

PACS numbers: 07.79.-v, 42.50.Wk, 61.46.Bc, 68.37.Ps, 68.37.Uv, 81.16.Nd, 81.16.Rf

## Формування поверхневих періодичних наноструктур темплатною методою

Д. О. Гринько, Е. О. Андреев\*, Ю. М. Барабаш\*, М. А. Заболотний\*\*,  
М. Ю. Барабаш\*\*\*, І. Е. Матяш, Л. Ю. Куницька\*\*\*\*

*Інститут фізики напівпровідників НАН України,  
просп. Науки, 41,  
03650, МСП, Київ-39, Україна*

*\*Інститут фізики НАН України,  
просп. Науки, 46,  
03650, МСП, Київ-39, Україна*

*\*\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна*

*\*\*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

*\*\*\*\*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Наумова, 17,  
03164 Київ-164, Україна*

Самоорганізація острівцевого осаду на поверхні полімерної плівки з потенціальним рельєфом порядку  $10^8$  В/м призводить до формування топології, яка співпадає із топологією експонівного світлового поля. Ефект реалізовано у темплатній методі виготовлення двовимірних діелектричних та метал-діелектричних структур. На таких двовимірних періодичних структурах з періодом 800–6000 нм та висотою рельєфу 3,5–650 нм виникають резонанси, характерні для фотонно-кристалічних та плазмон-поляритонних 2D-структур в умовах повного внутрішнього відбивання. Штучний дефект періодичності суттєво впливає на резонанс.

Discontinuous deposit self-organization on a surface of polymeric film with a potential relief of about  $10^8$  V/m results in formation of topology, which coincides with topology of an exposure light field. Effect is realized within the scope of the template method of fabrication of two-dimensional dielectric and metal–dielectric structures. Two-dimensional periodical structures with the periods of 800–6000 nm and the relief heights of 3.5–650 nm show resonances characteristic for photon–crystal and plasmon–polariton 2D structures in conditions of internal reflection. Artificial defect of periodicity essentially influences a resonance.

Самоорганизация островкового осадка на поверхности полимерной пленки с потенциальным рельефом порядка  $10^8$  В/м приводит к формированию топологии, которая совпадает с топологиею экспонирующего светового поля. Эффект реализован в темплатном методе изготовления двумерных диэлектрических и металл-диэлектрических структур. На таких двумерных периодических структурах с периодами 800–6000 нм и высотой рельефа 3,5–650 нм возникают резонансы, характерные для фотонно-кристаллических и плазмон-поляритонных 2D-структур в условиях полного внутреннего отражения. Искусственный дефект периодичности существенно влияет на резонанс.

**Ключові слова:** темплат, фотонний кристал, плазмон-поляритонна 2D-структура, модуляційно-поляризаційна спектроскопія, повне внутрішнє відбиття.

*(Отримано 19 вересня 2008 р.)*

## 1. ВСТУП

Фотонні кристали та плазмон-поляритонні структури притягують увагу можливостями організувати резонансну електромагнетну взаємодію між кількома внутрішніми резонансними електронними підсистемами із різною фізико-хімічною природою, які є складовими штучно виготовленого об'єкта. Плазмонні структури є нерадіаційними, але здатні накопичувати енергію і створювати локальні електричні поля надзвичайно великої напруженості. Періодичні діелектричні структури дозволяють формувати просторово організовані радіаційні моди та пригнічувати радіаційні переходи в окремих молекулах або наночастинках. Маніпуляція типом симетрії періодичних структур, граничними умовами для резонуючих хвиль та матеріальними параметрами середовищ дозволяє синтезувати широкий клас ефектів [1, 2]. Найбільш істотним є наступні.

Підсилення випромінювання на десять і більше порядків, що дає можливість спостерігати окремі молекули та наночастинки, а не їх статистичні ансамблі [2]. Довжина хвилі плазмонів, які генеруються оптичним збудженням, за певних умов може відповідати вільним електромагнетним хвилям Рентгенового діапазону і дозволяє виконувати близькопольову візуалізацію із роздільною здатністю порядку нанометрів [2]. Підвищення густини енергії в умовах резонансу в областях із значною напруженістю локального електричного поля суттєво знижує пороги спостереження нелінійних явищ [3, 4]. Створення метаматеріалів із аномальним розповсюдженням електромагнетних полів всупереч звичним законам класичної оптики [5–7].

