

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Austėja Bukauskytė

**NANOSKYLIŲ MATRICŲ AUKSO PLĖVELĖJE FORMAVIMAS IR JŲ
PLAZMONINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
Aplinkos ir cheminės fizikos studijų programa

Studentas	Austėja Bukauskytė
Leista ginti	2018-05-29
Darbo vadovas	prof., habil. dr. Vidmantas Gulbinas
Instituto direktorius	prof., dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2018

Santrumpos

EOT – sustiprintas optinis pralaidumas (*angl. Extraordinary Optical Transmission*).

PP – paviršiaus plazmonai.

LSP – lokalizuoti paviršiaus plazmonai.

NSM – nanoskylių matrica.

EBL – elektronų pluošto litografija.

FIB – fokusuotų jonų pluošto litografija.

RIE – ėsdinimas reaktyviais jonais (*angl. Reactive Ion Etching*)

AFM – atominės jėgos mikroskopija.

SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija.

CNT – anglies nanovamzdeliai.

Turinys

Įvadas.....	4
Darbo tikslas.....	5
Darbo uždaviniai	5
1. Metalų sąveika su elektromagnetine spinduliuote.....	6
1.1 Drudės modelis	6
1.2 Paviršiaus plazmonai	8
1.3 Lokalizuoti paviršiaus plazmonai	9
1.4 Paviršiaus plazmonų sužadavimo būdai	10
2. Šviesos sklidimas pro nanoskylių matricas	13
2.1 Šviesos sklidimas pro pavienes nanoskyles.....	13
2.2 Šviesos sklidimas pro periodines nanoskylių matricas.....	14
2.3 Šviesos sklidimas pro neperiodines nanoskylių matricas.....	15
3. Paviršiaus plazmonų ir organinių junginių sąveika.....	17
4. Nanoskylių matricų formavimo metodai.....	18
4.1 Fotolitografija	18
4.2 Elektronų pluošto litografija	18
4.3 Fokusuotų jonų pluošto litografija.....	19
4.4 Nanosferų (koloidinė) litografija	19
5. Eksperimentinė dalis	22
5.1 Bandinių paruošimas ir matavimo metodika	22
5.2 Rezultatai ir aptarimas	23
5.2.1 Periodinė nanoskylių matrica	23
5.2.2 Neperiodinės nanoskylių matricos	24
5.2.3 Nanoskylių matricų sąveika su anglies nanovamzdeliais.....	26
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	30
Literatūros sąrašas	31
Santrauka	36
Summary	38

Ivadas

Šviesai krentant į metalo paviršių yra sužadintos krūvio tankio oscilacijos – paviršiaus plazmonai. Nuo pirmųjų darbų praėjus daugiau nei pusei šimtmečio [1], plazmoninėmis savybėmis pasižymintys dariniai vis dar susilaukia didelio mokslininkų dėmesio. Paviršiaus plazmonų sužadinimu pagrįstas įdomus reiškinys, vykstantis šviesai krentant į metalo plėvelėje suformuotą nanoskylių matricą – sustiprintas optinis pralaidumas (*angl. Extraordinary Optical Transmission – EOT*) [2]. EOT vadinamas reiškinys, kuomet fotonų srautas, praėjęs pro nanoskyles yra didesnis, nei į skylių plotą krentantis fotonų srautas. Metalo nanoskylių matricų (NSM) optinės savybės stipriai priklauso nuo tos matricos struktūros, todėl gali būti lengvai keičiamos.

Dėl šių unikalių savybių, metalo nanostruktūros gali būti taikomos įvairiose srityse, pavyzdžiui, paviršiumi sustiprintoje Ramano spektroskopijoje [3, 4], metalu sustiprintoje fluorescencinėje spektroskopijoje [5], optiniuose biojutikliuose [6, 7], optoelektronikoje [8, 9]. Metalo NSM taikymas pagrįstas EOT, o kartu ir jį sukeliančių paviršiaus plazmonų, sąveika su įvairiomis medžiagomis [10]. Norint plačiau pritaikyti šias struktūras, svarbu suprasti sąveikos mechanizmą ir ją lemiančius veiksniai.

Šis darbas atliktas Fizinių ir technologijos mokslų centre, Molekulinių darinių fizikos skyriuje, bendradarbiaujant su Padujos universitetu, Nanostruktūrų skyriumi (University of Padova, NSG). Darbe tiriama vienasienių anglies nanovamzdelių (CNT) sąveika su paviršiaus plazmonais, sužadintais periodinėse ir neperiodinėse NSM.

Anglies nanovamzdeliai pasižymi puikiomis elektrinėmis savybėmis, mechaniniu ir cheminiu stabilumu. Dėl šių savybių, CNT taikomi kuriant naujos kartos optoelektronikos prietaisus, tokius kaip, šviesos emiteriai [11], fotodetektoriai [12] ar saulės elementai [13]. Tačiau šių prietaisų našumas yra ribojamas mažo CNT sugerties skerspjūvio ir žemo fluorescencijos kvantinio našumo [14]. Medžiagos optines savybes galima kontroliuoti paviršiaus plazmonų pagalba. Taigi, pagerinti CNT optines savybes galima panaudojant plazmonines metalų nanostruktūras.

Darbo tikslas

Ištirti sąveiką tarp suformuotų periodinių ir neperiodinių nanoskylių matricų bei anglies nanovamzdelių.

Darbo uždaviniai

1. Koloidinės litografijos metodu suformuoti periodines ir neperiodines nanoskylių matricas aukso plėvelėje.
2. Ištirti nanoskylių matricų optinių savybių priklausomybę nuo matricos struktūros.
3. Suformuoti anglies nanovamzdelių plėvelę ant periodinių ir neperiodinių nanoskylių matricų bei išmatuoti šių bandinių optinio pralaidumo spektrus.
4. Išmatuoti paruoštų bandinių skirtuminės sugerties spektrus, naudojant žadinimo-zondavimo metodiką.

1. Metalų sąveika su elektromagnetine spinduliuote

Metalo nanostruktūros, sužadintos elektromagnetine spinduliuote, pasižymi krūvio tankio virpesiais – plazmonais. Šis reiškinys suteikia metalo nanostruktūroms įvairių optinių savybių. Nanostruktūrų optinis atsakas priklauso nuo jų geometrijos, metalo, iš kurio jos pagamintos bei aplinkos dielektrinės skvarbos.

1.1 Drudės modelis

Metalų, tokių kaip auksas (Au), sidabras (Ag), varis (Cu), aliuminis (Al) ir kt., optinį atsaką lemia tai, jog jų laidumo juostose egzistuoja laisvi elektronai. Šie elektronai, kartu su nejudančiais teigiamais jonais, sudaro plazmą, vadinamą laisvų elektronų plazma. Paprasčiausias modelis, aprašantis tokios plazmos optinį atsaką yra Drudės modelis [15].

Metalų optinį atsaką nusako dielektrinė funkcija, aprašoma Drudės modeliu. Šis modelis nesunkiai paaishkinamas naudojantis Lorencio modeliu atominiam poliarizuojamumui. Pastarasis modelis aprašo elektrono, surišto su atomu ar molekule jėga, kurios rezonansinis dažnis yra ω_0 , optinį atsaką. Kadangi metalų laidumo juostoje esantys elektronai yra laisvi, tai $\omega_0=0$ ir tuomet dielektrinė funkcija yra:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}, \quad (1.1)$$

kur n – laisvų elektronų skaičius tūrio vienetu, m – šių elektronų masė, e – elektrono krūvis, ϵ_0 – dielektrinė skvarba vakuume, γ_0 – slopinimas dėl laisvų elektronų susidūrimų su kristalo gardele ar defektais, šis dydis yra mažas, lyginant su ω [15]. Šioje išraiškoje nėra įskaitytas metale esančių teigiamų jonų optinis atsakas. Pirmajame artinyje šis atsakas yra pastovi dielektrinė funkcija (fonas) $\epsilon_\infty \geq 1$. Tuomet dielektrinę funkciją galime užrašyti taip:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \right), \quad (1.2)$$

šioje išraiškoje ω_p yra laisvų elektronų plazmos savaiminių krūvio tankio osciliacijų dažnis, vadinamas plazmos dažniu ir aprašomas taip:

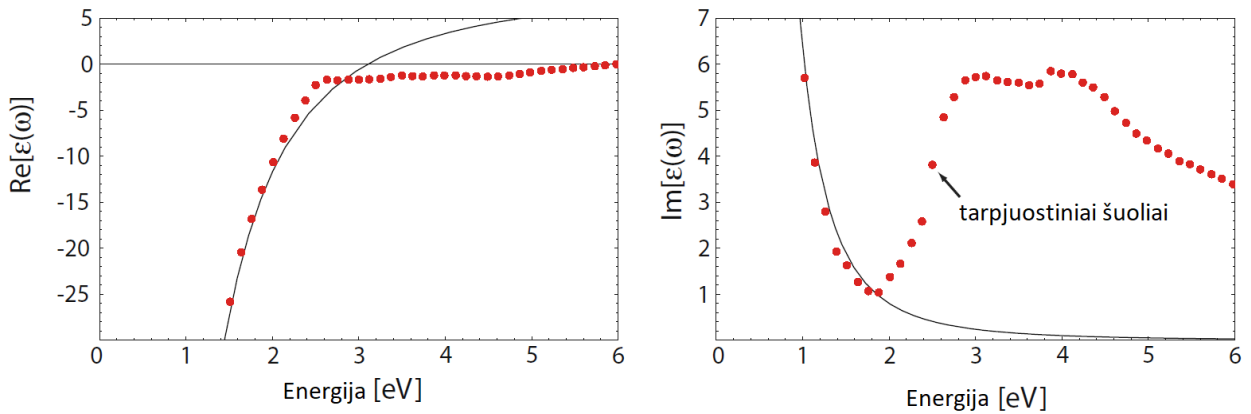
$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_\infty}}. \quad (1.3)$$

(1.2) išraiškoje matome, jog dielektrinė funkcija yra kompleksinė, taigi, galime išskirti realią ir menamą dalis:

$$Re(\epsilon(\omega)) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \right), \quad (1.4)$$

$$Im(\epsilon(\omega)) = \frac{\epsilon_{\infty}\omega_p^2\gamma_0}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)}. \quad (1.5)$$

Pasinaudojant (1.4) išraiška ir tuo, jog γ_0 yra mažas lyginant su ω , plazmos dažnį galimą nustatyti esant sąlygai $Re(\epsilon(\omega_p)) \approx 0$. Taip pat iš šios išraiškos manome, jog ten, kur galioja nelygybė $\omega < \omega_p$, realioji dielektrinės funkcijos dalis yra neigiama. Menama dielektrinės funkcijos dalis aprašo sugertį, taigi, jei turime sritį, kurioje galioja nelygybė $\omega < \omega_p$, tačiau ω nėra labai mažas, šioje srityje $Im(\epsilon(\omega))$ yra mažas dydis. Taigi, dvi svarbiausios sąlygos, lemiančios įvairius įdomius optinius efektus metaluose, tarp jų ir plazmonų rezonansą, yra $Re(\epsilon(\omega)) < 0$ ir mažas $Im(\epsilon(\omega))$. Daugumos metalų plazmos dažnis yra UV srityje, todėl plazmonų rezonanso galime tikėtis regimojoje spektro dalyje [15].



1.1 pav. Aukso dielektrinės funkcijos reali (a) ir menama (b) dalys. Juoda linija – Drudės modelis, raudona taškuota linija – eksperimentiniai rezultatai. Adaptuota pagal [16].

Aptartas Drudės modelis aprašo metalų optinį atsaką, kuomet sužadinti elektronai lieka toje pačioje (laidumo) juostoje. Tačiau realiose sistemose optinį atsaką taip pat lemia ir tarpjuostiniai šuoliai. Įskaitant šiuos šuolius, dielektrinė funkcija įgauna tokią formą:

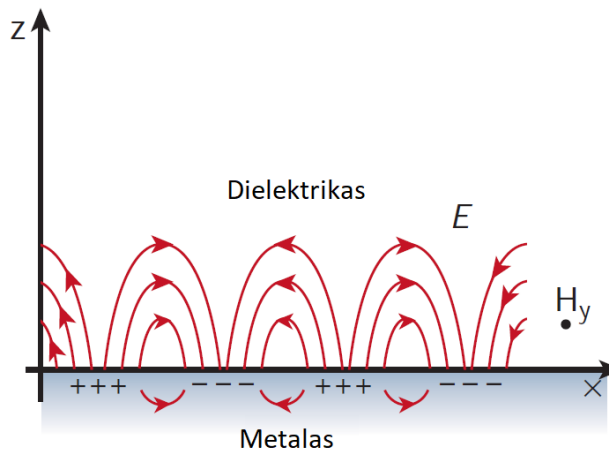
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b(\omega) - \epsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}, \quad (1.6)$$

kur $\epsilon_b(\omega)$ yra tarpjuostinių šuolių indėlis į optinį atsaką.

Daugumoje atvejų (tarp jų ir sidabro), tarpjuostiniai šuoliai vyksta UV srityje ir jų dažnis yra daug didesnis nei plazmos. Tokiu atveju šių šuolių įnašas į dielektrinę funkciją yra reali konstanta $\epsilon_b(\omega) = \epsilon_{\infty}$ ir (1.6) išraiška supaprastėja iki Drudės modelio ((1.2) išraiška). Tačiau jei šie šuoliai vyksta arti plazmos dažnio, $\epsilon_b(\omega) \neq \epsilon_{\infty}$ ir iš sąlygos $Re(\epsilon(\omega)) = 0$ negalime nustatyti plazmos dažnio. Šiuo atveju nagrinėjant savaiminius laisvų elektronų virpesius reikia įskaityti ir tarpjuostinių šuolių indėlį. Tokios sąlygos galioja auksui (1.1 pav.).

