo kampą į pastovaus periodo gardelę. Formulėse aplinkos dielektrinė skvarba pasirinkta naudotam *soda-lime* stiklui. Dėl patogesnio skaičiavimo ir vienodo žymėjimo su spektrometro kampo pasisukimu, formulėse kaip kintamasis  $\theta$  buvo naudojamas kritimo kampas į bandinį, t.y. į stiklą, dar nelūžusiai šviesai. Norint naudoti lūžusios šviesos kritimo kampą į pačią gardelę, formulėse kampo sinusą reiktų padalinti iš terpės lūžio rodiklio. Gautas teorinis modelis 1  $\mu\text{m}$  periodo gardelei pavaizduotas 13 pav., kur linijos atitinka teorines vertes, o taškai – praktinius rezultatus. Praktiniai rezultatai visiškai atitinka modelį tiek gumbelių, tiek kūgių dariniams.



**13 pav.** Rezonansinio bangos ilgio priklausomybės nuo spinduliuotės kritimo kampo teorinis modelis (ištinė linija) bei praktinės stiklo pusės rezonansų reikšmės gumbelių (mėlyni taškai) ir kūgių (rožiniai trikampiai) atveju (100 nm storio auksas, 1  $\mu\text{m}$  periodas) *s*- (a) ir *p*- (b) poliarizacijoms.

Taip pat (2) ir (3) formulės pritaikytos sudaryti rezonansinio bangos ilgio priklausomybės nuo periodo modelius ir gautus teorinius rezultatus palyginti su praktiniais. Duomenys, naudojant  $8^{\circ}$  spinduliuotės kritimo kampą, pavaizduoti 14 pav. Čia ištinė linija yra teorinių skaičiavimų rezultatai, o skirtingų spalvų taškais pažymėti skirtingomis energijomis suformuotų skirtingo periodo matricių stiklo pusės rezonansų centriniai bangos ilgiai. Iš grafiko matoma, jog praktiniai duomenys atitinka teorinį grafiką, nepriklausomai nuo formavimo energijos (darinių formos).



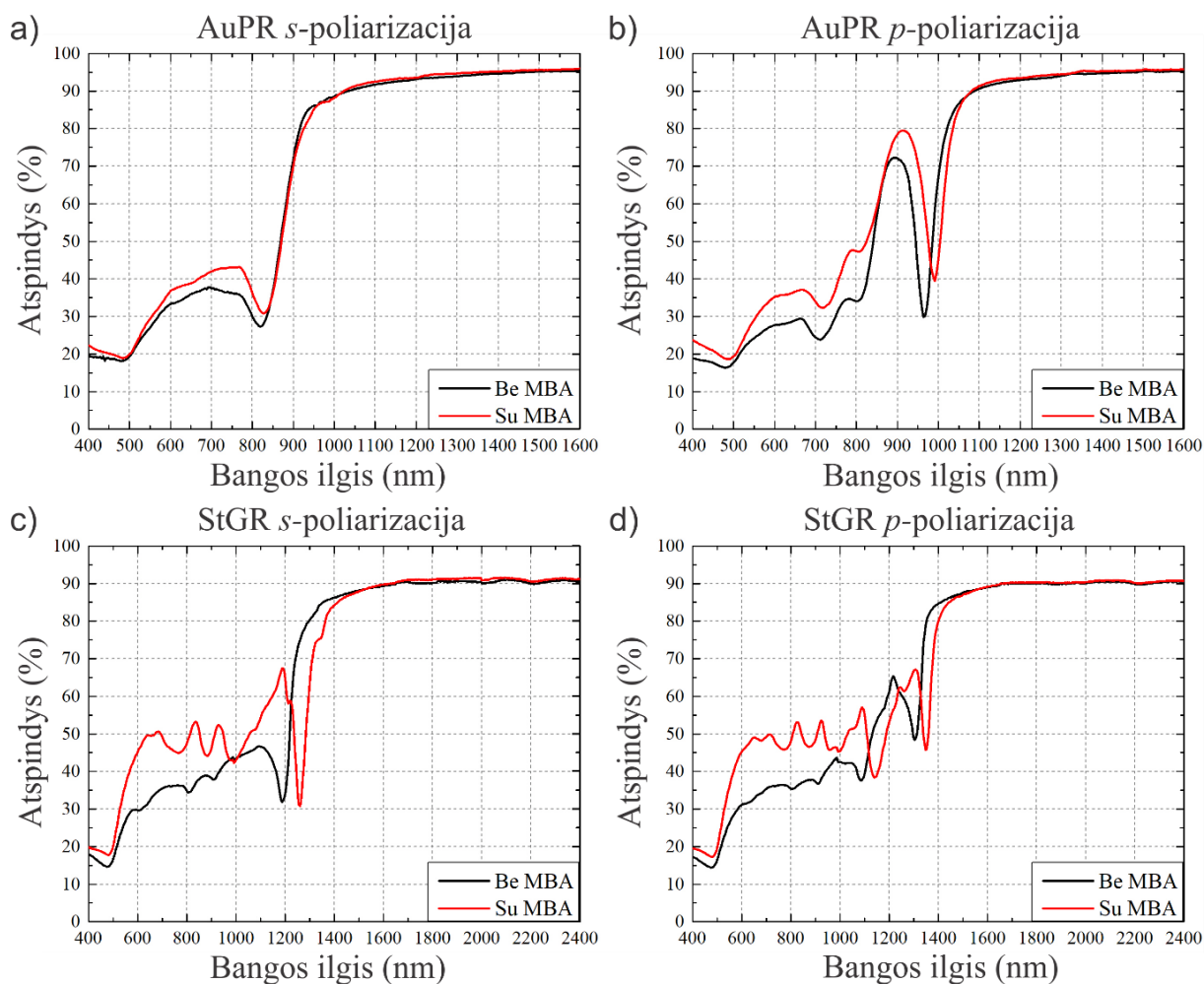


**14 pav.** Rezonansinio bangos ilgio priklausomybės nuo gardelės periodo teorinis modelis (išsistinė linija) bei praktinės stiklo pusės rezonansų reikšmės skirtinga energija suformuotiems dariniams ant (spalvoti taškai)  $8^\circ$  spinduliuotės kritimo kampo atveju (100 nm storio auksas) *s*- (a) ir *p*- (b) poliarizacijoms.

Tad šie modeliai gali būti pritaikomi rezonansinio bangos ilgio apskaičiavimui dar prieš suformuojant matricą ir taip padėti pasirinkti reikiamus formavimo parametrus. Priešingai nei AuPR, kuriam šis modelis tinka tik gumbelių matricoms [10] dėl didėjančio efektyvaus periodo augant struktūroms, kuris neįskaitomas modelyje, StGR atveju modelis tinkamas visoms periodinėms matricoms, nes rezonanso vieta nepriklauso nuo darinio morfologijos.