Реалізація цих проєктів може суттєво вплинути на сучасний стан техніки, просунути оптичні методи дослідження у нанометровий діапазон та створити якісно нові підходи для розвитку інформаційних технологій, медичних приладів та сенсорів. Однією із проблем на шляху до реалізації цих проєктів є створення доступної технології ви-

готовлення періодичних та квазіперіодичних одно-, дво- та тривимірних структур метал-діелектрик, наночастинки-діелектрик, метал-напівпровідник.

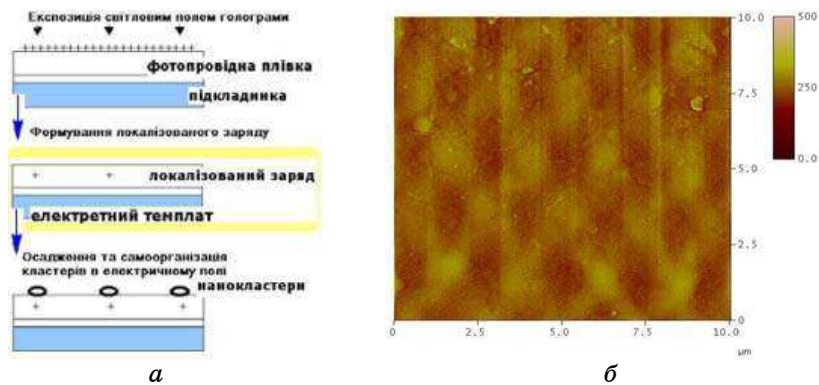
Наноструктуровані поверхневі шари, організовані за допомогою темплатів, є двовимірними періодичними структурами у вигляді острівцевих структур з металів, напівпровідників, нанокластерів різноманітної природи на діелектричній поверхні із періодичним рельєфом. Симетрія та період структур задаються топологією оптичного поля, яким експонують темплат [8]. Двовимірне оптичне поле може ефективно формуватися голографічними методами та переноситися на структуру темплату електрофотографічними методами [9–14] і формувати топологію наноструктур.

Мета даної роботи — формування просторово періодичних структур на основі благородних металів та молекулярних органічних сполук, як речовин в яких проявляються колективні електронні збудження різної природи, та дослідження їх оптичних властивостей.

## 2. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР

Періодичні структури одержували шляхом напорошення шару золота на поверхню електретного темплату методами [8, 11–18] на основі фотопровідного наноконкомпозиту полівінілкарбазолу, CdSe та фуллерену C<sub>60</sub> із показником заломлення 1,5 на довжині хвилі He-Ne лазера. Світлове поле, яким експонують фотопровідник, перетворюється у поверхневий рельєф електрофотографічною методою [9–12]. Сканування поверхні такої плівки дає розподіл інтенсивності експонівного світлового поля (рис. 1).

Резонансні явища досліджували в структурі золотий острівцевий



**Рис. 1.** Схема виготовлення електретного темплату (а); топологія світлового поля, що експонує фотопровідник (б) (сканівна атомово-силова мікроскопія поверхні фотопровідного полімеру).

шар товщиною до 150 нм–полімерний шар товщиною 850 нм із двовимірною структурованою поверхнею у вигляді ґратниці  $500 \text{ нм}^{-1}$ –провідний прозорий шар  $\text{SnO}_2$ –скляне підложжя.