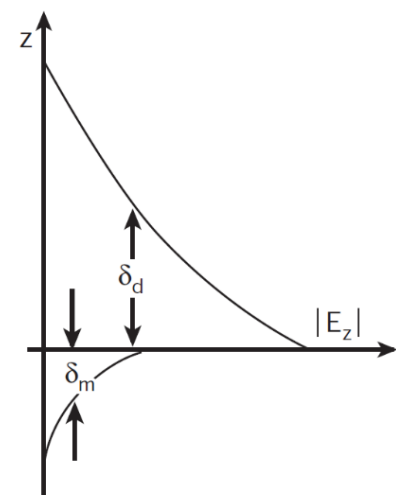
1.2 Paviršiaus plazmonai

Šviesai krentant iš dielektriko į laidininką, esant tam tikromis sąlygomis, įvyksta krentančios šviesos rezonansinė sąveika su metalo paviršiuje esančiais laisvaisiais elektronais. Šios sąveikos pasekmė – sužadinami paviršiaus plazmonai (PP). 1.2 pav. pavaizduotas PP lauko pasiskirstymas. Šios paviršinės bangos yra skersinės magnetinės (\mathbf{H} yra nukreiptas y -kryptimi).



1.2 pav. Krūvio bei elektromagnetinio lauko pasiskirstymas metalo-dielektriko sandūroje x -kryptimi. Adaptuota pagal [17].

Šios krūvio osciliacijos pasireiškia kombinuotu skersiniu ir išilginiu elektromagnetiniu lauku, kuris išnyksta, kai $z \rightarrow \infty$. Toks laukas yra stipriausias paviršiuje, kas paaiškina didelį paviršinių bangų jautrį medžiagos paviršinių savybių pokyčiams [18]. Metalo paviršiui statmenas laukas yra stiprus ties paviršiumi ir eksponentiškai gęsta tolstant nuo jo (1.3 pav.). Šio lauko prasiskverbimo gylis į dielektriką (δ_d) yra didesnis, nei į metalą ir paprastai būna pusės krentančios spinduliuotės bangos ilgio eilės. Tuo tarpu gęstančiojo lauko prasiskverbimo gylis į metalą (δ_m) yra skin-sluoksnio storio. Pavyzdžiui, jei krentančios šviesos bangos ilgis lygus 600 nm, tai paviršiaus plazmono, sužadinto aukso/oro riboje, prasiskverbimo gylis į orą yra 280 nm, o į auksą – 31 nm [18].



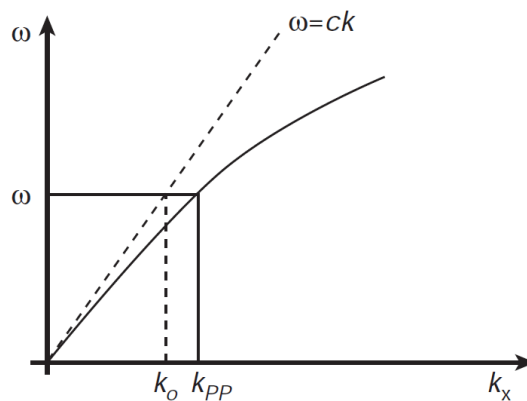
1.3 pav. Eksponentinis lauko gesimas z -kryptimi. Adaptuota pagal [17].

Paviršiaus plazmonai gali būti aprašomi kaip Maksvelo lygčių sprendiniai dviejų aplinkų riboje. Šių aplinkų dielektrinės skvarbos bendru atveju turi būti kompleksiniai dydžiai ir priklausyti nuo krentančios šviesos dažnio. Tokiu atveju paviršiaus plazmonų dispersijos lygtis užrašoma tokiu pavidalu:

$$k_{PP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \quad (1.7)$$

čia $k_0 = \omega/c$ – šviesos tūrinės dispersijos kreivė dielektrike, ϵ_d, ϵ_m – dielektriko ir metalo dielektrinės skvarbos. Būtina paviršiaus plazmonų egzistavimo sąlyga – ϵ_d ir ϵ_m turi būti priešingų ženklų. Ši sąlyga yra patenkinama metalų atveju, nes ϵ_m yra kompleksinis dydis ir jo reali dalis yra neigiama.

1.4 pav. pavaizduota paviršiaus plazmonų dispersijos kreivė kartu su tūrinės dispersijos kreive dielektrike. Iš šių kreivių matyti, jog paviršiaus plazmonų banginis vektorius ties tam tikru dažniu yra didesnis nei krentančios šviesos. Dėl šios priežasties neįmanoma sužadinti paviršiaus plazmonų lygiame metalo paviršiuje. Paviršinių plazmonų sužadimui yra pasitelkiami įvairūs metodai, kurie bus aptariami 1.4 skyrelyje.



1.4 pav. Paviršiaus plazmonų dispersijos kreivė (išsistinė linija). Brūkšninė linija nusako šviesos fazinį greitį dielektrike. Adaptuota pagal [17].

Dar vienas svarbus parametras, nusakantis paviršiaus plazmonų sklidimą yra sklidimo atstumas. Paviršiumi sklindančios bangos gęsta dėl sugerties metalo. Šis silpimas priklauso nuo metalo dielektrinės funkcijos ir aprašomas tokia forma:

$$\delta_{PP} = \frac{1}{2k_{PP}''} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\epsilon_m' + \epsilon_d}{\epsilon_m' \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(\epsilon_m')^2}{\epsilon_m''}, \quad (1.8)$$

čia k_{PP}'' - paviršiaus plazmonų banginio vektoriaus menama dalis, $\epsilon_m', \epsilon_m''$ - reali ir menama metalo dielektrinės funkcijos dalys. Metalas, pasižymintis didžiausiu paviršiaus plazmonų sklidimo atstumu yra sidabras. Jo paviršiuje sklindančių plazmonų δ_{PP} yra 10-100 μm ribose [17].

1.3 Lokaluoti paviršiaus plazmonai

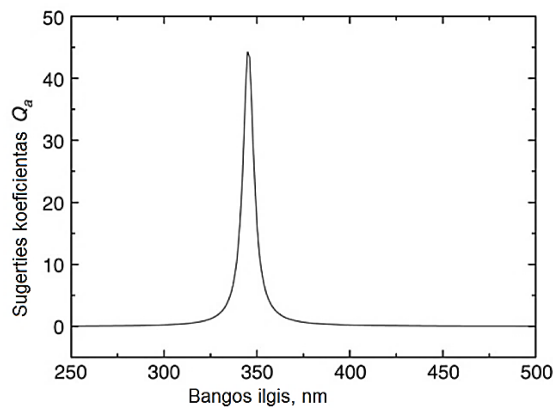
Metalų nanodariniai, sužadinti elektromagnetine spinduliuote, pasižymi kolektyviniais laidumo juostos elektronų virpesiais – lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu. Skirtingai nei paviršiaus plazmonų, aptartų 1.2 skyrelyje, atveju, paviršiaus plazmonai metalų nanodariniuose yra lokalizuoti

nanodalelės tūryje. Lokalizuoti paviršiaus plazmonai gali būti sužadinti tiesiogiai, be papildomų optinių elementų [19].

Panagrinėkime mažą metalinę sferą, patalpintą elektromagnetiniame lauke (apšviestą lazerine spinduliuote). Tarkime, jog sferos matmenys daug mažesni už ją veikiančio lauko bangos ilgį ($d \ll \lambda$). Tuomet galima teigti, jog sfera yra patalpinta terpėje, kurios dielektrinė konstanta yra ϵ_M , ir yra veikiamas pastovaus išorinio elektrinio lauko E_0 . Tuomet elektrinis laukas sferos viduje yra pastovus ir proporcingas E_0 :

$$E_{in} = \frac{3\epsilon_M}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_M} E_0. \quad (1.9)$$

Jei (1.9) išraiškos vardiklyje esantis dydis būtų artimas nuliui, tai dydis E_{in} smarkiai padidėtų. Tokios sąlygos metaluose pasiekiamos kai $Im(\epsilon(\omega)) \approx 0$ ir $Re(\epsilon(\omega)) = -2\epsilon_M$. Esant tokiam dažniui smarkiai išauga metalo optinis atsakas – vyksta rezonansas. Šis reiškinys vadinamas lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu, pavaizduotas 1.5 pav. Jis stebimas ir kitokios geometrinės formos nanodalelėse, tačiau juostos padėtis ir plotis kinta, priklausomai nuo dalelių dydžio, formos, medžiagos, iš kurios pagamintos nanodalelės bei nanodalelių aplinkos dielektrinės skvarbos [20, 21, 22].



1.5 pav. Sidabro nanosferos (spindulys 25 nm), esančios ore, sugerties koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio. Adaptuota pagal [15].

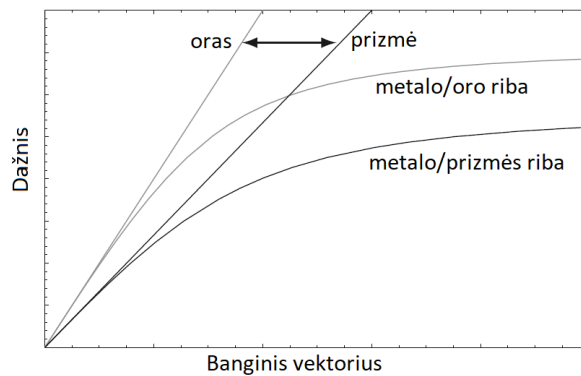
1.4 Paviršiaus plazmonų sužadinimo būdai

Kaip buvo minėta 1.2 skyrelyje, siekiant sužadinti paviršiaus plazmonus metalo plėvelėje, reikia pasiekti paviršiaus plazmonų ir krentančios šviesos banginių vektorių suderinimą. Šiam tikslui naudojamos įvairios metodikos. Šiame skyrelyje bus aptarti populiariausi paviršiaus plazmonų sužadinimo būdai.

Paviršiaus plazmonų žadinimas panaudojant prizmę

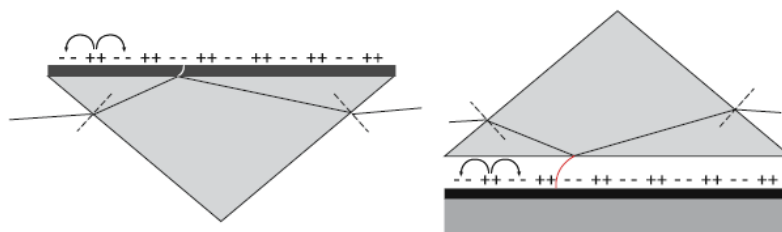
Vienas iš paviršiaus plazmonų žadinimo būdų – patalpinti metalo plėvelę tarp dviejų dielektrikų, turinčių skirtingą dielektrinę skvarbą. Tarkime, vienas iš jų yra oras ($\epsilon_1 = 1$), kito, prizmės formos

dielektriko, dielektrinė skvarba turi būti didesnė ($\epsilon_2 > 1$). Šis paviršiaus plazmonų sužadavimo būdas pagrįstas visišku vidaus atspindžiu – šviesa, krentanti per prizmę į ploną metalo sluoksnį, tam tikru kampu θ , visiškai atsispindi nuo prizmės/metalu ribos. Krentančios šviesos gęstančioji komponentė prasiskverbia į optiškai retesnę terpę ir sužadina paviršiaus plazmonus metalo/oro riboje. 1.6 pav. pavaizduota paviršiaus plazmonų dispersijos kreivės metalo/oro bei metalo/prizmės ribose bei šviesos linijos ore ir prizmėje. Kadangi šviesos linija prizmėje kerta paviršiaus plazmonų dispersijos kreivę metalo/oro riboje, tai reiškia, jog elektromagnetinės bangos, sklindančios prizmėje, gali sužadinti paviršiaus plazmonus metalo/oro riboje.



1.6 pav. Paviršiaus plazmonų dispersijos kreivės metalo/oro bei metalo/prizmės ribose. Adaptuota pagal [16].

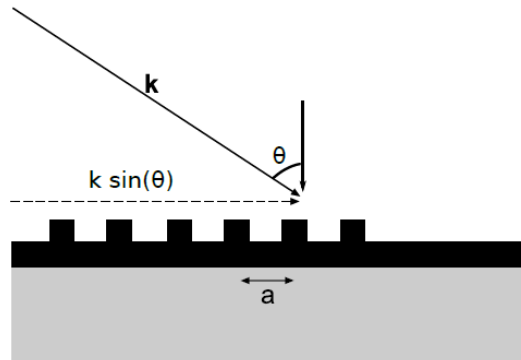
Paviršiaus plazmonų sužadimui, naudojant prizmę, galimos dvi skirtingos konfigūracijos – Kretschmanno [23] ir Otto [24]. Šios abi konfigūracijos pavaizduotos 1.7 pav. Abiem atvejais žadinimas pagrįstas visiško vidaus atspindžio principu, tačiau Kretschmanno konfigūracijoje plonas metalo sluoksnis tiesiogiai padengiamas ant prizmės, tuo tarpu Otto konfigūracijoje metalo sluoksnį ir prizmę skiria oro tarpas.



1.7 pav. Paviršiaus plazmonų žadinimo konfigūracijos: kairėje – Kretschmanno, dešinėje – Otto. Adaptuota pagal [16].

Paviršiaus plazmonų žadinimas panaudojant difrakcinę gardelę

Kitas būdas pasiekti paviršiaus plazmonų ir krentančios šviesos banginių vektorių suderinimą yra suformuoti metalo plėvelėje periodinius rėžius ar skylės – difrakcinę gardelę. Tokiu atveju, nuo gardelės difragavusios bangos komponentė, su banginiu vektoriumi, kuris sutampa su paviršiaus plazmonų banginiu vektoriumi, gali sužadinti paviršiaus plazmonus [25]. Tokio žadinimo schema pavaizduota 1.8 pav.



1.8 pav. Paviršiaus plazmonų sužadinimas, panaudojant difrakcinę gardelę. Adaptuota pagal [16].

Tarkime, jog turime viendimensinę gardelę, kurios periodas yra a (1.8 pav.). Paviršiaus plazmonai yra sužadinami tokiu atveju, kai tenkinama sąlyga:

$$k_{pp} = k \sin \theta + \frac{2\pi}{a} j, \quad (1.10)$$

čia dydis $k \sin \theta$ yra lygiagreti paviršiui krentančios šviesos banginio vektoriaus komponentė, o $j \in \mathbb{Z}$. Tokioje konfigūracijoje galimas ir atvirkščias procesas – paviršiaus plazmonai, sklindantys metalo paviršiumi, pasiekę gardelę gali pereiti į tūrinę bangą.