### 3.2. Nanodarinių pritaikomumo plazmoniniams jutikliams tyrimas

Šiame skyrelyje bus apžvelgiamas suformuotų mikrodarinių matricų pritaikomumas plazmoniniams jutikliams. Jutiklių principas pagrįstas plazmonų rezonanso poslinkiu, prie darinių prikibus molekulėms. Jutiklio tyrimui buvo pasirinkta ant 50 nm aukso 0,6 nJ energija ir 0,8  $\mu\text{m}$  periodu suformuotų gumbelių gardelė, ant kurios suformuotas MBA molekulių monosluoksnis. Šio bandinio spektrai pavaizduoti 15 pav., kur juoda linija žymi švarios aukso gardelės be MBA atspindžio spektrus, o raudona linija pavaizduoti to paties bandinio su MBA monosluoksniu spektrai.



**15 pav.** Gumbelių (50 nm storio auksas, 0,8  $\mu\text{m}$  periodas, 0,6 nJ energija) gardelės be MBA (juoda linija) ir gardelės su MBA molekulėmis (raudona linija) atspindžio spektrai ties  $8^\circ$  spinduliuotės kritimo kampų *s*- (a, c) ir *p*- (b, d) poliarizacijai, matuojant iš oro-aukso (a, b) ir stiklo (c, d) pusės.

Tiek iš oro-aukso, tiek iš stiklo pusės matomas rezonanso smailės poslinkis į didesnius bangos ilgius, kuris įvyksta dėl pasikeitusio ir padidėjusio lokalaus lūžio rodiklio (MBA  $n = 1,642$ ). *S*-poliarizacijoje AuPR pasislenka per 10 nm (16a pav.), o StGR – net per 72 nm (16c pav.). Tuo tarpu *p*-poliarizacijos AuPR poslinkis yra 28 nm (16b pav.), o StGR – 44 nm (16d pav.).

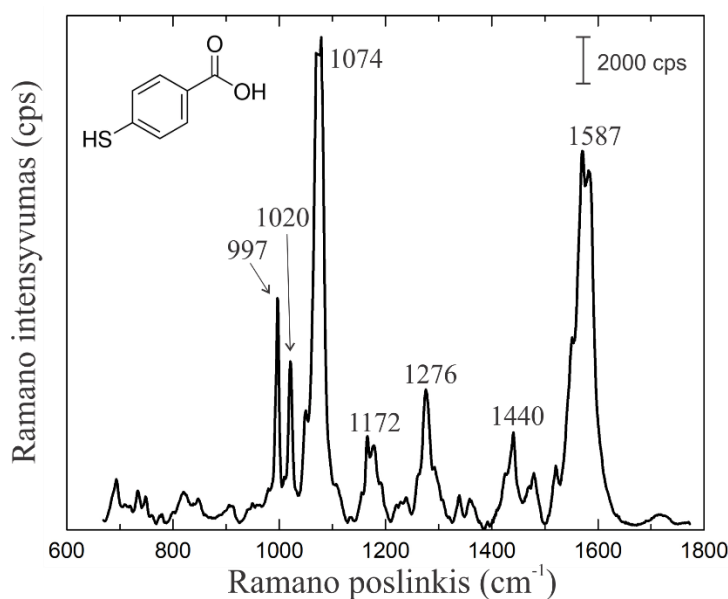
Naudojantis (4) ir (5) formulėmis galima apskaičiuoti tokio jutiklio jautrumą bei *FOM*. AuPR jautrumas *s*-poliarizacijos atveju yra  $S = 15,6 \text{ nm/RIU}$ , o *p*- atveju  $S = 43,61 \text{ nm/RIU}$ . Tokiu atveju  $FOM = 0,292$  naudojant *s*- bei  $FOM = 0,961$  naudojant *p*-poliarizaciją. Matuojant iš stiklo pusės gaunamos didesnės reikšmės: *s*-poliarizacijoje  $S = 112,15 \text{ nm/RIU}$  ir  $FOM = 3$ , o *p*-poliarizacijoje  $S = 68,54 \text{ nm/RIU}$  bei  $FOM = 2,06$ . Toks jautrumas yra pakankamas detektuoti molekules [50, 53].

Lyginant rezonansų kokybės pokytį, AuPR MQF pakinta nežymiai ( $MQ_s(\text{be MBA}) = 1,5$ ,  $MQ_s(\text{su MBA}) = 1,9$  ir  $MQ_p(\text{be MBA}) = 9,5$ ,  $MQ_p(\text{su MBA}) = 8,7$ ), o įprastas Q-faktorius beveik nepakinta. Matuojant iš stiklo pusės, gaunami didesni kokybės pokyčiai, kurie skiriasi apie du kartus:

$MQ_s(\text{be MBA}) = 3,97$  ir  $MQ_s(\text{su MBA}) = 9,3$ , o  $MQ_p(\text{be MBA}) = 4,5$  ir  $MQ_p(\text{su MBA}) = 8,6$ . Skaičiuojant įprastą Q-faktorių, taip pat stebimas kokybės pagerėjimas bandinyje su MBA monosluoksniu. Vadinasi, gardelės gali būti pritaikomos kaip jutikliai, o tikslesni rezultatai gaunami naudojant jas iš stiklo pusės.