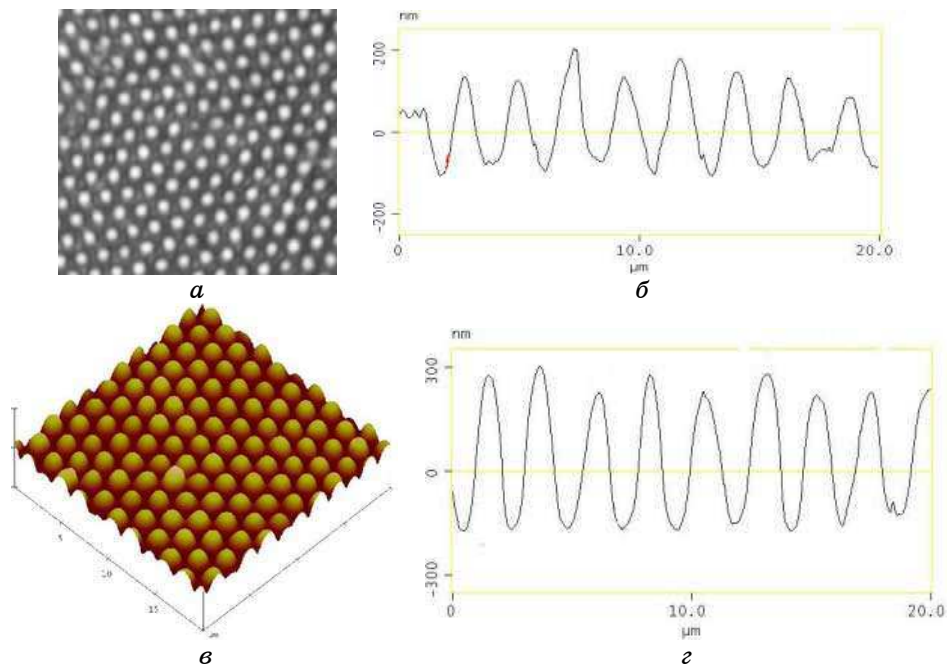
Дослідження зразків проводили за схемою на просвіт на оптичному мікроскопі Біолам при збільшенні 800. Морфометрію поверхні проводили на сканівному атомово-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope IIIa в періодичному контакті кремнієвим зондом із номінальним радіусом заокруглення вістря 10 нм.

Дослідження кутової залежності коефіцієнтів відбиття  $s$  та  $p$  поляризованого світла у конфігурації Кречмана виконували методами модуляційно-поляризаційної спектроскопії. Випромінення He–Ne лазера, пропущене через систему поляризаційних фільтрів та модулятор поляризації, за допомогою циліндричної призми спрямовували на зразок плівки із боку підкладки під певним кутом [19]. Дзеркально відбите випромінювання реєстрували фотоприймачем за допомогою синхронно-фазового детектора на частоті модуляції. Порушення повного внутрішнього відбиття в таких умовах спостереження інтерпретується як резонансне поверхнєве збудження [19].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження морфології поверхні одержаних острівцевих поверхневих структур наведені на рис. 2. Поверхня темплату являє собою двовимірну періодичну структуру із гексагональною ґратницею і вигляді рельєфу висотою біля 200 нм, рис. 2, в. Конденсація золота на полімерну плівку висотою до 150 нм відбувається селективно на гребнях рельєфу темплату. В результаті формується двовимірна гексагональна періодична метал-діелектрична структура рис. 2, а, б, г із складною морфологією.

Прояв хвилевідних та плазмонних резонансів спостерігаються при збудженні в умовах повного внутрішнього відбиття, наприклад за конфігурацією Кречмана. Дослідження спектрально-кутових залежностей порушення повного внутрішнього відбиття у виготовлених темплатною методом періодичних 2D-структурах виявило ряд резонансів і дозволяє оцінити дисперсійні залежності поверхневих збуджень (рис. 3). Результати рис. 3, б можна інтерпретувати як спостереження заборонених зон для розповсюдження електромагнетної хвилі у двовимірній періодичній діелектричній структурі. При зміні кута падіння світла на зразок змінюється проєкція хвильового вектора електромагнетної хвилі на площину плівки. За певних значень кута випромінення не може розповсюджуватися у фотонному кристалі, тому що проєкція хвильового вектора потрапляє у заборонену зону. Зонна структура двовимірного фотонного кристалу з гексагональною симетрією є досить складною для вищих зон навіть у наближенні пустої ґратниці [20]. З огляду на співвідношення період структури/довжина