Bendresniu atveju, paviršiaus plazmonai gali būti sužadinami panaudojant įvairius paviršiaus nelygumus. Šiuo atveju paviršiaus plazmonus sužadina tam tikra difragavusios šviesos banginio vektoriaus Furje komponentė. Toks sužadinimas nepasižymi dideliu efektyvumu ir priklauso nuo nelygumų formos bei dydžio [16].

2. Šviesos sklidimas pro nanoskylių matricas

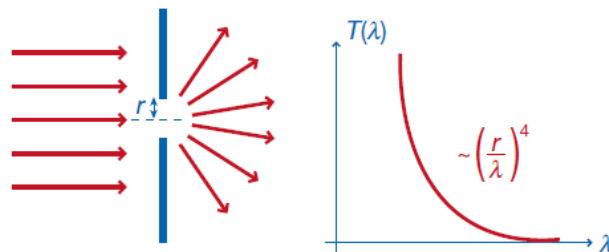
Šviesai sklindant pro nanoskylių matricas stebimas įdomus optinis reiškinys – sustiprintas optinis pralaidumas. Pirmą kartą šį reiškinį 1998 metais pademonstravo T.W. Ebbesen [2]. EOT vadinamas reiškinys, kuomet fotonų srautas, praėjęs pro nanoskyles yra didesnis, nei į skylių plotą krentantis fotonų srautas. Šis reiškinys stebimas šviesai sklindant pro skyles, kurių diametras yra mažesnis nei šviesos bangos ilgis. Šiame skyriuje panagrinėsime, kokie reiškiniai lemia EOT.

2.1 Šviesos sklidimas pro pavienes nanoskyles

1944 metais Bethe teoriškai aprašė šviesos sklidimą pro skylę, be galo ploname metalo sluoksnyje [26]. Darydamas prielaidą, jog metalas yra idealus laidininkas ir sluoksnis yra be galo plonas, aprašė šviesos pralaidumo pro skylę priklausomybę nuo šviesos bangos ilgio tokia forma:

$$T_S = \frac{64}{27\pi^2} (kr)^4, \quad (2.1)$$

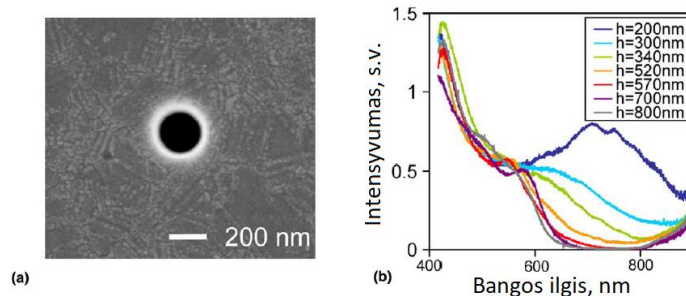
čia $k = 2\pi/\lambda$ – krentančios šviesos bangos vektorius, r – skylės spindulys. Iš (2.1) lygties matome, jog pralaidumas yra proporcingas $(r/\lambda)^4$, taigi, galima tikėtis, jog optinis pralaidumas staigiai artėja į nulį, kai krentančios šviesos bangos ilgis tampa didesnis už skylės spindulį. Šis atvejis pavaizduotas 2.1 pav.



2.1 pav. Šviesos difrakcija ir pralaidumas pro sub-banginę skylę idealiai laidžiame ir be galo ploname metalo sluoksnyje, pagal Bethe teoriją. Adaptuota pagal [27].

Tuo tarpu atlikti optinio pralaidumo pro metalo plėvelėje esančią nanoskybę matavimai pademonstravo kitokius rezultatus [28].

2.2 pav. pavaizduoti optinio pralaidumo, pro 270 nm diametro skylę, spektrai.

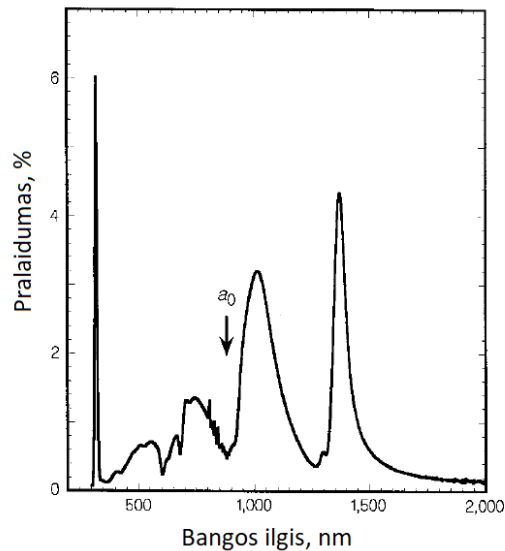


2.2 pav. Nanoskylių ($d=270$ nm) sidabro plėvelėje SEM nuotrauka (a) ir optinio pralaidumo pro nanoskybę, skirtingo storio h sidabro plėvelėje, spektrai (b). Adaptuota pagal [28].

Spektrai buvo matuoti skirtingo storio sidabro sluoksniui, h . Optinis pralaidumas šviesai, kurios bangos ilgis $\lambda > 2d$, eksponentiškai mažėja, didinant metalo storį. Tačiau kai $h = 200 \text{ nm}$, stebimas platus pikas optinio pralaidumo spektre. Autoriai šį piką priskiria lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonanso sužaditimui skylės kraštuose [28].

2.2 Šviesos sklidimas pro periodines nanoskylių matricas

Panagrinėkime atvejį, kai metalo plėvelėje yra daugiau nei viena nanoskyklė. Tarkime, turime periodinę nanoskylių matricą metalo plėvelėje. Šviesai krentant į tokią struktūrą galimas paviršiaus plazmonų sužadimas, nes nanoskylių matrica veikia kaip difrakcinė gardelė (šis sužadimo mechanizmas aptartas 1.4 skyrelyje). 2.3 pav. pavaizduotas periodinės nanoskylių matricos sidabro plėvelėje pralaidumo spektras. Plėvelės storis $t = 200 \text{ nm}$, skylių diametras $d = 150 \text{ nm}$, gardelės periodas $a_0 = 900 \text{ nm}$. Pralaidumo spektre matomi intensyvios juostos didesnių, nei gardelės periodas, bangos ilgių srityje. Šių juostų kilmė negali būti paaiškinta remiantis paprasta difrakcijos teorija – kilmės aiškinimas remiasi paviršiaus plazmonų metalo plėvelėje sužadimu [29].



2.3 pav. Periodinės nanoskylių matricos sidabro plėvelėje pralaidumo spektras. Plėvelės storis $t = 200 \text{ nm}$, skylių diametras $d = 150 \text{ nm}$, gardelės periodas $a_0 = 900 \text{ nm}$. Adaptuota pagal [2].

Taigi, EOT procesas periodinėse nanoskylių matricose gali būti apibūdintas trimis žingsniais: krentanti šviesa metalo plėvelėje sužadina paviršiaus plazmonus, per skyles energija yra pernešama į kitą plėvelės pusę ir čia išspinduliuojama į tolimąjį lauką. Apytiksliai pralaidumo juostų padėtis galima apskaičiuoti remiantis tokia formule:

$$\lambda_{max} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \quad (2.2)$$

čia a_0 – matricos periodas, ϵ_d ir ϵ_m – dielektriko ir metalo dielektrinės konstantos, i, j – matricos sklaidos eilė. Ši išraiška remiasi matricos periodu, tačiau nėra įskaityta šviesos sklaida dėl skylių, todėl eksperimentiškai išmatuotos juostų pozicijos yra ties šiek tiek didesniais bangos ilgiais [27].

Verta atkreipti dėmesį, jog (2.2) išraiška aprašo tik vieną metalo/dielektriko ribą. Įprastai metalas būna patalpintas tarp dviejų dielektrikų (pavyzdžiui, stiklo ir oro). Taigi, pralaidumo spektre matomos juostos ties skirtingais bangos ilgiais, priklausančios kiekvienai iš ribų.

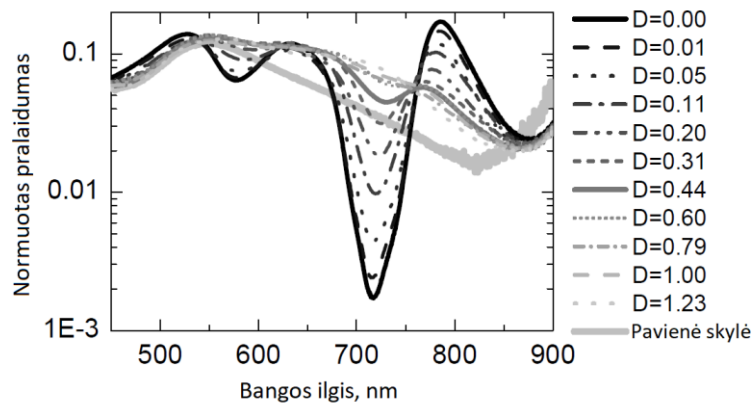
Svarbi nanoskylių matricų savybė yra tai, kad spektrines savybes galima lengvai keisti, keičiant struktūrų geometrines savybes. (2.2) išraiškoje matoma aiški pralaidumo juostos priklausomybė nuo matricos periodo. Kiti parametrai, tokie kaip metalo sluoksnio storis, skylių diametras bei forma irgi daro įtaką pralaidumo juostų pozicijai.

Jeigu metalo sluoksnio storis yra metalo skin-sluoksnio eilės, paviršiaus plazmonai, sužadinti abiejose metalo sluoksnio pusėse gali sąveikauti ir spektre matomas pralaidumo juostos pasislinkimas ir išplatėjimas. Tuo tarpu jei metalo sluoksnio storis yra didesnis, nei skin-sluoksnis, šviesos pralaidumas pro nanoskylių matricą mažėja eksponentiškai, didėjant metalo sluoksniui [30]. Taip pat, didėjant metalo sluoksniui, pralaidumo juostos maksimumas slenkasi į trumpesnių bangos ilgių sritį. Siekiant užtikrinti EOT, skylės diametras turi tenkinti nelygybę $d \leq \lambda/2$, kur λ – krentančios šviesos bangos ilgis. Keičiant skylės diametrą šiame intervale, pastebimas pralaidumo juostos intensyvumo poslinkis į trumpesnių bangos ilgių pusę, mažinant skylės diametrą [31]. Nanoskylių forma taip pat daro įtaką pralaidumo spektro formai. Dėl jų simetrijos, apvalių skylių matricos pralaidumo spektras yra vienodas skirtingos poliarizacijos krentančiai šviesai, kai tuo tarpu stačiakampio formos skylių matricos pralaidumo spektras priklauso nuo krentančios šviesos poliarizacijos [32].

2.3 Šviesos sklidimas pro neperiodines nanoskylių matricas

2.2 skyrelyje buvo atkreiptas dėmesys į nanoskylių matricos periodiškumo svarbą EOT reiškiniui. Tačiau sustiprintas optinis pralaidumas yra stebimas ir neperiodinėse nanoskylių matricose [33, 34, 35]. Panagrinėkime, kaip skiriasi optinis pralaidumas periodinėse ir neperiodinėse nanoskylių matricose.

Pagrindiniai dydžiai, aprašantys neperiodinę nanoskylių matricą yra mažiausias atstumas tarp skylių σ ir skylių tankis ploto vienetu ρ . Taip pat svarbus parametras D , aprašantis netvarkos laipsnį neperiodinėje nanoskylių matricoje. 2.4 pav. pavaizduoti nanoskylių matricų, su kintančiu parametru D , pralaidumo spektrai. Didėjant netvarkos laipsniui nanoskylių matricoje, pralaidumo spektrinių juostų intensyvumas mažėja ir matomas juostų išplatėjimas, lyginant su periodinės struktūros pralaidumo spektru. Tai siejama su paviršiaus plazmonų sklidimo atstumo δ_{pp} sumažėjimu neperiodinėje matricoje [35].



2.4 pav. Nanoskylių matricių, su kintančiu netvarkos laipsnį nusakančiu parametru D , pralaidumo spektrai. Skylės suformuotos 275 nm storumo aukso plėvelėje, skylių diametras 160 nm. Adaptuota pagal [35].

Kaip matyti iš 2.4 pav. pavaizduotų spektrų, net ir didžiausiu D pasižyminčių nanoskylių matricių pralaidumo spektrai nesutampa su pavienės skylės pralaidumo spektru. Dėl to galima daryti išvadą, jog sustiprintą pralaidumą pro neperiodinę nanoskylių matricę lemia kitokie reiškiniai, nei pro pavienę skylę. Esant labai dideliems σ , neperiodinių nanoskylių matricių pralaidumo spektras tampa panašus į pavienių skylių pralaidumo spektrą. Tačiau mažinant atstumą tarp skylių, stebimas pralaidumo spektro pokytis. Šis pokytis siejamas su lokalia sąveika tarp gretimų skylių [35].

3. Paviršiaus plazmonų ir organinių junginių sąveika

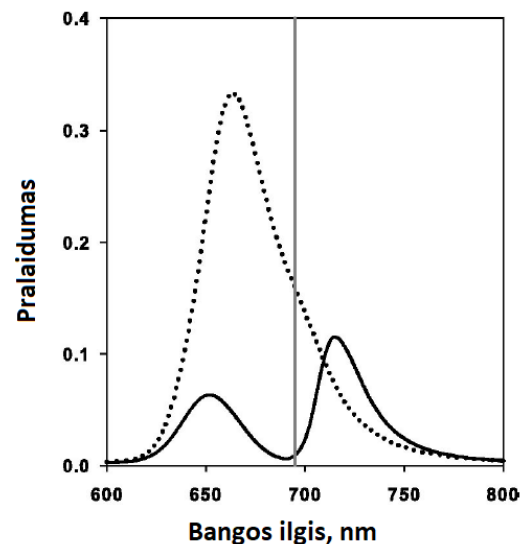
Organinės molekulės, esančios šalia metalo plėvelės, kurioje yra sužadunami plazmonai, patiria sukonzentruotą ir sustiprintą elektromagnetinį lauką, kas gali lemti pakitusias molekulių savybes. Tuo tarpu paviršiaus plazmonų savybės irgi gali kisti, priklausomai nuo jų aplinkos [36].