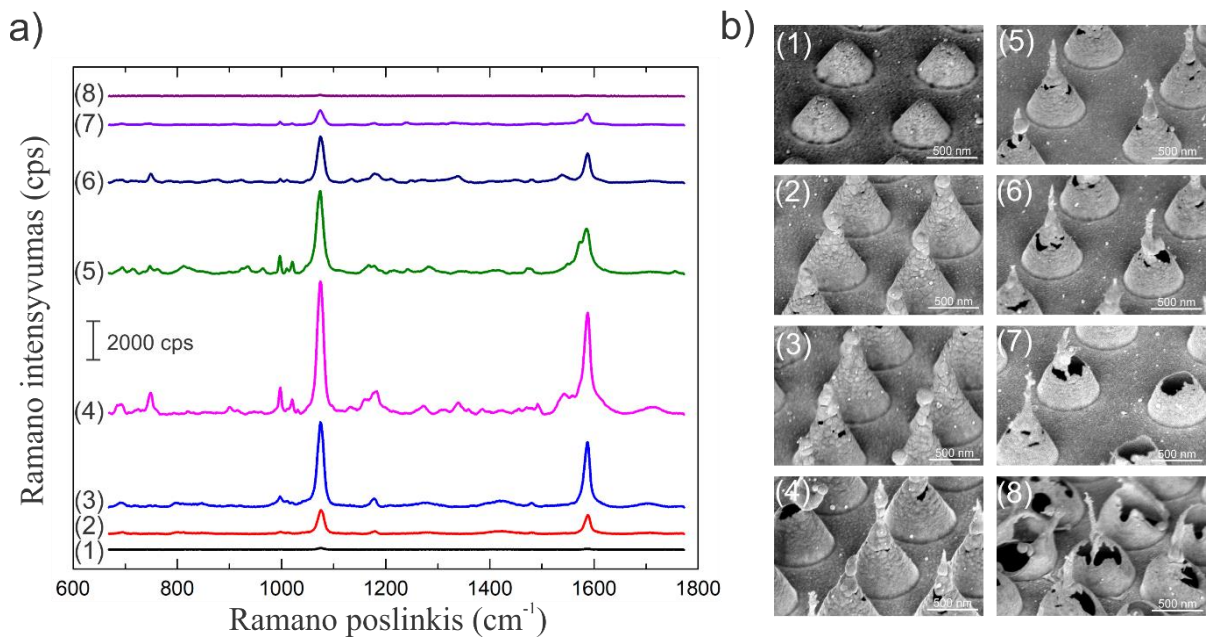
### 3.3. Nanodarinių Ramano savybių tyrimas

Nanostruktūrizuotų metalinių paviršių substratai, kuriems priklauso periodinės nanodarinių gardelės, gali būti pritaikomi paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje. Patikrinimui, ar šios gardelės stiprina Ramano signalą, buvo panaudota 50 nm storio aukse suformuotų kūgių matrica, nuo kurios užregistruotas SERS spektras, matuotas tik iš oro-aukso pusės, pavaizduotas 16 pav.



**16 pav.** Kūgių gardelės (50 nm storio auksas, 1 μm periodas) su MBA molekulėmis SERS spektrai, žadinimui naudojant 785 nm spinduliuotę.

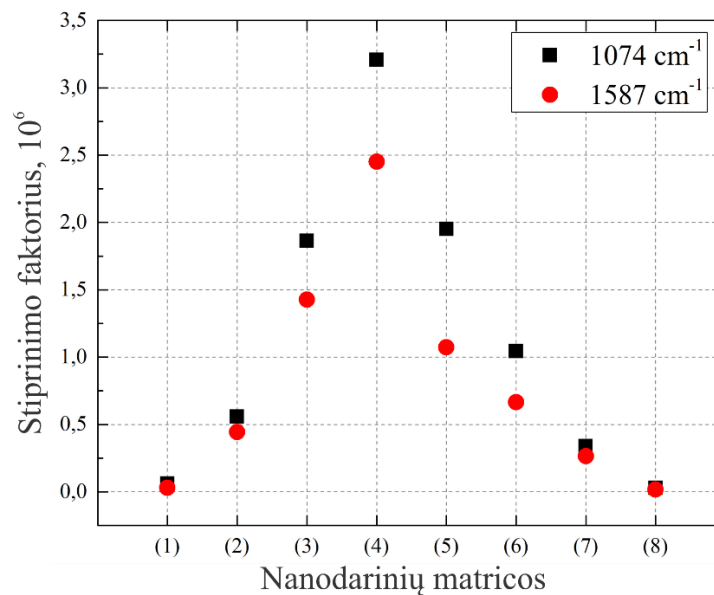
Buvo gauti labai intensyvūs signalai ir ties viena virpesine moda ( $1074 \text{ cm}^{-1}$ ) detektorius net įsisotino. Verta paminėti, jog užregistruotuose spektruose nėra pašalinių virpesinių juostų ir matomi tik charakteringi MBA molekulių virpesių dažniai. Tai patvirtina jų palyginimas su aprašomais literatūroje –  $997 \text{ cm}^{-1}$  ir  $1020 \text{ cm}^{-1}$  juostos atitinka  $\nu_{12}$  ir  $\nu_{18a}$  benzeno žiedo „kvėpuojamuosius“ virpesius (angl. *ring-breathing*), o  $1074 \text{ cm}^{-1}$  atitinka žiedo „kvėpuojamuosius“ bei C-S valentinius (angl. *stretching*) virpesius. Ties  $1172 \text{ cm}^{-1}$  matoma juosta priskiriama  $\nu_{9a}$  C-H deformacijos (angl. *bending*), ties  $1276 \text{ cm}^{-1}$  – karboksirūgščių C-O valentiniams, o ties  $1440 \text{ cm}^{-1}$  –  $\nu_{19b}$  žiedo deformacijos virpesiams. Tuo tarpu  $1587 \text{ cm}^{-1}$  juostai priskiriamas  $\nu_{8a}$  C-C simetrinis valentinis virpesys [62, 63, 64].



**17 pav.** Mikrodarinių gardelių (100 nm storio auksas, 1  $\mu\text{m}$  periodas) su MBA molekulėmis SERS spektrai skirtingos morfologijos dariniams (a) bei šių darinių SEM nuotraukos (b).

Siekiant įvertinti darinių morfologijos įtaką SERS signalo stiprinimui, ant 100 nm storio aukso, naudojant skirtingą formavimo impulso energiją, buvo sudarytos skirtingos formos darinių gardelės, kurių SERS spektrai pavaizduoti 17a pav. Skirtingų spalvų linijos atitinka skirtingų darinių gardeles, o tirtos darinių formos pavaizduotos 17b pav., šalia kurių parašyti skaičiai nurodo tų darinių atsako spektrą 17a pav. dalyje. Iš grafiko matoma, jog yra optimali darinių forma, ties kuria stebimas didžiausias SERS signalas. Gumbelių matricose (1 forma, juodas grafikas) intensyvumas labai silpnas, kadangi dariniai apvalūs ir be aštrių kampų, todėl nėra karštųjų taškų. Susiformavus kūgiams (2-3 formos, raudonas-mėlynas grafikai) Ramano stiprinimas didėja ir išryškėja pagrindinės dvi charakteringos kreivės. Stipriausi rezultatai gaunami antenų formacijos pradžioje, kai kūgio viršūnėje pradeda formuotis smaila nedidelė antena (4 forma, rožinis grafikas) – šiuo atveju galima manyti, jog tiek antenos smaigaliuose, tiek kūgio viršūnėje susidaro karšti taškai, stiprinantys signalą. Dar didinant impulso energiją antenų stiprinimas prastėja (5-8 formos), kadangi antenos pradeda lūžinėti ir dariniai tampa skylėti.