Tokiu atveju, jei organinės molekulės neturi sugerties juostų, artimų paviršiaus plazmonų rezonanso juostom, jų adsorbcija ant metalo plėvelės pakeičia tik aplinkos lūžio rodiklį. Kadangi plazmonų rezonansas stipriai priklauso nuo aplinkos lūžio rodiklio, stebimas šios juostos poslinkis. Šia sąveika yra pagrįstas plazmoninių biojutiklių veikimas [37].

Įdomesnis atvejis, kai organinės molekulės sugerties juostos yra arti paviršiaus plazmonų rezonansinių juostų. Tokiu atveju vyksta stipri sąveika tarp paviršiaus plazmonų ir organinių junginių. Šios sąveikos pasekmė – susiformavusios naujos hibridinės būsenos. Tokia sistema osciliuoja tarp šių dviejų būsenų taip vadinamu Rabi dažniu. Tam, kad vyktų Rabi osciliacijos, jų periodas turi būti trumpesnis, nei aptartų dviejų būsenų gyvavimo trukmės [10]. Stiprios sąveikos ženklas – susiformavusių hibridinių juostų prasilenkimas (*angl. anticrossing*) toje srityje, kur nesąveikaujančios modos persiklotų.

Nanoskylių matricose sužadintų paviršiaus plazmonų sąveika su organinėmis molekulėmis, šių junginių pralaidumo spektruose stebima kaip plazmoninės juostos skilimas į dvi naujas juostas. Šios dvi juostos – tai prieš tai aptartų hibridinės būsenos. pav. pavaizduoti periodinės nanoskylių matricos sidabro plėvelėje ir tos pačios matricos, sąveikaujančios su J-agregatais, pralaidumo spektrai, parodo šią sąveiką.

Kaip jau užsiminta, stipri sąveika ir hibridinių būsenų susidarymas vyksta tarp paviršiaus plazmonų ir J-agregatų [38]. Tačiau stipri sąveika su paviršiaus plazmonais taip pat buvo tirta naudojant tokias medžiagas, kaip dažų molekulės, pavyzdžiui, sulforodaminas [39], kadmio selenido kvantiniai taškai [40], ir kt.



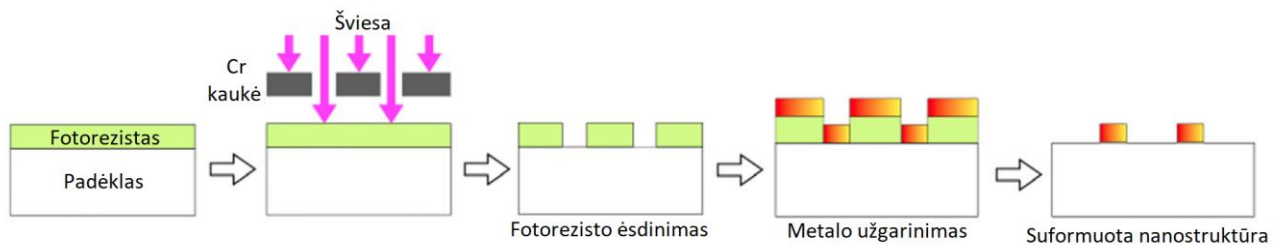
3.1 pav. Periodinės ($a=380$ nm) nanoskylių matricos sidabro plėvelėje (taškuota linija) ir tos pačios matricos, sąveikaujančios su J-agregatais (juoda linija), pralaidumo spektrai. Vertikali linija ties 693 nm – J-agregatų sugerties juosta. Adaptuota pagal [10].

4. Nanoskylių matricų formavimo metodai

Kaip jau minėta ankstesniame skyriuje, nanoskylių matricų plazmoninės savybės priklauso nuo jų geometrijos. Todėl jų formavimui turi būti taikomi metodai, kurių pagalba būtų formuojamos konkrečios geometrijos skylių matricos. Šiame skyriuje plačiau panagrinėsime įvairius nanoskylių matricų metalo plėvelėse formavimo būdus.

4.1 Fotolitografija

Vienas iš plačiausiai naudojamų metodų – fotolitografija [41, 42]. Šio metodo schema pavaizduota 4.1 pav. Pirmiausia ant padėklo yra padengiamas fotorezisto sluoksnis (fotorezistas – medžiaga, kuri pakeičia savo chemines savybes, ją paveikus šviesa). Šis sluoksnis yra per kaukę apšviečiamas šviesa. Bandinys patalpinamas į tam tikrą tirpiklį, kuris tirpdo paveiktą šviesa sluoksnio plotą (teigiamas fotorezistas) arba nepaveiktą šviesa (neigiamas fotorezistas). Ant suformuotos fotorezisto kaukės yra užgarinamas metalo sluoksnis. Galiausiai bandinys yra patalpinamas į tirpiklį, kuris tirpdo likusį fotorezistą ir taip suformuojama metalo nanostruktūra.



4.1 pav. Fotolitografijos metodo schema. Adaptuota pagal [43].

Pagrindiniai šio metodo trūkumai – šviesos difrakcijos ribojamas formuojamų nanostruktūrų dydis. Mažiausio elemento dydis gali būti $\sim \lambda/2$, kai λ – krintančios šviesos bangos ilgis. Taigi, norint pasiekti 50 nm rezoliuciją, turi būti naudojama trumpo bangos ilgio ultravioletinė spinduliuotė. Siekiant išvengti šio dydžių apribojimo dėl difrakcijos yra naudojama Rentgeno spindulių litografija [44].

4.2 Elektronų pluošto litografija

Metodas, kurį panaudojant galima pagaminti struktūras, su elementais, mažesniais nei 10 nm, yra elektronų pluošto litografija (angl. *Electron Beam Lithography* – EBL) [41]. Šio metodo principas panašus į prieš tai aptartą fotolitografijos metodo – abiem atvejais, yra paveikiamas rezisto sluoksnis, kuris vėliau naudojamas kaip kaukė metalo padengimui. Tačiau EBL atveju, vietoj didelio ploto per kaukę apšvietimo, elektronams jautrios medžiagos sluoksnis yra paveikiamas fokusuotais elektronų pluoštais. Šis metodas pasižymi dideliu tikslumu ir aukšta skyra, tačiau yra brangus ir netinkamas didelių plotų gamybai [43].

4.3 Fokusuotų jonų pluošto litografija

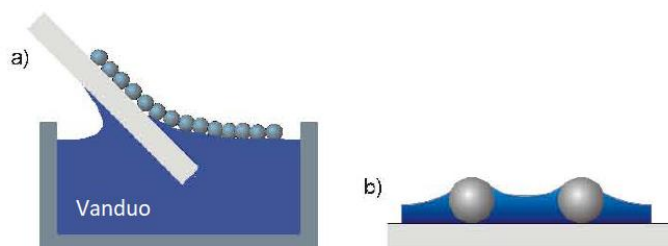
Panaudojant fokusuotų jonų pluošto litografiją (*angl. Focused Ion Beam Lithography – FIB*), galima pasiekti nanometrų eilės skyrą. Šis metodo principas, kaip ir prieš tai aptarto EBL, pagrįstas siauru įgreitintų dalelių pluošto panaudojimu nanostruktūrų formavimui [45]. Tačiau skirtingai nei EBL, siauras jonų pluoštas yra fokusuojamas tiesiogiai į medžiagą, iš kurios formuojamos nanostruktūros. Šiuo metodu galima suformuoti labai mažų (nanometrų eilės) elementų nanostruktūras, tačiau, kaip ir EBL, šis metodas netinka didelių plotų gamybai ir yra brangus [43].

4.4 Nanosferų (koloidinė) litografija

Koloidinės litografijos metodu galima formuoti didelio ploto (kvadratinio centimetro eilės) nanostruktūrizuotas plėveles. Šis metodas paremtas polimerinių sferų monosluoksnio suformavimu ir jo panaudojimu kaip kaukės metalo dengimo metu [46]. Koloidinės litografijos metodu galima suformuoti periodines ir neperiodines nanostruktūras.

Periodinių nanostruktūrų formavimas koloidinės litografijos metodu

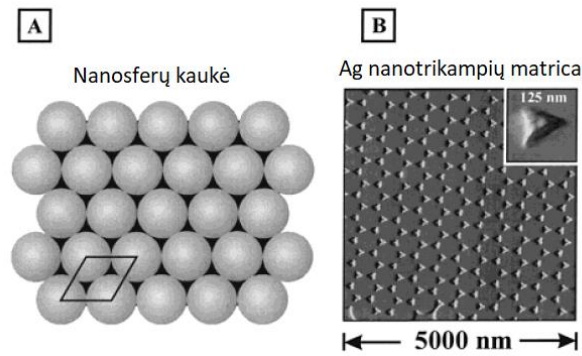
Periodinės struktūros yra formuojamos panaudojant polimerinių sferų savitvarkio monosluoksnio suformavimu ant padėklo. Šio sluoksnio suformavimui naudojami įvairūs metodai, tokie kaip sukimo-dengimo metodas [47], nusodinimas [48] bei dengimas įmerkiant į tirpalą (*angl. dip-coating*) [49]. Plačiau panagrinėsime paskutinį iš paminėtų metodų. 4.2 pav. pavaizduotas šis procesas.



4.2 pav. Nanosferų monosluoksnio formavimas. Padėklas yra įmerkiamas į nanosferų koloidinį tirpalą ir lėtai traukiant, suformuojamas monosluoksnis (a). Dėl kapiliarinių jėgų, džiovinant bandinį, nanosferos juda viena link kitos (b). Adaptuota pagal [49].

Padėklas, ant kurio bus formuojamas bandinys yra įmerkiamas į nanosferų koloidinį tirpalą ir lėtai traukiamas. Traukimo metu yra suformuojamas nanosferų monosluoksnis. Bandinys paliekamas džiuoti ir, garuojant tirpikliui, dėl kapiliarinių jėgų nanosferos juda arčiau viena kitos ir taip suformuojamas tankus nanosferų monosluoksnis. Jei šiame žingsnyje bandinys būtų dengiamas metalu, būtų suformuojama periodinė nanotrikampių matrica, kaip pavaizduota 4.3 pav.

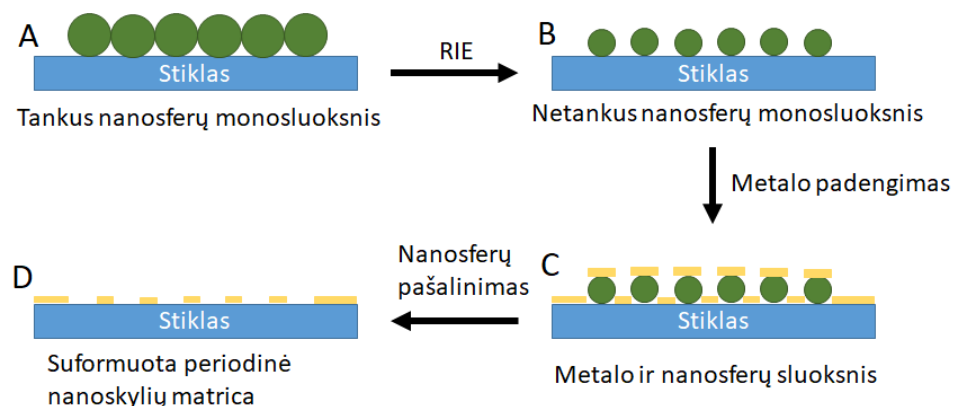
Siekiant suformuoti periodinę nanoskylių matricą, reikia sumažinti polimerinių nanosferų diametrą. Šiam tikslui naudojamas ėsdinimas reaktyviais jonais (*angl. Reactive Ion Etching – RIE*) [50].



4.3 pav. Suformuota nanosferų kaukė (a) ir užgarius metalą suformuota sidabro nanotrikampių matrica (b). Adaptuota pagal [51].

RIE tai procesas, kurio metu naudojama chemiškai aktyvi plazma, siekiant pašalinti medžiagos sluoksnį nuo paviršiaus. Polimerinių nanosferų atveju naudojamas deguonies ir argono dujų mišinys. Ėsdinimas gali vykti žemo arba aukšto slėgio aplinkoje. Ėsdinant žemo slėgio aplinkoje, plazmos jonai laisvai juda vertikalia kryptimi link bandinio, todėl ėsdinimas nėra izotropinis – viršutinė sferos dalis yra išėsdinama labiau, nei šonai. Jei RIE vykdomas aukšto slėgio aplinkoje, ėsdinimas tampa izotropinis. Nanosferų, o tuo pačiu ir vėliau formuojamų nanoskylių, diametras priklauso nuo ėsdinimo laiko.

Suformavus polimerinių nanosferų kaukę, yra dengiamas metalo sluoksnis. Metalo dengimas gali būti vykdomas užgarius metalo sluoksnį ar magnetroninio dulkinimo metodu [46]. Svarbu atkreipti dėmesį į metalo sluoksnio storį. Jis turi būti pakankamai storas, tam, kad nevyktų optinis pralaidumas per pačią metalo plėvelę. Padengus metalo sluoksnį, polimerinės nanosferos yra pašalinamos bandinį įmerkiant į tirpiklį, kuris tirpina nanosferas, arba nanosferas nuplėšiant nuo bandinio, naudojant lipnią juostelę. Apibendrintas periodinių nanoskylių matricių metalo plėvelėse formavimas koloidinės litografijos metodu yra pavaizduotas 4.4 pav.



4.4 pav. Apibendrintas periodinių nanoskylių matricių metalo plėvelėse formavimas koloidinės litografijos metodu. Pirmiausia suformuojamas tankus nanosferų monosluoksnis (A), po to RIE būdu yra sumažinamas nanosferų diametras (B), ant gautos kaukės yra padengiamas metalas (C) ir, pašalinus nanosferas, suformuojama periodinė nanoskylių matrica (D).