Dvi pačios intensyviausios MBA vibracinės modos ties  $1074\text{ cm}^{-1}$  ir  $1587\text{ cm}^{-1}$  buvo pasirinktos stiprinimo faktoriaus skaičiavimams, naudojant (10) formulę. Išmatavus MBA įprastą Ramano spektrą, ties  $1074\text{ cm}^{-1}$  buvo gautas intensyvumas  $I_R = 56,43\text{ cps}$  (angl. *counts per second*), o ties  $1587\text{ cm}^{-1} - I_R = 80,55\text{ cps}$ . Ramano matavimuose apskaičiuotas sužadintų molekulių skaičius buvo  $N_R = 4,5 \cdot 10^{11}$ , o SERS tyrimo matavimuose –  $N_{\text{SERS}} = 6,975 \cdot 10^6 \cdot R$ , kur šurkštumo faktorius  $R$  rastas skaičiuojant struktūros paviršiaus ploto ir užimamo ploto po nanodariniu santykį (plotai apskaičiuoti pagal SEM nuotraukas). Stiprinimo faktorių reikšmės 17b pav. dariniams pavaizduotos 18 pav.



**18 pav.** Mikrodarinių gardelių (100 nm storio auksas, 1  $\mu\text{m}$  periodas) su MBA molekulėmis SERS stiprinimo faktoriai skirtingos morfologijos dariniams 1074  $\text{cm}^{-1}$  (juodi taškai) bei 1587  $\text{cm}^{-1}$  (raudona linija) juostose.

Gumbeliai ir aplūžusios antenos pasižymi  $10^4$ - $10^5$  stiprinimo faktoriumi, o kūgiai ir tvarkingos antenos ant kūgių pasižymi  $10^6$  eilės stiprinimo faktoriumi. Matoma, jog 1074  $\text{cm}^{-1}$  modos stiprinimas yra didesnis nei 1584  $\text{cm}^{-1}$ , tikriausiai dėl medžiagos sąveikos su paviršiumi ir molekulių orientacija. Išmatuotos stiprinimo faktoriaus vertės yra panašios į literatūroje aprašomus didelės kokybės periodinių masyvų SERS stiprinimo faktorius [29, 32, 65]. Tad suformuotos periodinių nanodarinių gardelės gali būti efektyviai naudojamos ne tik jutikliuose, bet ir SERS tyrimuose.

## Rezultatai ir išvados

1. Iš stiklo pusės matuojami rezonansai pasižymi didesniu kokybės faktoriumi nei oro-aukso pusės rezonansai, kadangi stiklo lūžio rodiklis yra homogeniškesnis nei oro.
2. Siauresnis ir intensyvesnis plazmonų rezonansas pasiekiamas keičiant spinduliuotės kritimo kampą bei periodą tarp darinių, kadangi keičiamas apšviečiamų struktūrų skaičius ir darinių tarpusavio sąveikos stiprumas.
3. Ant gumbelių masyvo susiformavus molekulių monosluoksniui, rezonanso vieta pasislenka į didesnius bangos ilgus, todėl tokios gardelės yra tinkamos naudoti kaip jutikliai; oro-aukso pusės rezonanso atveju nustatytas jautrumas siekia 43 nm/RIU, o stiklo pusės – 112 nm/RIU.
4. Kūgiai ir antenos pasižymi  $10^6$  eilės, o gumbeliai -  $10^4$  eilės stiprinimo faktoriumi, todėl tokie nanodariniai yra tinkami paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopijos tyrimams.

## Literatūros sąrašas

- [1] A. V. Zayats, I.I. Smolyaninov, Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **5**(4), S16–S50 (2003), doi:10.1088/1464-4258/5/4/353.
- [2] V.G. Kravets, A. V. Kabashin, W.L. Barnes, A.N. Grigorenko, Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications, *Chemical Reviews*, **118**(12), 5912–5951 (2018), doi:10.1021/acs.chemrev.8b00243.
- [3] B.B. Rajeeva, L. Lin, Y. Zheng, Design and applications of lattice plasmon resonances, *Nano Research*, **11**(9), 4423–4440 (2018), doi:10.1007/s12274-017-1909-4.
- [4] Z. Huang, C. Yin, Y. Hong, H. Li, K. Hong, T.S. Kao, M. Shih, T. Lu, Hybrid Plasmonic Surface Lattice Resonance Perovskite Lasers on Silver Nanoparticle Arrays, *Advanced Optical Materials*, **9**(17), 2100299 (2021), doi:10.1002/adom.202100299.
- [5] S.I. Azzam, A. V. Kildishev, R.-M. Ma, C.-Z. Ning, R. Oulton, V.M. Shalaev, M.I. Stockman, J.-L. Xu, X. Zhang, Ten years of spasers and plasmonic nanolasers, *Light: Science & Applications*, **9**, 90 (2020), doi:10.1038/s41377-020-0319-7.
- [6] D. Pavlov, S. Syubaev, A. Kuchmizhak, S. Gurbatov, O. Vitrik, E. Modin, S. Kudryashov, X. Wang, S. Juodkazis, M. Lapine, Direct laser printing of tunable IR resonant nanoantenna arrays, *Applied Surface Science*, **469**, 514–520 (2019), doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.069.
- [7] Y. Guo, K. Zhang, M. Zhang, Y. Chai, Y. Du, G. Hu, Plasmonic gold nanojets fabricated by a femtosecond laser irradiation, *Optics Express*, **29**(13), 20063 (2021), doi:10.1364/OE.428676.
- [8] C. Ruiz de Galarreta, N. Casquero, E. Humphreys, J. Bertolotti, J. Solis, C.D. Wright, J. Siegel, Single-Step Fabrication of High-Performance Extraordinary Transmission Plasmonic Metasurfaces Employing Ultrafast Lasers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**(2), 3446–3454 (2022), doi:10.1021/acsami.1c19935.
- [9] D. Pavlov, A. Zhizhchenko, L. Pan, A.A. Kuchmizhak, Tuning Collective Plasmon Resonances of Femtosecond Laser-Printed Metasurface, *Materials*, **15**(5), 1834 (2022), doi:10.3390/ma15051834.
- [10] E. Stankevičius, K. Vilkevičius, M. Gedvilas, E. Bužavaitė-Vertelienė, A. Selskis, Z. Balevičius, Direct Laser Writing for the Formation of Large-Scale Gold Microbumps Arrays Generating Hybrid Lattice Plasmon Polaritons in Vis–NIR Range, *Advanced Optical Materials*, **9**(12), 2100027 (2021), doi:10.1002/adom.202100027.
- [11] Y. Saito, S. Suzuki, T. Kan, Si grating structure for surface plasmon resonance excitation by back-side normal incidence illumination, *Applied Physics Express*, **14**(3), 036503 (2021), doi:10.35848/1882-0786/abe084.
- [12] A.S. Vengurlekar, Extraordinary optical transmission through metal films with subwavelength

- holes and slits, *Current Science*, **98**(8), 1020–1032 (2010), <https://www.jstor.org/stable/24111757>.
- [13] M. Sarkar, M. Besbes, J. Moreau, J.-F. Bryche, A. Olivéro, G. Barbillon, A.-L. Coutrot, B. Bartenlian, M. Canva, Hybrid Plasmonic Mode by Resonant Coupling of Localized Plasmons to Propagating Plasmons in a Kretschmann Configuration, *ACS Photonics*, **2**(2), 237–245 (2015), doi:10.1021/ph500351b.
- [14] K. Yang, X. Yao, B. Liu, B. Ren, Metallic Plasmonic Array Structures: Principles, Fabrications, Properties, and Applications, *Advanced Materials*, **33**(50), 2007988 (2021), doi:10.1002/adma.202007988.
- [15] F. Freire-Fernández, M. Kataja, S. Van Dijken, Surface-plasmon-polariton-driven narrow-linewidth magneto-optics in Ni nanodisk arrays, *Nanophotonics*, **9**(1), 113–121 (2019), doi:10.1515/nanoph-2019-0331.
- [16] A.D. Utyushev, V.I. Zakomirnyi, I.L. Rasskazov, Collective lattice resonances: Plasmonics and beyond, *Reviews in Physics*, **6**, 100051 (2021), doi:10.1016/j.revip.2021.100051.
- [17] S. Deng, R. Li, J.-E. Park, J. Guan, P. Choo, J. Hu, P.J.M. Smeets, T.W. Odom, Ultranarrow plasmon resonances from annealed nanoparticle lattices, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **117**(38), 23380–23384 (2020), doi:10.1073/pnas.2008818117.
- [18] M.S. Bin-Alam, O. Reshef, Y. Mamchur, M.Z. Alam, G. Carlow, J. Upham, B.T. Sullivan, J.-M. Ménard, M.J. Huttunen, R.W. Boyd, K. Dolgaleva, Ultra-high-Q resonances in plasmonic metasurfaces, *Nature Communications*, **12**, 974 (2021), doi:10.1038/s41467-021-21196-2.
- [19] K. Volk, T. Honold, D. Feller, M. Karg, Surface Lattice Resonances in Self-Templated Plasmonic Honeycomb and Moiré Lattices, *Advanced Materials Interfaces*, **8**(13), 2100317 (2021), doi:10.1002/admi.202100317.
- [20] E. Ponomareva, K. Volk, P. Mulvaney, M. Karg, Surface Lattice Resonances in Self-Assembled Gold Nanoparticle Arrays: Impact of Lattice Period, Structural Disorder, and Refractive Index on Resonance Quality, *Langmuir*, **36**(45), 13601–13612 (2020), doi:10.1021/acs.langmuir.0c02430.
- [21] Q. Le-Van, E. Zoethout, E. Geluk, M. Ramezani, M. Berghuis, J. Gómez Rivas, Enhanced Quality Factors of Surface Lattice Resonances in Plasmonic Arrays of Nanoparticles, *Advanced Optical Materials*, **7**(6), 1801451 (2019), doi:10.1002/adom.201801451.
- [22] B. Wang, P. Yu, W. Wang, X. Zhang, H. Kuo, H. Xu, Z.M. Wang, High-Q Plasmonic Resonances: Fundamentals and Applications, *Advanced Optical Materials*, **9**(7), 2001520 (2021), doi:10.1002/adom.202001520.
- [23] L. Meng, D. Zhao, Y. Yang, F.J. García de Abajo, Q. Li, Z. Ruan, M. Qiu, Gain-Assisted Plasmon Resonance Narrowing and Its Application in Sensing, *Physical Review Applied*,



**11**(4), 044030 (2019), doi:10.1103/PhysRevApplied.11.044030.

- [24] J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua, R.A. Alvarez-Puebla, B. Auguie, J.J. Baumberg, G.C. Bazan, S.E.J. Bell, A. Boisen, A.G. Brolo, J. Choo, D. Cialla-May, V. Deckert, L. Fabris, K. Faulds, F.J. García de Abajo, R. Goodacre, D. Graham, A.J. Haes, C.L. Haynes, C. Huck, T. Itoh, M. Käll, J. Kneipp, N.A. Kotov, H. Kuang, E.C. Le Ru, H.K. Lee, J.-F. Li, X.Y. Ling, S.A. Maier, T. Mayerhöfer, M. Moskovits, K. Murakoshi, J.-M. Nam, S. Nie, Y. Ozaki, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, J. Popp, A. Pucci, S. Reich, B. Ren, G.C. Schatz, T. Shegai, S. Schlücker, L.-L. Tay, K.G. Thomas, Z.-Q. Tian, R.P. Van Duyne, T. Vo-Dinh, Y. Wang, K.A. Willets, C. Xu, H. Xu, Y. Xu, Y.S. Yamamoto, B. Zhao, L.M. Liz-Marzán, Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering, *ACS Nano*, **14**, 28–117 (2020), doi:10.1021/acsnano.9b04224.
- [25] S. Kumar, P. Kumar, A. Das, C. Shakher Pathak, Surface-Enhanced Raman Scattering: Introduction and Applications, in: *Recent Advances in Nanophotonics - Fundamentals and Applications*, eds. M. Kahrizi, (IntechOpen, London, 2020), doi:10.5772/intechopen.92614.
- [26] X.X. Han, R.S. Rodriguez, C.L. Haynes, Y. Ozaki, B. Zhao, Surface-enhanced Raman spectroscopy, *Nature Reviews Methods Primers*, **1**, 87 (2021), doi:10.1038/s43586-021-00083-6.
- [27] X. Wang, J. Zhu, Y. Wu, Y. Xu, Y. Su, L. Zhang, Y. Qi, X. Wen, H. Yang, Hybrid surface plasmon effect and SERS characterization in a heterogeneous composite structure of Au nano-array and Ag film, *Results in Physics*, **17**, 103175 (2020), doi:10.1016/j.rinp.2020.103175.
- [28] R. Gillibert, M. Sarkar, J.-F. Bryche, R. Yasukuni, J. Moreau, M. Besbes, G. Barbillon, B. Bartenlian, M. Canva, M.L. de La Chapelle, Directional surface enhanced Raman scattering on gold nano-gratings, *Nanotechnology*, **27**(11), 115202 (2016), doi:10.1088/0957-4484/27/11/115202.
- [29] J.-F. Bryche, R. Gillibert, G. Barbillon, P. Gogol, J. Moreau, M. Lamy de la Chapelle, B. Bartenlian, M. Canva, Plasmonic Enhancement by a Continuous Gold Underlayer: Application to SERS Sensing, *Plasmonics*, **11**(2), 601–608 (2016), doi:10.1007/s11468-015-0088-y.
- [30] S. Seo, T.-W. Chang, G.L. Liu, 3D Plasmon Coupling Assisted Sers on Nanoparticle-Nanocup Array Hybrids, *Scientific Reports*, **8**, 3002 (2018), doi:10.1038/s41598-018-19256-7.
- [31] H.-L. Wang, E.-M. You, R. Panneerselvam, S.-Y. Ding, Z.-Q. Tian, Advances of surface-enhanced Raman and IR spectroscopies: from nano/microstructures to macro-optical design, *Light: Science & Applications*, **10**, 161 (2021), doi:10.1038/s41377-021-00599-2.
- [32] C. Lu, Z. Qi, X. Hu, Z. Ni, Y. Cui, Selectively enhanced Raman scattering with triple-resonance nanohole arrays, *Optics Communications*, **452**, 494–498 (2019), doi:10.1016/j.optcom.2019.07.074.