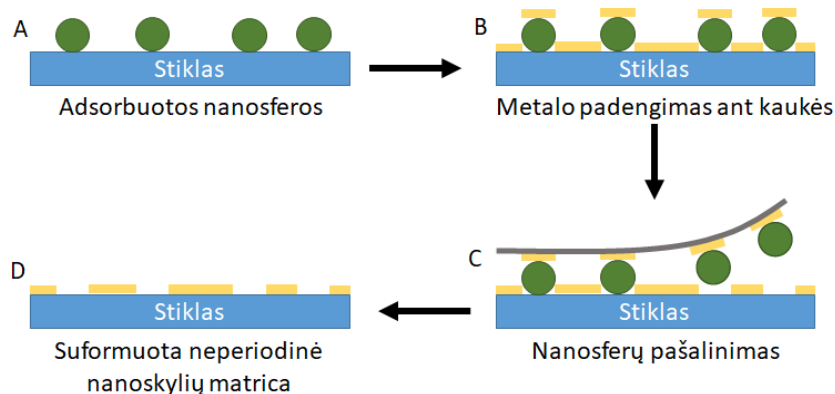
Neperiodinių nanostruktūrų formavimas koloidinės litografijos metodu

Neperiodinių nanostruktūrų formavimui naudojama panaši metodika, kaip ir periodinių nanostruktūrų matavimui koloidinės litografijos būdu. Šiuo atveju polimerinės nanosferos turi krūvį ir

yra adsorbuojamos ant priešingą krūvį turinčio padėklo. Sferų išsidėstymas ir atstumas tarp jų yra nulemtas elektrostatiinių jėgų tarp sferų [52].

Siekiant suformuoti atsitiktinai išsidėsčiusių polimerinių nanosferų kaukę, pirmiausia paruošiamas padėklas. Tam yra naudojami skirtingi elektrolitų tirpalai, kurie suformuoja ploną plėvelę padėklo paviršiuje ir šis įgauna krūvį (šiam darbe nagrinėjamu atveju – teigiamą). Ant paruošto padėklo yra adsorbuojamos priešingą krūvį turinčios polimerinės nanosferos. Nanosferų adsorbicija vyksta iš koloidinio polimerinių nanosferų tirpalo. Tirpalas yra užpilamas ant paruošto padėklo ir laikomas 1-30 min. Per tą laiką nanosferos adsorbuojasi ir išsidėsto atsitiktiniu būdu dėl tarp sferų esančių elektrostatiinių jėgų. Koloidinio tirpalo perteklius yra nuplaunamas ir išdžiovinus bandinį, gaunama neperiodiškai išsidėsčiusių polimerinių nanosferų kaukė.

Suformavus polimerinių nanosferų kaukę, yra dengiamas metalo sluoksnis. Metalo dengimas vyksta tokiais pačiais būdais, kaip ir periodinių nanostruktūrų atveju. Padengus metalo sluoksnį polimerinės sferos yra pašalinamos ir taip suformuojama neperiodinė nanoskylių matrica. Apibendrintas neperiodinių nanoskylių matricių metalo plėvelėse formavimas koloidinės litografijos metodu yra pavaizduotas 4.5 pav.



4.5 pav. Apibendrintas neperiodinių nanoskylių matricių metalo plėvelėse formavimas koloidinės litografijos metodu. Ant paruošto stiklo adsorbuojamos polimerinės nanosferos (A), ant gautos kaukės padengiamas metalo sluoksnis (B), pašalinamos polimerinės nanosferos (C), suformuota neperiodinė nanoskylių matrica (D).

Formuojant nanoskylių matricas šiuo būdu, svarbu iš anksto parinkti norimą polimerinių nanosferų diametrą, nes nuo jo priklausys ir nanoskylių diametras. Tuo tarpu vidutinį atstumą tarp nanosferų galima kontroliuoti dviem būdais. Vienas iš jų – koloidinio nanosferų tirpalo koncentracijos keitimas. Esant mažai tirpalo koncentracijai, atstumai tarp nanosferų yra dideli, didinant koncentraciją, šie atstumai mažėja [52]. Kitas būdas kontroliuoti atstumus tarp polimerinių nanosferų – druskos (natrio chlorido) įdėjimas į koloidinį tirpalą [53]. Natrio chloridas, esantis koloidiniame tirpale dalinai ekranuoja polimerinių nanosferų krūvį ir šios adsorbuojasi arčiau viena kitos. Didinant druskos koncentraciją, gaunami mažesni atstumai tarp adsorbuotų nanosferų ir, atitinkamai, tarp suformuotų nanoskylių. Tačiau per didelė druskos koncentracija gali nulemti polimerinių nanosferų agregaciją [53].

5. Eksperimentinė dalis

5.1 Bandinių paruošimas ir matavimo metodika

Nanoskylių matricos buvo formuojamos Italijoje, Padujos universitete, fizikos ir astronomijos fakultete, NSG laboratorijoje. Periodinės ir neperiodinės nanoskylių matricos buvo suformuotos naudojant koloidinės litografijos metodą. Periodinių nanoskylių matricų formavimas plačiai aprašytas [54]. Prieš formuojant savitvarkį monosluoksnį, stikliukai buvo valomi rūgštinės piranijos tirpale (3:1 sieros rūgštis ir vandenilio peroksidas), vėliau buvo laikomi bazinės piranijos tirpale (3:1 amonio hidroksidas ir vandenilio peroksidas), tam, kad paviršius taptų hidrofilinis. Nanosferų kaukės formavimui buvo naudojamos 522 ± 12 nm skersmens polistireno nanosferų koloidinis vandens tirpalas. RIE būdu buvo sumažintas nanosferų diametras. Ėsdinimas vyko deguonies ir argono dujų atmosferoje, kai dujų santykis buvo 3:1, o slėgis $9 \cdot 10^{-3}$ mbar. Ėsdinant 9 min, gautas galutinis nanosferų diametras ~ 360 nm. Magnetroninio dulkinimo metodu buvo padengtas plonas (3 nm) chromo sluoksnis, ant kurio buvo dengiamas storesnis (apie 70 nm) aukso sluoksnis. Kadangi aukso sukibimas su stiklu yra labai silpnas [55], tam dengiamas plonas chromo sluoksnis.

Neperiodinių nanoskylių matricų formavimui buvo naudojamos 300 nm neigiamą krūvį turinčios polistireno sferos. Prieš nanosferų adsorbciją stikliukai buvo laikomi rūgštinės ir bazinės piranijų tirpaluose ir formuojamas plonas elektrolitų sluoksnis. Naudoti elektrolitų tirpalai: 2% w/w PDDA (poly(diallyldimethylammonium chloride)) vandenyje tirpalas, 2% w/w PSS (poly(sodium 4-styrenesulfonate)) vandenyje tirpalas ir 5% w/w ACH (aluminium chloride hydroxide) vandenyje tirpalas. Kiekvienas tirpalas buvo 30 s laikomas ant stiklo paviršiaus ir po kiekvieno iš jų, stiklas buvo plaunamas ultra-švariu vandeniu. Kaukių formavimui buvo naudojami 0,02% w/w ir 0,2% w/w polistireno nanosferų koloidiniai tirpalai vandenyje. Taip pat į 0,2% w/w tirpalą buvo pridėta mažos (0,1mM ir 0,5mM) koncentracijos natrio chlorido. Nanosferų adsorbcijos laikas – 15 min. Po nanosferų adsorbcijos, bandiniai buvo merkami į ultra-švaraus vandens vonelę ir kaitinami 120°C temperatūroje. Šis žingsnis padėdavo išvengti sferų agregacijos. Magnetroninio dulkinimo metodu buvo padengtas plonas (3 nm) chromo sluoksnis, ant kurio buvo dengiamas storesnis (90 nm) aukso sluoksnis. Polistireno nanosferos buvo pašalintos jas nuplėšiant lipnios juostelės pagalba.

Suformuotos nanoskylių matricos buvo charakterizuojamos įvairiais būdais. Optinio pralaidumo spektrai buvo registruojami Jasco V-670 spektrometru 400-2000 nm bangos ilgių ruože, bandinį apšviečiant statmena kryptimi, nepoliarizuota šviesa. Bandinių morfologinė struktūra buvo charakterizuojama atominės jėgos mikroskopija (AFM), naudojant NT-MDT Solver PRO-M mikroskopą ir skenuojančia elektronine mikroskopija (SEM), naudojant Zeiss SIGMA HD SEM-FEG

mikroskopą. SEM duomenys buvo apdoroti naudojant ImageJ programinį paketą, o AFM – Gwyddion programinį paketą.

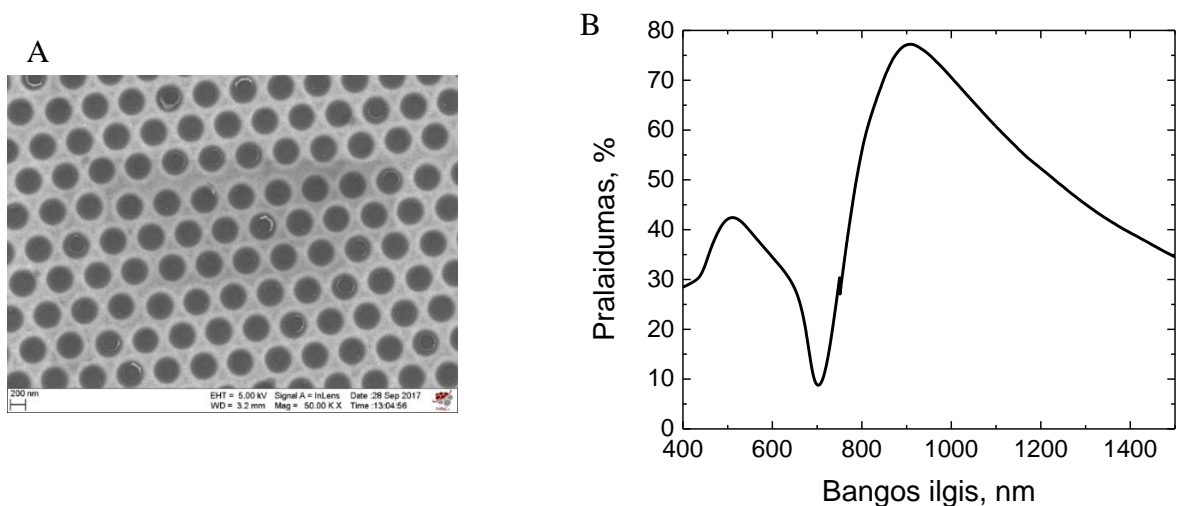
Tiriant nanoskylių matricų plazmonines savybes, stebėta sąveika tarp plazmonų rezonanso ir anglies nanovamzdelių. Šie tyrimai buvo atliekami Fizinių ir technologijos mokslų centre, Molekulinių darinių fizikos skyriuje. Tyrimams buvo naudota (6,5) vienasienių anglies nanovamzdelių, apvyniotų PFO-Bpy (poly[(9,9-dioctyl uorenyl-2,7-diyl)-alt-co(6,6-2,2-bipyridine)]) polimeru, suspensija chlorbenzene. Bandiniai buvo ruošiami ant suformuotų nanoskylių matricų užlašinant lašą tirpalo ir jį išdžiovinant. Šiuo būdu formuojant bandinius, anglies nanovamzdeliai pasiskirsto nehomogeniškai – matomos didesnės ir mažesnės koncentracijos sritys. Spektroskopiniai matavimai buvo atlikti dviejose bandinio vietose – mažesnės ir didesnės koncentracijos.

Bandinių pralaidumo ir sugerties spektrai buvo registruojami Jasco V-670 spektrometru 500-1500 nm bangos ilgių ruože. Skirtuminės sugerties spektrai buvo registruojami naudojant žadinimo – zondavimo metodiką. Žadinimo bangos ilgis – 1000 nm, zondavimo sritis – 900-1040 nm.

5.2 Rezultatai ir aptarimas

5.2.1 Periodinė nanoskylių matrica

Suformuotos periodinės nanoskylių matricos aukso plėvelėje SEM nuotrauka pavaizduota 5.1 pav. A. Iš jos nustatytas vidutinis skylių diametras $d=330$ nm, gardelės periodas $a_0=522$ nm. Iš išmatuotų AFM vaizdų nustatytas plėvelės storis $h=70$ nm (3 nm Cr, 67 nm Au).



5.1 pav. Suformuotos periodinės nanoskylių matricos aukso plėvelėje SEM nuotrauka (A) ir optinio pralaidumo spektras (B).

Periodinės nanoskylių matricos optinio pralaidumo spektras pavaizduotas 5.1 pav. B. Šios nanoskylių matricos EOT juostos maksimumas yra ties $\lambda \approx 910$ nm, juosta yra plati. Stebima EOT juosta yra labai intensyvi – pralaidumas ties maksimumu siekia 77%. Pralaidumo minimumas ties 700 nm

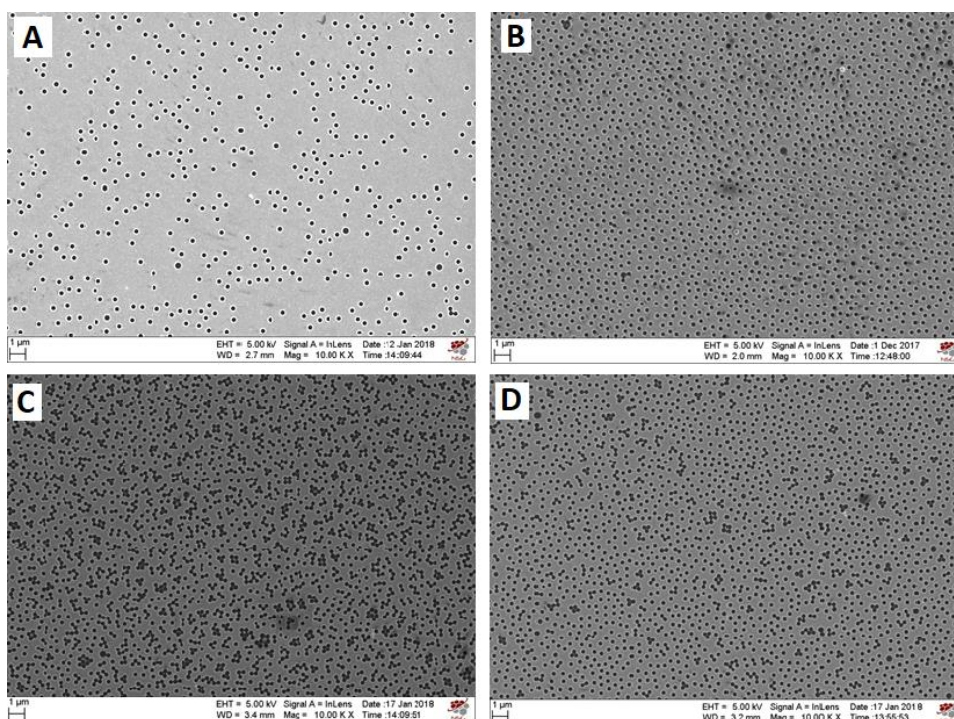
siejamas su Wood anomalija [56], o maksimumas ties 500 nm siejamas su aukso plėvelės pralaidumu (šioje vietoje aukso dielektrinės skvarbos menama dalis turi minimumą) [57].