- [33] G.M. Das, R. Laha, V.R. Dantham, Photonic nanojet-mediated SERS technique for enhancing the Raman scattering of a few molecules, *Journal of Raman Spectroscopy*, **47**(8), 895–900 (2016), doi:10.1002/jrs.4928.
- [34] P.R. West, S. Ishii, G.V. Naik, N.K. Emani, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Searching for better plasmonic materials, *Laser & Photonics Reviews*, **4**(6), 795–808 (2010), doi:10.1002/lpor.200900055.
- [35] Y.P. Meshcheryakov, N.M. Bulgakova, Thermoelastic modeling of microbump and nanojet formation on nanosize gold films under femtosecond laser irradiation, *Applied Physics A*, **82**(2), 363–368 (2006), doi:10.1007/s00339-005-3319-9.
- [36] F. Ruffino, M.G. Grimaldi, Nanostructuring of Thin Metal Films by Pulsed Laser Irradiations: A Review, *Nanomaterials*, **9**(8), 1133 (2019), doi:10.3390/nano9081133.
- [37] M. Seo, J. Lee, M. Lee, Grating-coupled surface plasmon resonance on bulk stainless steel, *Optics Express*, **25**(22), 26939 (2017), doi:10.1364/OE.25.026939.
- [38] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, *Laser & Photonics Reviews*, **7**(3), 385–407 (2013), doi:10.1002/lpor.201200017.
- [39] D.V. Pavlov, S.O. Gurbatov, S.I. Kudryashov, E.L. Gurevich, A.A. Kuchmizhak, Laser-induced surface relief nanocrowns as a manifestation of nanoscale Rayleigh-Plateau hydrodynamic instability, *Applied Surface Science*, **511**, 145463 (2020), doi:10.1016/j.apsusc.2020.145463.
- [40] J.P. Moening, S.S. Thanawala, D.G. Georgiev, Formation of high-aspect-ratio protrusions on gold films by localized pulsed laser irradiation, *Applied Physics A*, **95**(3), 635–638 (2009), doi:10.1007/s00339-009-5166-6.
- [41] E.L. Gurevich, Y. Levy, N.M. Bulgakova, Three-Step Description of Single-Pulse Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Metals, *Nanomaterials*, **10**(9), 1836 (2020), doi:10.3390/nano10091836.
- [42] I.N. Saraeva, S.I. Kudryashov, A.A. Rudenko, M.I. Zhilnikova, D.S. Ivanov, D.A. Zayarny, A.V. Simakin, A.A. Ionin, M.E. Garcia, Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields, *Applied Surface Science*, **470**, 1018–1034 (2019), doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.199.
- [43] A. Takami, Y. Nakajima, M. Terakawa, Formation of gold grating structures on fused silica substrates by femtosecond laser irradiation, *Journal of Applied Physics*, **121**(17), 173103 (2017), doi:10.1063/1.4982759.
- [44] D. V. Pavlov, A.Y. Zhizhchenko, M. Honda, M. Yamanaka, O.B. Vitrik, S.A. Kulinich, S. Juodkazis, S.I. Kudryashov, A.A. Kuchmizhak, Multi-Purpose Nanovoid Array Plasmonic Sensor Produced by Direct Laser Patterning, *Nanomaterials*, **9**(10), 1348 (2019), doi:10.3390/nano9101348.

- [45] Y. Nakata, N. Miyanaga, T. Okada, Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array, *Applied Surface Science*, **253**(15), 6555–6557 (2007), doi:10.1016/j.apsusc.2007.01.080.
- [46] A.A. Sergeev, D. V. Pavlov, A.A. Kuchmizhak, M. V. Lapine, W.K. Yiu, Y. Dong, N. Ke, S. Juodkazis, N. Zhao, S. V. Kershaw, A.L. Rogach, Tailoring spontaneous infrared emission of HgTe quantum dots with laser-printed plasmonic arrays, *Light: Science & Applications*, **9**, 16 (2020), doi:10.1038/s41377-020-0247-6.
- [47] M. Reininghaus, D. Wortmann, Z. Cao, J.M. Hoffmann, T. Taubner, Fabrication and spectral tuning of standing gold infrared antennas using single fs-laser pulses, *Optics Express*, **21**(26), 32176 (2013), doi:10.1364/OE.21.032176.
- [48] X.W. Wang, A.A. Kuchmizhak, X. Li, S. Juodkazis, O.B. Vitrik, Y.N. Kulchin, V. V. Zhakhovsky, P.A. Danilov, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Rudenko, N.A. Inogamov, Laser-Induced Translative Hydrodynamic Mass Snapshots: Noninvasive Characterization and Predictive Modeling via Mapping at Nanoscale, *Physical Review Applied*, **8**(4), 044016 (2017), doi:10.1103/PhysRevApplied.8.044016.
- [49] D. Yuan, R. Acharya, S. Das, Fabrication of gold nanostructures through pulsed laser interference patterning, *Applied Physics Letters*, **103**(22), 223101 (2013), doi:10.1063/1.4833548.
- [50] A. Danilov, G. Tselikov, F. Wu, V.G. Kravets, I. Ozerov, F. Bedu, A.N. Grigorenko, A. V. Kabashin, Ultra-narrow surface lattice resonances in plasmonic metamaterial arrays for biosensing applications, *Biosensors and Bioelectronics*, **104**, 102–112 (2018), doi:10.1016/j.bios.2017.12.001.
- [51] H. Yanagawa, T. Hinamoto, T. Kanno, H. Sugimoto, M. Shioi, M. Fujii, Gold nanopillar array with sharp surface plasmon resonances and the application in immunoassay, *Journal of Applied Physics*, **126**(22), 223104 (2019), doi:10.1063/1.5119258.
- [52] B. Liu, S. Chen, J. Zhang, X. Yao, J. Zhong, H. Lin, T. Huang, Z. Yang, J. Zhu, S. Liu, C. Lienau, L. Wang, B. Ren, A Plasmonic Sensor Array with Ultrahigh Figures of Merit and Resonance Linewidths down to 3 nm, *Advanced Materials*, **30**(12), 1706031 (2018), doi:10.1002/adma.201706031.
- [53] M. Couture, T. Brulé, S. Laing, W. Cui, M. Sarkar, B. Charron, K. Faulds, W. Peng, M. Canva, J.-F. Masson, High Figure of Merit (FOM) of Bragg Modes in Au-Coated Nanodisk Arrays for Plasmonic Sensing, *Small*, **13**(38), 1700908 (2017), doi:10.1002/sml.201700908.
- [54] L. Guo, J.A. Jackman, H.-H. Yang, P. Chen, N.-J. Cho, D.-H. Kim, Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors, *Nano Today*, **10**(2), 213–239 (2015), doi:10.1016/j.nantod.2015.02.007.

- [55] L. Chuntonov, I. V. Rubtsov, Surface-enhanced ultrafast two-dimensional vibrational spectroscopy with engineered plasmonic nano-antennas, *The Journal of Chemical Physics*, **153**(5), 050902 (2020), doi:10.1063/5.0013956.
- [56] A. SalmanOgli, K. Salimi, Lattice plasmon effect on imaging resolution: Point-spread function enhancing, *Sensors and Actuators A: Physical*, **267**, 21–29 (2017), doi:10.1016/j.sna.2017.09.053.
- [57] A.B. Cherepakhin, D. V. Pavlov, I.I. Shishkin, P.M. Voroshilov, S. Juodkazis, S. V. Makarov, A.A. Kuchmizhak, Laser-printed hollow nanostructures for nonlinear plasmonics, *Applied Physics Letters*, **117**(4), 041108 (2020), doi:10.1063/5.0016173.
- [58] F. Mao, A. Davis, Q.C. Tong, M.H. Luong, C.T. Nguyen, I. Ledoux-Rak, N.D. Lai, Direct Laser Writing of Gold Nanostructures: Application to Data Storage and Color Nanoprinting, *Plasmonics*, **13**(6), 2285–2291 (2018), doi:10.1007/s11468-018-0751-1.
- [59] W.T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2004), ISBN 9780521541053.
- [60] G. Niaura, Paviršiumi sustiprinta Ramano spektroskopija, in: *Paviršiaus optinė spektroskopija*, eds. V. Vaičiškuskas, G.J. Babonas, Z. Kuprionis, G. Niaura, V. Šablinskis, (TEV, Vilnius, 2008) pp. 113–150.
- [61] D. Wang, A. Yang, A.J. Hryn, G.C. Schatz, T.W. Odom, Superlattice Plasmons in Hierarchical Au Nanoparticle Arrays, *ACS Photonics*, **2**(12), 1789–1794 (2015), doi:10.1021/acsp Photonics.5b00546.
- [62] Y.J. Kwon, D.H. Son, S.J. Ahn, M.S. Kim, K. Kim, Vibrational Spectroscopic Investigation of Benzoic Acid Adsorbed on Silver, *The Journal of Physical Chemistry*, **98**(34), 8481–8487 (1994), doi:10.1021/j100085a030.
- [63] L. Guo, Z. Mao, S. Jin, L. Zhu, J. Zhao, B. Zhao, Y.M. Jung, A SERS Study of Charge Transfer Process in Au Nanorod–MBA@Cu<sub>2</sub>O Assemblies: Effect of Length to Diameter Ratio of Au Nanorods, *Nanomaterials*, **11**(4), 867 (2021), doi:10.3390/nano11040867.
- [64] W. Ma, Y. Fang, G. Hao, W. Wang, Adsorption Behaviors of 4-Mercaptobenzoic Acid on Silver and Gold Films, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **23**(6), 659–663 (2010), doi:10.1088/1674-0068/23/06/659-663.
- [65] F.J. Bezares, J.D. Caldwell, O. Glembocki, R.W. Rendell, M. Feygelson, M. Ukaegbu, R. Kasica, L. Shirey, N.D. Bassim, C. Hosten, The Role of Propagating and Localized Surface Plasmons for SERS Enhancement in Periodic Nanostructures, *Plasmonics*, **7**, 143–150 (2012), doi:10.1007/s11468-011-9287-3.

## Pranešimų mokslinėse konferencijose ir publikacijų sąrašas

Konferencijos (šio darbo tematika):

1. K. Vilkevičius, E. Stankevičius, Femtosecond Laser Generation of Microbumps on Gold Thin Films, 64th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences „Open Readings“, Vilnius, Lietuva, 16-19 03 2021 (žodinis pranešimas).
2. K. Vilkevičius, E. Stankevičius, Formation of Gold Microbumps in Thin Gold Films Using Femtosecond Laser, 17-th International Conference of Young Scientists on Energy and Natural Sciences Issues „CYSENI“, nuotolinė, 24-28 05 2021 (žodinis pranešimas).
3. K. Vilkevičius, E. Stankevičius, Gold Microbumps Gratings Exciting Hybrid Lattice Plasmon Polaritons, 23-rd International Conference - School „Advanced Materials and Technologies“, Palanga, Lietuva, 23-27 08 2021 (stendinis pranešimas).
4. K. Vilkevičius, E. Stankevičius, Plazmoninėmis savybėmis pasižymintys periodiniai aukso mikrogumbeliai, suformuoti tiesioginiu lazeriniu rašymo metodu, 44-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, Vilnius, Lietuva, 6-8 10 2021 (stendinis pranešimas).
5. K. Vilkevičius, E. Stankevičius, Single-Pulse Femtosecond Laser Fabrication of Conical and Antenna-Like Structures on Thin Gold Film, 65th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences „Open Readings“, Vilnius, Lietuva, 15-18 03 2022 (žodinis pranešimas).

Konferencijos (nesusijusios su darbo tematika):

1. K. Vilkevičius, E. Stankevičius, Optical Elements Generating Bessel-like Beams, 23-rd International Conference - School „Advanced Materials and Technologies“, Palanga, Lietuva, 23-27 08 2021 (stendinis pranešimas).

Konferencijų tezės:

1. K. Vilkevičius, V. Petrikaitė, R. Liudvinavičius, E. Stankevičius, Laser-based techniques for micro-optics and photonics, Proc. SPIE 12012, 1201204 (2022).