5.2.2 Neperiodinės nanoskylių matricos

Siekiant suformuoti neperiodines nanoskylių matricas su pageidaujamos optinėmis savybėmis (EOT maksimumu ties ~ 1000 nm), buvo išbandyti keli skirtingi polistireno sferų kaukių paruošimo būdai. Buvo naudojami 0,02% w/w ir 0,2% w/w polistireno nanosferų koloidiniai tirpalai vandenyje. Taip pat į 0,2% w/w tirpalą buvo pridėta mažos (0,1mM ir 0,5mM) koncentracijos vandeninio natrio chlorido tirpalo.

5.2 pav. pavaizduotos suformuotų neperiodinių nanoskylių matricų aukso plėvelėje SEM nuotraukos. Iš jų buvo nustatytas vidutinis nanoskylių diametras $d=270$ nm (visiems bandiniams) ir vidutinis atstumas tarp gretimų nanoskylių. Šie atstumai surašyti 5.1 lentelėje.

Iš neperiodinių nanoskylių matricų SEM nuotraukų (5.2 pav.) ir nustatytų vidutinių atstumų tarp gretimų nanoskylių (5.1 lentelė), matoma, jog nanosferų pasiskirstymas padėklo paviršiuje priklauso ir nuo polistireno nanosferų koloidinio tirpalo koncentracijos, ir nuo į tirpalą įdėto NaCl koncentracijos.



5.2 pav. Neperiodinių nanoskylių matricų aukso plėvelėje SEM nuotraukos. A – kaukė formuota iš 0,02% koncentracijos polistireno nanosferų koloidinio tirpalo, B – iš 0,2% konc. koloidinio tirpalo, C – 0,2% konc. koloidinio tirpalo su 0,5 mM konc. NaCl, D – 0,2% konc. koloidinio tirpalo su 0,1 mM konc. NaCl.

Esant mažai polistireno nanosferų tirpalo koncentracijai (0,02%), vidutiniai atstumai tarp nanosferų yra dideli (~ 750 nm), tačiau jų išsidėstymas nėra homogeniškas. Padidinus tirpalo koncentraciją (0,2%), atstumai tarp polistireno nanosferų sumažėja (~ 500 nm) ir išsidėstymas tampa homogeniškesnis. Į koloidinį polistireno nanosferų tirpalą įmaišius NaCl, atstumai tarp nanosferų sumažėja, tačiau stebima agregacija. Esant 0,5 mM NaCl koncentracijai, stebima stipri agregacija ir

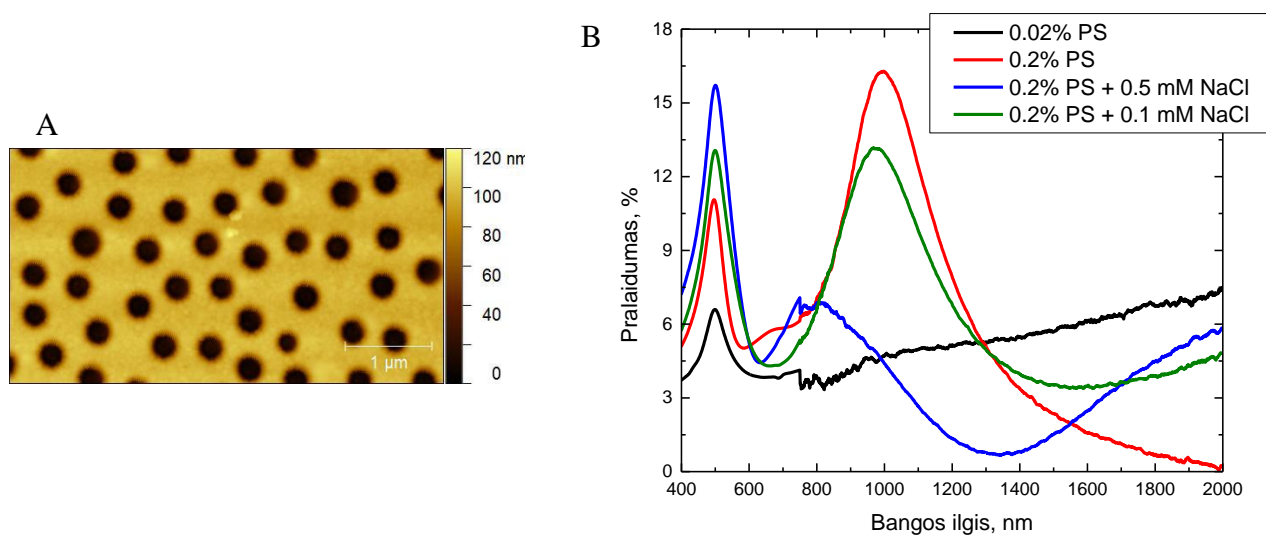
atstumai nebuvo nustatomi. Sumažinus NaCl koncentraciją (0,1 mM), nustatyti vidutiniai atstumai tarp nanosferų – 470 nm, tačiau vis tiek nemaža dalis nanosferų yra susiagregavusios.

5.1 lentelė. Neperiodinių nanoskylių matricų, suformuotų naudojant skirtingas kaukes, vidutiniai atstumai tarp gretimų nanoskylių.

Bandinys	Vidutinis atstumas tarp gretimų nanoskylių
0,02% PS	750 ± 200 nm
0,2% PS	500 ± 40 nm
0,2% PS + 0,5mM NaCl	-
0,2% PS + 0,1mM NaCl	470 ± 50 nm

Siekiant įvertinti suformuotų neperiodinių nanoskylių matricų plėvelių storį (skylių gylį), bandiniai buvo tiriami AFM mikroskopu. Nustatytas visų bandinių storis $h = 90$ nm. Vienos neperiodinės nanoskylių matricos AFM nuotrauka pavaizduota 5.3 pav. A.

Siekiant charakterizuoti neperiodinių nanoskylių matricų optines savybes, buvo matuojami jų optinio pralaidumo spektrai. Šie spektrai pateikti 5.3 pav. B. Stebimi ryškūs optinio pralaidumo juostų skirtumai, priklausantys nuo nanoskylių matricose išsidėstymo.



5.3 pav. A – neperiodinės nanoskylių matricos, suformuotos naudojant kaukę iš 0,2% konc. koloidinio tirpalo, AFM nuotrauka. Nustatytas nanoskylių gylis (plėvelės storis) $h = 90$ nm. B – neperiodinių nanoskylių matricių aukso plėvelėje optinio pralaidumo spektrai. Juoda linija – kaukė formuota iš 0,02% koncentracijos polistireno nanosferų koloidinio tirpalo, raudona linija – iš 0,2% konc. koloidinio tirpalo, mėlyna linija – 0,2% konc. koloidinio tirpalo su 0,5 mM konc. NaCl, žalia linija – 0,2% konc. koloidinio tirpalo su 0,1 mM konc. NaCl.

Kaip ir periodinių nanoskylių matricių atveju, maksimumas ties 500 nm siejamas su aukso plėvelės pralaidumu. Bandinio, gaminto esant mažai polistireno nanosferų koncentracijai (0,02%), optinio

pralaidumo spektre nėra stebima EOT juosta. Taip gali būti todėl, jog šioje nanoskylių matricoje atstumai tarp nanoskylių yra dideli ir nėra sąveikos tarp gretimų nanoskylių [35].

Nanoskylių matricos, pagamintos naudojant stipriai susiagregavusių polistireno nanosferų kaukę (0,2% PS, 0,5 mM NaCl), EOT juosta optinio pralaidumo spektre yra labai mažo intensyvumo (apie 7%) ir, lyginant su kitų bandinių spektrais, trumpesnių bangos ilgių srityje ($\lambda_{max} = 780$ nm). Ši juosta atsiranda dėl nanoskylių, esančių arti viena kitos ($a < 470$ nm), tačiau dar nesusiliečiančių tarpusavyje. Didelio diametro nanoskylių klasteriai lemia plačią juostą infraraudonojoje spektro dalyje. Sumažinus NaCl koncentraciją kaukės gaminimo procese (0,2% PS, 0,1 mM NaCl), dėl padidėjusio atstumo tarp nanoskylių EOT juosta optinio pralaidumo spektre pasislenka į ilgesnių bangos ilgių pusę ($\lambda_{max} = 970$ nm). Dėl sumažėjusių didelio diametro nanoskylių klasterio skaičiaus, EOT juostos intensyvumas yra didesnis, nei prieš tai aptartame bandinyje (apie 13%).

Polistireno nanosferų kaukės gaminimo procese naudojant 0,2% koncentracijos koloidinį tirpalą ir nenaudojant NaCl, dėl gaunamo homogeniško nanoskylių išsidėstymo matricoje bei nedidelių atstumų tarp skylių, optinio pralaidumo spektre stebima intensyvesnė (apie 17%) EOT juosta. Juostos padėtis yra šiek tiek didesnių bangos ilgių srityje ($\lambda_{max} = 995$ nm) nei prieš tai aptarto bandinio, dėl padidėjusių atstumų tarp nanoskylių.

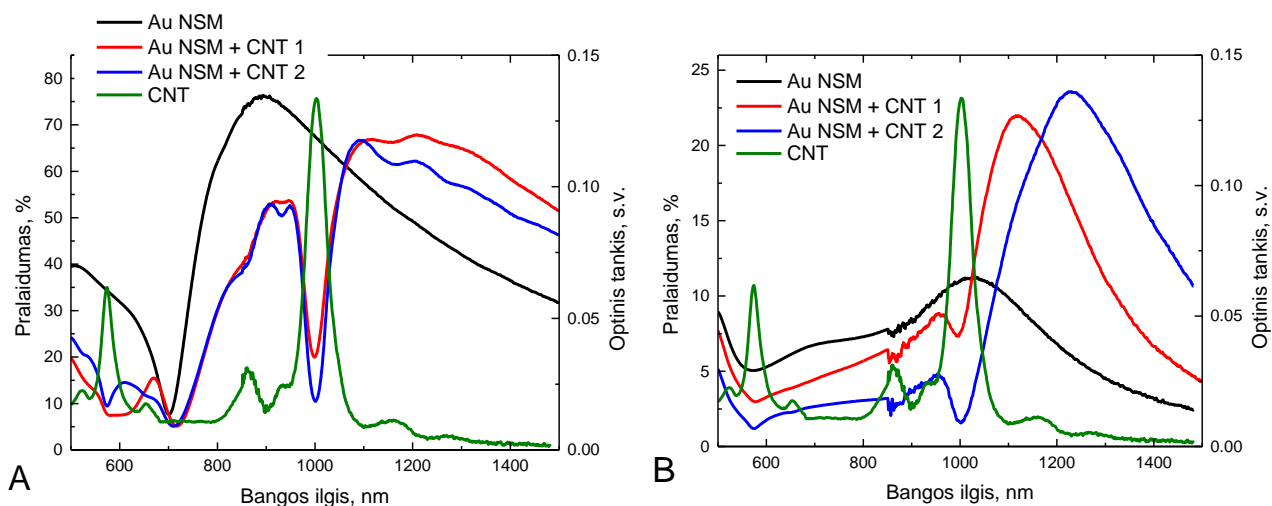
5.2.3 Nanoskylių matricų sąveika su anglies nanovamzdeliais

Siekiant ištirti paviršiaus plazmonų, sužadintų nanoskylių matricose, sąveiką su anglies nanovamzdeliais, ant periodinių ir neperiodinių nanoskylių matricų buvo suformuota (6, 5) vienasienių anglies nanovamzdelių plėvelė. Plėvelė buvo formuota iš tirpalo lašo, kas lėmė nehomogenišką anglies nanovamzdelių koncentracijos pasiskirstymą. Matavimai buvo atlikti vizualiai didesnės ir mažesnės koncentracijų srityse.

Išmatuoti periodinės ir neperiodinės nanoskylių matricų be ir su anglies nanovamzdeliais optinio pralaidumo spektrai pavaizduoti 5.4 pav. Abiem atvejais, bandinių su anglies nanovamzdeliais spektruose stebimas ryškus minimumas ties 1000 nm ir dviejų EOT juostų susiformavimas. Šis suskilimas siejamas su sąveika tarp paviršiaus plazmonų ir tiriamos medžiagos, o jo plotis yra proporcingas sąveikos stiprumui [10].

Periodinės nanoskylių matricos atveju (5.4 pav. A), šis atsiradęs minimumas yra siauras ir jo plotis nepriklauso nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos, tai gali reikšti, jog sąveika tarp paviršiaus plazmonų ir anglies nanovamzdelių yra silpna. Taip pat stebimas ir juostų pasislinkimas į raudonąją spektro dalį, svarbu atkreipti dėmesį į minimumą ties 700 nm. Ši juosta taip pat slenkasi į raudonąją spektro dalį, kas gali reikšti, jog šis poslinkis yra nulemtas pakitusios aplinkos dielektrinės skvarbos. Silpną sąveiką lemia tai, jog paviršiaus plazmonų rezonanso maksimumas ir anglies nanovamzdelių sugertis persikloja tik dalinai.

Kitokia situacija stebima neperiodinių nanoskylių matricos atveju (5.4 pav. B). Minimumas ties 1000 nm yra platesnis ir šis plotis kinta, keičiant anglies nanovamzdelių koncentraciją. Didėjant anglies nanovamzdelių koncentracijai, minimumas plėtėja. Ši priklausomybė buvo stebėta ir tiriant paviršiaus plazmonų, sužadintų lygioje sidabro plėvelėje, ir anglies nanovamzdelių sąveiką [14]. Autoriai nustatė, jog Rabi skilimo energija tiesiškai priklauso nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos kvadratinės šaknies.



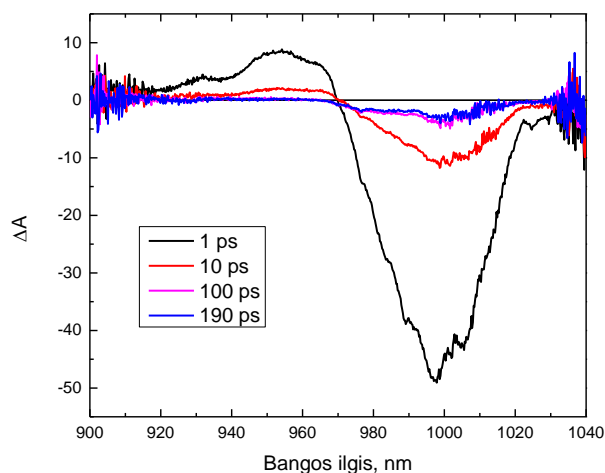
5.4 pav. Periodinės (A) ir neperiodinės (B) nanoskylių matricių be anglies nanovamzdelių (juoda linija), su mažesnės koncentracijos anglies nanovamzdelių plėvele (raudona linija) ir su didesnės koncentracijos anglies nanovamzdelių plėvele (mėlyna linija), pralaidumo spektrai. Žalia linija – anglies nanovamzdelių sugertis.

Taip pat neperiodinių nanoskylių matricos atveju stebimas stiprus hibridinės juostos, ties didesniais bangos ilgiais, intensyvumo padidėjimas. Taigi, galima daryti išvadą, jog šiuo atveju stebima stipri sąveika tarp paviršiaus plazmonų, suformuotų nanoskylių matricos paviršiuje, ir anglies nanovamzdelių.

Siekiant ištirti paviršiaus plazmonų ir anglies nanovamzdelių sąveikos dinamiką, bandiniai buvo tiriami žadinimo – zondavimo metodu. Išmatuoti skirtuminiai spektrai pateikti 5.5 – 5.7 pav.

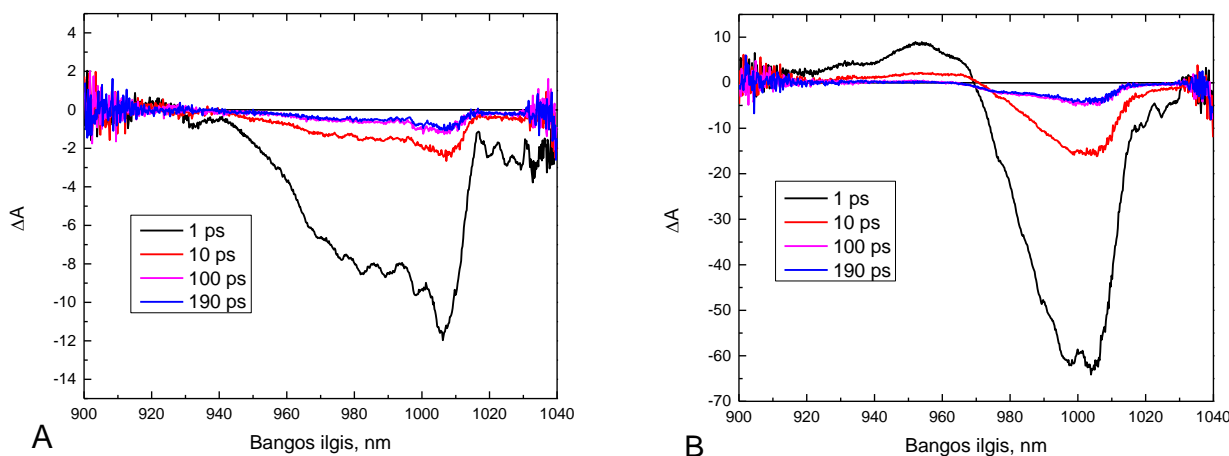
5.5 pav. pavaizduoti anglies nanovamzdelių skirtuminės sugerties spektrai ties skirtingais vėlinimo laikais. Šiame spektre stebimas pagrindinės būsenos išblyškimas ties 1000 nm ir plati indukuotos sugerties juosta ties 960 nm.

5.6 pav. pavaizduoti neperiodinių nanoskylių matricių su skirtingos koncentracijos anglies nanovamzdeliais skirtuminės sugerties spektrai. Esant mažai anglies nanovamzdelių koncentracijai (5.6 pav. A), stebimas pagrindinės būsenos išblyškimo juostos išplatėjimas ir indukuotos sugerties juostos išnykimas. Teigiamos vertės skirtuminės sugerties spektruose nebuvo fiksuotos ir tiriant paviršiaus plazmonų, sužadintų nanoskylių matricose, sąveikoje su J-agregatais [38]. Autoriai šį indukuotos sugerties išnykimą priskiria stipriai sąveikai tarp paviršiaus plazmonų ir J-agregatų.



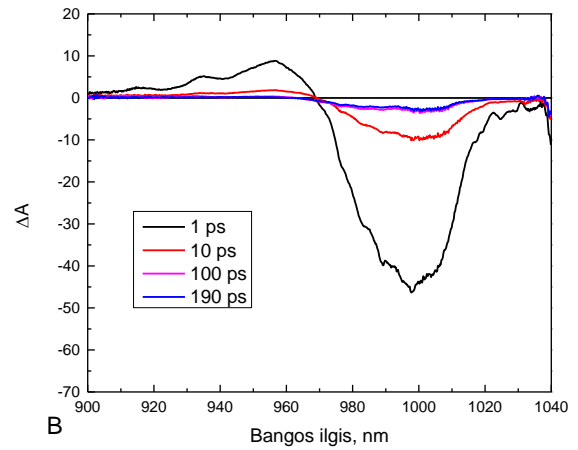
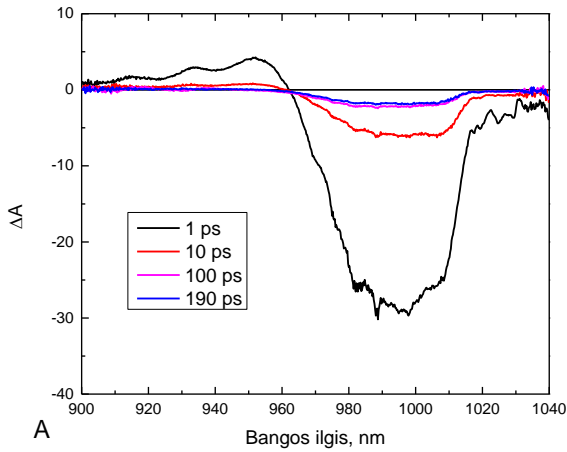
5.5 pav. Anglies nanovamzdelių skirtuminės sugerties spektrai ties skirtingais vėlinimo laikais. Žadinančios spinduliuotės bangos ilgis – 1000 nm.

Prisiminus aptartus pralaidumo spektrus ir sąveikos priklausomybę nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos, galima tikėtis, jog bandinių su didesne anglies nanovamzdelių koncentracija spektruose matysime didesnius pokyčius. Tačiau 5.6 pav. B pavaizduoti spektrai yra panašūs į vienų anglies nanovamzdelių spektrus (5.5 pav.). Taip tikriausiai yra dėl to, jog bandiniai buvo žadinti 1000 nm bangos ilgiu – į anglies nanovamzdelių sugerties maksimumą. Naudojant šį bangos ilgį, labiau sužadunami anglies nanovamzdeliai, o hibridinės būsenos sužadamos silpnai.



5.6 pav. Neperiodinės nanoskylių matricos su anglies nanovamzdelių plėvele (A – mažesnės koncentracijos, B – didesnės) skirtuminės sugerties spektrai. Žadinančios spinduliuotės bangos ilgis – 1000 nm.

5.7 pav. pavaizduoti periodinių nanoskylių matricę su skirtingos koncentracijos anglies nanovamzdeliais skirtuminės sugerties spektrai. Kaip jau pastebėta nagrinėjant optinio pralaidumo spektrus, šiuo atveju stipri sąveika nestebima. Periodinių nanoskylių matricę su anglies nanovamzdeliais spektrų formos labai panašios į vienų anglies nanovamzdelių spektrą (5.5 pav.).



5.7 pav. Periodinės nanoskylių matricos su anglies nanovamzdelių plėvele (A – mažesnės koncentracijos, B – didesnės) skirtuminės sugerties spektrai. Žadinančios spinduliuotės bangos ilgis – 1000 nm.

Taigi, ištyrus paviršiaus plazmonų, sužadintų nanoskylių matricose, ir anglies nanovamzdelių sąveiką pastebėta, jog periodinių nanoskylių matricų atveju sąveika yra silpna. Tai, kad sąveika silpna, lemia paviršiaus plazmonų rezonanso maksimumo nesutapimas su anglies nanovamzdelių sugerties juostos maksimumu. Tuo tarpu neperiodinių nanoskylių matricų atveju stebima stipri sąveika ir hibridinių būsenų susidarymas. Tačiau norint ištirti šios sąveikos dinamiką vertėtų atlikti detalesnius žadinimo – zondavimo spektroskopijos tyrimus, žadinant susiformavusias hibridines būsenas.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Koloidinės litografijos metodu suformuotos periodinės ir neperiodinės nanoskylių matricos. Pastebėta, jog neperiodinių nanoskylių matricų atveju, stipriausiu EOT signalu pasižymi matrica su homogeniškai pasiskirsčiusiomis nanoskyliomis, tarp kurių vidutinis atstumas 500 ± 40 nm.
2. Neperiodinių nanoskylių matricų EOT juosta priklauso nuo nanoskylių išsidėstymo matricoje. Atstumai tarp skylių lemia EOT juostos padėtį, o homogeniškas pasiskirstymas – intensyvumą.
3. Iš periodinių NSM su anglies nanovamzdeliais optinio pralaidumo spektrų nustatyta, jog sąveika tarp paviršiaus plazmonų, sužadintų periodinėje NSM, ir anglies nanovamzdelių yra silpna. Tai patvirtina ir išmatuoti skirtuminės sugerties spektrai. Tai, kad sąveika yra silpna, lemia paviršiaus plazmonų rezonanso maksimumo nesutapimas su anglies nanovamzdelių sugerties juostos maksimumu.
4. Iš neperiodinių NSM su anglies nanovamzdeliais optinio pralaidumo spektrų nustatyta, jog paviršiaus plazmonai, sužadinti neperiodinėje NSM, stipriai sąveikauja su anglies nanovamzdeliais ir šios sąveikos stiprumas priklauso nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos. Ši stipri sąveika matoma ir neperiodinės nanoskylių matricos su mažos koncentracijos anglies nanovamzdeliais skirtuminės sugerties spektre.
5. Norint detaliau ištirti paviršiaus plazmonų, sužadintų nanoskylių matricose, ir anglies nanovamzdelių sąveiką, reikia atlikti detalesnius matavimus, žadinant susiformavusias hibridines būsenas.

Literatūros sąrašas

- [1] R. H. Ritchie, „Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films,“ *Physical review*, 106, 5, 1957.
- [2] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio ir P. A. Wolff, „Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,“ *Nature*, t. 391, pp. 667-669, 1998.
- [3] Q. Yu, P. Guan, D. Qin, G. Golden ir P. M. Wallace, „Inverted Size-Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Gold Nanohole and Nanodisk Arrays,“ *Nano Letters*, 8, 7, 1923–1928, 2008.
- [4] P. Zheng, S. K. Cushing, S. Suria ir N. Wu, „Tailoring plasmonic properties of gold nanohole arrays for surface-enhanced Raman scattering,“ *Phys.Chem.Chem.Phys.*, t. 17, 2015.
- [5] P.-F. Guo, S. Wu, Q.-J. Ren, J. Lu, Z. Chen, S.-J. Xiao ir Y.-Y. Zhu, „Fluorescence Enhancement by Surface Plasmon Polaritons on Metallic Nanohole Arrays,“ *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 1, nr. 1, p. 315–318, 2010.
- [6] T. Sannomiya, O. Scholder, K. Jefimovs, C. Hafner ir A. B. Dahlin, „Investigation of Plasmon Resonances in Metal Films with Nanohole Arrays for Biosensing Applications,“ *Small*, t. 7, nr. 12, pp. 1653-1663, 2011.
- [7] K. Xiong, G. Emilsson ir A. B. Dahlin, „Biosensing using plasmonic nanohole arrays with small, homogenous and tunable aperture diameters,“ *Analyst*, t. 141, pp. 3803-3810, 2016.
- [8] C. E. Petoukhoff, Z. Shen, M. Jain, A. Chang ir D. M. O’Carroll, „Plasmonic electrodes for bulk-heterojunction organic photovoltaics: a review,“ *J. of Photonics for Energy*, t. 5, nr. 1, 2015.
- [9] Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. Kim, L. N. Quan, K. Chung ir D. H. Kim, „Plasmonic Solar Cells: From Rational Design to Mechanism Overview,“ *Chem. Rev.*, t. 116, p. 14982–15034, 2016.
- [10] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W. L. Barnes ir T. W. Ebbesen, „Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays,“ *Phys. Rev. B*, 71, 2005.
- [11] T. Mori, Y. Yamauchi, S. Honda ir H. Maki, „An Electrically Driven, Ultrahigh-Speed, on-Chip Light Emitter Based on Carbon Nanotubes,“ *Nano Lett.*, t. 14, p. 3277–3283, 2014.
- [12] Y. Liu, Y. Liu, S. Qin, Y. Xu, R. Zhang ir F. Wang, „Graphene-carbon nanotube hybrid films for high-performance flexible photodetectors,“ *Nano Research*, 2016.
- [13] L. Yang, S. Wang, Q. Zeng, Z. Zhang, T. Pei, Y. Li ir L.-M. Peng, „Efficient photovoltage multiplication in carbon nanotubes,“ *Nature Photonics*, t. 5, p. 672, 2011.