Publikacijos (susijusios su darbo tematika):

1. E. Stankevičius, K. Vilkevičius, M. Gedvilas, E. Bužavaitė-Vertelienė, A. Selskis, Z. Balevičius, Direct Laser Writing for the Formation of Large-Scale Gold Microbumps Arrays Generating Hybrid Lattice Plasmon Polaritons in Vis-NIR Range, Adv. Opt. Mater., **9**(12), 2100027 (2021).

## **Padėkos**

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui (FTMC, Medžiagų struktūrinės analizės skyrius) už padarytas darinių gardelių SEM nuotraukas.

Dėkoju dr. Ilja Ignatjev (FTMC, Organinės chemijos skyrius) už darinių paruošimą jutiklių ir Ramano taikymo tyrimams, užauginant MBA monosluoksnius, ir atliktus Ramano spektroskopijos matavimus.

## Santrauka

### **Auksinių nanodarinių masyvų optinių savybių tyrimas bei jų panaudojimas jutikliuose ir paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje**

**Kernius Vilkevičius**

Plazmoniniams tyrimams naudojami periodiniai metalo dariniai įprastai gaminami litografijos ar kitais lėtesniais paviršiaus apdirbimo metodais. Tačiau vis plačiau pritaikomas tiesioginis lazerinis rašymas, leidžiantis tiksliai ir greitai suformuoti neapriboto ploto didelius bei nesudėtingai valdomos morfologijos mikrodarinių masyvus. Gardelės sužadina hibridinius gardelės plazmonų poliaritonus, kurių rezonansas labai jautrus aplinkos lūžio rodiklio pokyčiams. Šio tiriamojo darbo tikslas buvo ištirti periodinių aukso nanodarinių plazmonų rezonanso priklausomybę nuo spinduliuotės, bandinio bei gardelės parametrų, spinduliuotei į gardelę krintant iš didesnio lūžio rodiklio terpės (stiklo) pusės, išmatuoti rezonansų kokybę ir nustatyti šių bandinių pritaikomumą plazmoninių jutiklių bei paviršiumi sustiprintos Ramano spektroskopijos srityse. Suformuotiems nanodarinių masyvams buvo matuojami atspindžio spektrai ir nustatinėjama azimutinio kampo, poliarizacijos, darinių morfologijos, aukso bei stiklo storio, spinduliuotės kritimo kampo bei gardelės periodo įtaka rezonansiniam bangos ilgiui bei rezonanso kokybei. Apšviečiant iš stiklo pusės, dalies pasireiškiančių rezonansų kokybės faktorius viršija 100. Poliarizacijos, spinduliuotės kritimo kampo bei gardelės periodo įtakų tendencija tokia pati kaip ir sužadinant rezonansus iš oro-aukso pusės – skirtingose poliarizacijose skiriasi rezonanso modų vietos spektre, kurios slenkasi į didesnius bangos ilgius didinant periodą, bei atitinkamai keičia vietą didinant spinduliuotės kritimo kampą. Morfologija, priešingai nei oro-aukso pusės atveju, daro įtaką tik rezonanso kokybei bei formai, tačiau jo vieta spektre išlieka pastovi. Naudojant storesnę aukso dangą gaunami šiek tiek didesnio intensyvumo bendro atspindžio spektrai, o naudojant plonesnę stiklą galima padidinti paties rezonanso intensyvumą. Taip pat buvo sudarytas teorinis difrakcinio rezonansinio bangos ilgio modelis, kurio rezultatai sutapo su praktiškai suformuotų gardelių rezonansais. Pritaikomumo tyrimams, bandinių paviršiuje buvo suformuotas molekulių monosluoksnis. Matuojant atspindį su jau prikibusiomis molekulėmis, buvo stebimas spektro poslinkis, kuris įrodė darinių tinkamumą pritaikyti jutiklių srityje, o bandinio jautrumas viršijo 100 nm/RIU. Gardelės taip pat sustiprina Ramano sklaidą, o stipriausia sklaida gaunama nuo kūgių bei antenų masyvų, kurių stiprinimo faktorius yra  $10^6$  eilės. Darbo rezultatai rodo, jog sužadinant rezonansus iš stiklo pusės galima padidinti rezonansų kokybės faktorius, o tokie bandiniai gali būti pritaikomi plazmoninių jutiklių ir Ramano spektroskopijos srityse.

## Summary

### **Investigation of optical properties of an arrays of gold nanostructures and their application in sensors and surface-enhanced Raman spectroscopy**

**Kernius Vilkevičius**

The periodic metal nanostructures used for the research in the field of plasmonics are usually produced by a lithography or other relatively slow surface processing methods. The laser direct writing is now increasingly being used for the accurate and fast production of the large arrays of the nanostructures with different morphology. The lattices excite hybrid lattice plasmon polaritons, the resonance of which is very sensitive to the changes of the environment refractive index. The aim of this work was to investigate the dependence of the back-side resonance of the periodic gold nanostructure gratings on the radiation, sample and lattice parameters, measure the quality of the resonances and to determine the applicability of such structures in the fields of plasmonic sensor and surface enhanced Raman spectroscopy. The reflectance spectra of the samples were measured to determine the influence of the azimuthal angle, light polarization, morphology of the structures, gold and glass thicknesses, incident angle and lattice period on the resonance wavelength and quality. When illuminated from the back-side, the resonances are shifted to the longer wavelengths, compared to the direct illumination of the gold lattice from air, and some of the resonances have a quality factor above 100. The influence of the polarization, incident angle and period are the same as for front-side illumination – the different resonant modes are achieved in different polarizations, which red-shift with increasing period and change the wavelength by the increase of the angle of incidence. In contrast to the front-side results, the structure morphology does not influence the place in the spectrum of the back-side resonance and only affects the quality and the shape of it. The use of a thicker gold coating slightly increases the overall intensity of the reflection spectra, while the use of a thinner glass increases the depth of the resonant peak. A theoretical model of diffractive resonant wavelength was developed and it was in good agreement with practically obtained results. For the investigation of practical applications of the lattices, the samples were stored in a mercaptobenzoic acid to form a monolayer. Measuring the reflectance spectra of the sample with the attached molecules, a spectral red-shift was observed, which proved the suitability for the application as sensors, and the sensitivity exceeded 100 nm/RIU. The lattices also enhanced Raman scattering, with the strongest scattering being observed in the cone and antenna arrays with the enhancement factor of  $10^6$ . The results show that the back-side excited resonances have higher quality factor that are suitable for the applications as plasmonic sensors and in Raman spectroscopy.