- [14] W. Zhou, X. Zhang, Y. Zhang, C. Tian ir C. Xu, „Strongly coupled exciton-surface plasmon polariton from excited-subband transitions of single-walled carbon nanotubes,“ *Optics Express*, t. 25, nr. 25, pp. 32142-32149, 2017.
- [15] E. C. L. Ru ir P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*, Elsevier, 2009.
- [16] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Bath: Springer, 2007.
- [17] W. L. Barnes, A. Dereux ir T. W. Ebbesen, „Surface plasmon subwavelength optics,“ *Nature*, t. 424, pp. 824-830, 2003.
- [18] V. Vaičiškauskas, G.-J. Babonas, Z. Kuprionis, G. Niaura ir V. Šablinskas, *Paviršiaus optinė spektroskopija*, Vilnius: TEV, 2008.
- [19] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò ir M. A. Iatì, „Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, t. 29, p. 48, 2017.
- [20] E. Petryayeva ir U. J. Krull, „Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review,“ *Analytica Chimica Acta*, t. 706, pp. 8-24, 2011.
- [21] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao ir G. C. Schatz, „The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,“ *J. Phys. Chem. B*, t. 107, pp. 668-677, 2003.
- [22] S. Link, M. B. Mohamed ir M. A. El-Sayed, „Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant,“ *J. Phys. Chem. B*, t. 103, pp. 3073-3077, 1999.
- [23] E. Kretschmann ir H. Raether, „Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light,“ *Zeitschrift für Naturforschung A*, t. 23, nr. 12, p. 2135–2136, 1968.
- [24] A. Z. Otto, „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,“ *Physik*, t. 216, nr. 4, p. 398–410, 1968.
- [25] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [26] H. A. Bethe, „Theory of Diffraction by Small Holes,“ *The Physical Review*, t. 66, 1944.
- [27] C. Genet ir T. Ebbesen, „Light in tiny holes,“ *Nature*, t. 445, nr. 4, pp. 39-46, 2007.
- [28] A. Degiron, H. Lezec, N. Yamamoto ir T. Ebbesen, „Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal,“ *Optics Communications*, t. 239, pp. 61-66, 2004.

- [29] L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry ir T. Ebbesen, „Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays,“ *Physical Review Letters*, t. 86, nr. 6, 2001.
- [30] A. Degiron, H. J. Lezec, W. L. Barnes ir T. W. Ebbesen, „Effects of hole depth on enhanced light transmission through subwavelength hole arrays,“ *Applied Physics Letters*, t. 81, nr. 23, 2002.
- [31] K. Cheng, S. Wang, Z. Cui, Q. Li ir S. Dai, „Large-scale fabrication of plasmonic gold nanohole arrays for refractive index sensing at visible region,“ *Applied Physics Letters*, t. 100, 2012.
- [32] H. Cao ir A. Nahata, „Influence of aperture shape on the transmission properties of a periodic array of subwavelength apertures,“ *Optics Express*, t. 12, nr. 16, pp. 3664-3672, 2004.
- [33] T. Matsui, A. Agrawal, A. Nahata ir Z. V. Vardeny, „Transmission resonances through aperiodic arrays of subwavelength apertures,“ *Nature*, t. 446, 2007.
- [34] C. Rockstuhl, F. Lederer, T. Zentgraf ir H. Giessen, „Enhanced transmission of periodic, quasiperiodic, and random nanoaperture arrays,“ *Applied Physics Letters*, t. 91, 2007.
- [35] F. Przybilla, C. Genet ir T. W. Ebbesen, „Long vs. short-range orders in random subwavelength hole arrays,“ *Optics Express*, t. 20, nr. 4, 2012.
- [36] P. Törmä ir W. L. Barnes, „Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review,“ *Reports on Progress in Physics*, t. 78, 2015.
- [37] L. M. C. SK ir W. N., „Plasmon-enhanced optical sensors: a review,“ *Analyst*, 140, 2, 386-406, 2015.
- [38] H. Wang, H.-Y. Wang, A. Bozzola, A. Toma ir S. Panaro, „Dynamics of Strong Coupling between J-Aggregates and Surface Plasmon Polaritons in Subwavelength Hole Arrays,“ *Advanced Functional Materials*, t. 26, p. 6198–6205, 2016.
- [39] H. Wang, H.-Y. Wang, L. Wang, Q.-D. Chen ir H.-L. X. A. Carrara, „Multimode Coherent Hybrid States: Ultrafast Investigation of Double Rabi Splitting between Surface Plasmons and Sulforhodamine 101 Dyes,“ *Advanced Optical Materials*, 2017.
- [40] H. Wang, H.-Y. Wang, A. Toma, T.-a. Yano, Q.-D. Chen ir H.-L. Xu, „Dynamics of Strong Coupling between CdSe Quantum Dots and Surface Plasmon Polaritons in Subwavelength Hole Array,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters*, t. 7, p. 4648–4654, 2016.
- [41] T. Ito ir S. Okazaki, „Pushing the limits of lithography,“ *Nature*, t. 406, pp. 1027-1031, 2000.
- [42] G. M. Wallraff ir W. D. Hinsberg, „Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features,“ *Chemical Reviews*, t. 99, nr. 7, pp. 1801-1822, 1999.
- [43] N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, D. J. Norris ir S.-H. Oh, „Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics,“ *Reports on Progress in Physics*, 75, 61, 2012.

- [44] H. I. Smith ir M. L. Schattenburg., „X-ray lithography, from 500 to 30 nm: X-ray nanolithography,“ *IBM J. Res. Dev.*, t. 37, nr. 3, pp. 319-329, 1993.
- [45] S. Zhu ir W. Zhou, „Plasmonic properties of two-dimensional metallic nanoholes fabricated by focused ion beam lithography,“ *J Nanopart Res*, t. 14, nr. 652, 2012.
- [46] B. Ai, Y. Yu, H. Möhwald, G. Zhang ir B. Yang, „Plasmonic films based on colloidal lithography,“ *Advances in Colloid and Interface Science*, t. 206, pp. 5-16, 2014.
- [47] P. Jiang ir M. J. McFarland, „Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating,“ *J. Am. Chem. Soc.*, t. 126, nr. 42, p. 13778–13786, 2004.
- [48] R. Mayoral, D. J. Requena, P. J. S. Moya, D. C. López, A. C. H. Miguez, D. F. Meseguer, D. L. Vázquez, M. Holgado ir Á. Blanco, „3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure,“ *Advanced Materials*, t. 9, nr. 3, pp. 257-260, 1997.
- [49] G. Schatz, „Self-Assembled Nanospheres: An Exciting Playground,“ *Acta Physica Polonica A*, t. 115, nr. 2, pp. 431-434, 2009.
- [50] D.-G. Choi, H. K. Yu, S. G. Jang ir S.-M. Yang, „Colloidal Lithographic Nanopatterning via Reactive Ion Etching,“ *J. Am. Chem. Soc.*, t. 126, nr. 22, p. 7019–7025, 2004.
- [51] C. L. Haynes ir R. P. V. Duyne, „Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics,“ *J. Phys. Chem. B*, t. 105, pp. 5599-5611, 2001.
- [52] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold ir B. Kasemo, „Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, t. 214, pp. 23-36, 2003.
- [53] T. H. Reilly, R. C. Tenent, T. M. Barnes, K. L. Rowlen ir J. v. d. Lagemaat, „Controlling the Optical Properties of Plasmonic Disordered Nanohole Silver Films,“ *ACS Nano*, t. 4, nr. 2, p. 615–624, 2010.
- [54] I. G. Balasa, „Nano-Hole Arrays for plasmonic biosensors,“ Università degli Studi di Padova, Padova, 2015.
- [55] T. A. o. E. M. F. o. Glass, „P. Benjamin; C. Weaver,“ *Proc. R. Soc. Lond. A*, t. 261, pp. 516-531, 1961.
- [56] R. Wood, „On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum,“ *Philosophical Magazine Series 6*, t. 4, nr. 21, pp. 396-402, 1902.
- [57] A. A. Zyablovskii, A. A. Pavlov, V. V. Klimov, A. A. Pukhov, A. V. Dorofeenko, A. P. Vinogradov ir A. A. Lisyanski, „Extraordinary Light Transmission Through a Metal Film

Perforated by a Subwavelength Hole Array,“ *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, t. 125, nr. 2, p. 175–188, 2017.

Santrauka

Austėja Bukauskytė

Nanoskylių matricų aukso plėvelėje formavimas ir jų plazmoninių savybių tyrimas

Sustiprintas optinis pralaidumas – reiškinys, kuomet fotonų srautas, praėjęs pro nanoskyles yra didesnis, nei į skylių plotą krentantis fotonų srautas. Šis reiškinys stebimas metalo plėvelėse suformuotose nanoskylių matricose. Sustiprintą optinį pralaidumą sukelia paviršiaus plazmonai, kurie yra sužadinami šviesai krentant į nanostruktūrizuotą metalo plėvelę. Dėl šių unikalių savybių, metalo nanostruktūros gali būti taikomos įvairiose srityse. Metalo nanoskylių matricų taikymas pagrįstas paviršiaus plazmonų sąveika su įvairiomis medžiagomis. Norint plačiau pritaikyti šias struktūras, svarbu suprasti sąveikos mechanizmą ir ją lemiančius veiksnius.

Darbo tikslas

Ištirti sąveiką tarp suformuotų periodinių ir neperiodinių nanoskylių matricų bei anglies nanovamzdelių.

Darbo uždaviniai

1. Koloidinės litografijos metodu suformuoti periodines ir neperiodines nanoskylių matricas aukso plėvelėje.
2. Ištirti nanoskylių matricų optinių savybių priklausomybę nuo matricos struktūros.
3. Suformuoti anglies nanovamzdelių plėvelę ant periodinių ir neperiodinių nanoskylių matricų bei išmatuoti šių bandinių optinio pralaidumo spektrus.
4. Išmatuoti paruoštų bandinių skirtuminės sugerties spektrus, naudojant žadinimo-zondavimo metodiką.

Darbo metu periodinės ir neperiodinės nanoskylių matricos aukso plėvelėje buvo formuojamos koloidinės litografijos metodu. Suformuotos matricos buvo charakterizuojamos atominės jėgos mikroskopija ir skenuojančių elektronų mikroskopija. Optinių savybių tyrimui buvo registruojami optinio pralaidumo spektrai. Taip pat darbo metu buvo tiriama sąveika tarp suformuotų nanoskylių matricų ir anglies nanovamzdelių. Ant nanoskylių matricų buvo suformuotos anglies nanovamzdelių plėvelės ir buvo matuojami optinio pralaidumo ir skirtuminės sugerties spektrai.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Pastebėta, jog neperiodinių nanoskylių matricų atveju, stipriausiu optinio pralaidumo signalu pasižymi matrica su homogeniškai pasiskirsčiusiomis nanoskyliomis, tarp kurių vidutinis atstumas

500 ± 40 nm. Neperiodinių nanoskylių matricų sustiprinto pralaidumo juosta priklauso nuo nanoskylių išsidėstymo matricoje. Atstumai tarp skylių lemia šios juostos padėtį, o homogeniškas pasiskirstymas – intensyvumą.

Iš periodinių NSM su anglies nanovamzdeliais optinio pralaidumo spektrų nustatyta, jog sąveika tarp paviršiaus plazmonų, sužadintų periodinėje NSM, ir anglies nanovamzdelių yra silpna. Tai patvirtina ir išmatuoti skirtuminės sugerties spektrai. Tai, kad sąveika silpna, lemia paviršiaus plazmonų rezonanso maksimumo nesutapimas su anglies nanovamzdelių sugerties juostos maksimumu.

Iš neperiodinių NSM su anglies nanovamzdeliais optinio pralaidumo spektrų nustatyta, jog paviršiaus plazmonai, sužadinti neperiodinėje NSM, stipriai sąveikauja su anglies nanovamzdeliais ir šios sąveikos stiprumas priklauso nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos. Ši stipri sąveika matoma ir neperiodinės nanoskylių matricos su mažos koncentracijos anglies nanovamzdeliais skirtuminės sugerties spektre.

Norint detaliau ištirti paviršiaus plazmonų, sužadintų nanoskylių matricose, ir anglies nanovamzdelių sąveiką, reikia atlikti detalesnius matavimus, plačiau nagrinėjant susiformavusias hibridines būsenas.

Summary

Austėja Bukauskytė

Formation of Nanohole Arrays in Gold Film and Investigation of Their Plasmonic Properties

Extraordinary optical transmission is a phenomenon when the flux of photons per unit area emerging from the hole is larger than the incident flux per unit area. It is observed in thin metal films, perforated with nanohole arrays. When incident light interacts with free electrons in the surface of metal, surface plasmons are formed, which are responsible for extraordinary optical transmission in nanohole arrays. Due to these properties, metal nanohole arrays can be applied to many fields. Most of the applications are based on surface plasmon coupling with matter. For more proper applications, these interactions should first be better understood.

The main goal

To investigate the coupling between the surface plasmons in ordered and disordered nanohole arrays and single walled carbon nanotubes.

Tasks

1. Employing colloidal lithography method, fabricate ordered and disordered nanohole arrays in gold film.
2. Investigate the optical properties of fabricated nanohole arrays and determine their dependence on the structure of nanohole arrays.
3. Fabricate a thin film of single walled carbon nanotubes on ordered and disordered nanohole arrays and measure optical properties of these samples.
4. Measure transient absorption spectra of fabricated samples employing the pump-probe method.

Ordered and disordered nanohole arrays were fabricated by colloidal lithography and characterized using atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Optical properties of these structures were investigated by measuring optical transmittance. For investigation of coupling between surface plasmons in nanohole arrays and carbon nanotubes, a thin layer of carbon nanotubes was formed over each of nanohole arrays. Optical transmittance and transient absorption of samples were measured.

Main results and conclusions

The strongest extraordinary optical transmission of the disordered nanohole arrays was observed for an array with homogeneously dispersed nanoholes with average distances between holes 500 ± 40 nm.

The intensity and position of this peak is influenced by homogeneity of the nanohole array and the distances between holes.

Optical transmittance and transient absorption measurements of ordered nanohole array with carbon nanotube film suggested that the coupling between surface plasmons in ordered gold nanohole array and carbon nanotubes is very weak. This may be due to only partial spectral overlap of the extraordinary transmission peak and absorbance of carbon nanotubes.

Optical transmittance and transient absorption measurements of disordered nanohole array with carbon nanotube film showed strong coupling between surface plasmons and carbon nanotubes. This coupling was found to be dependent on the concentration of carbon nanotubes.

Further research should be carried out to be able to fully understand the coupling mechanics between surface plasmons in ordered and disordered nanohole arrays and carbon nanotubes.