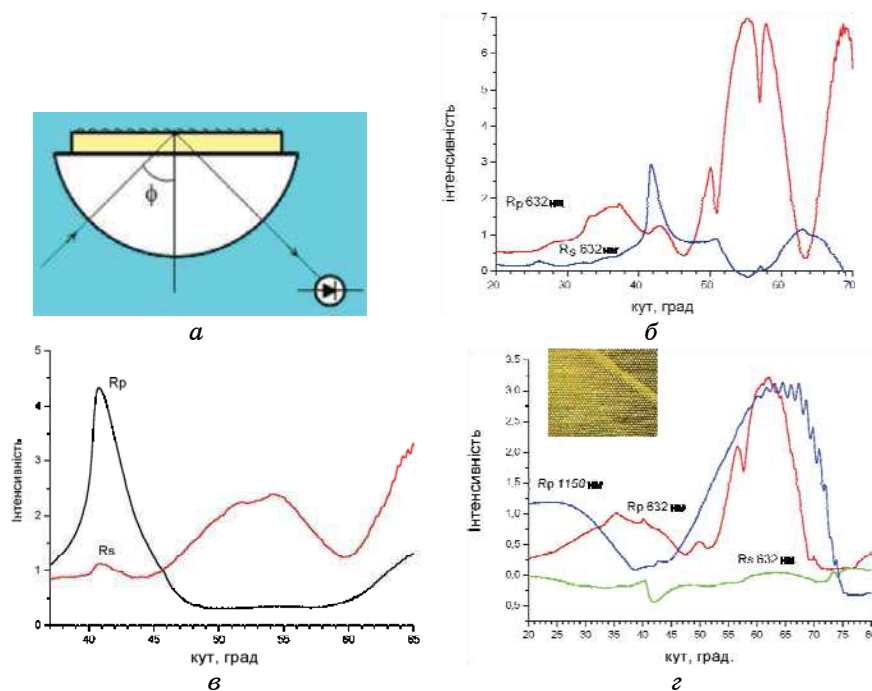


**Рис. 2.** Селективна конденсація золота на поверхні електретного темплату: *a* — двовимірною періодичною структурою золотих островців (оптична мікроскопія на просвіт, період близько 2 мкм); *б* — атомово-силовою морфометрією метал-діелектричної структури; *в* — профілограмою початкової поверхні темплату; *г* — профілограмою поверхні після селективної конденсації золота.

хвилі (1,6) в нашому експерименті можуть існувати численні резонанси, що відповідають розповсюдженню збуджень в різних напрямках.

Інтерпретація резонансів (рис. 3) проводилась на основі співставлення результатів моделювання структур із топологією рис. 2 та оцінок дисперсійних залежностей рис. 3. Такий підхід показав відмінну відповідність для одновимірних метал-діелектричних структур, змодельованих методом матриці розсіяння [21, 22] та для аналогічних об'єктів [23], змодельованих різновидом *S*-методи, і дозволив виявити плазмонно-хвильові моди. Моделювання структур із морфологією рис. 2 методами [22, 23] ускладнюється використанням процедури розділення змінних, оскільки підхід розроблений для планарних структур. Можливо, що перехід до криволінійних координат дозволить аналітично вирішити цю проблему.

Збудження широкого спектру плазмонних і хвильових мод спостерігається на впорядкованих золотих островцевих періодичних структурах (рис. 3, в). Типова ширина плазмонного резонансу на поверхні гладкої плівки золота становить 2–5° при спостереженні на довжині хвилі 632 нм [19]. Наведені на рис. 3, в кутові залежності інтен-



**Рис. 3.** Кутові залежності інтенсивності відбитого світла, виміряні за конфігурацією Кречмана при збудженні випромінюванням He–Ne лазера: *a* — схема міряння; *б* — відбиття для періодичної діелектричної структури (рис. 2); *в* — для метал-діелектричної періодичної острівцевої структури (рис. 2, *з*); *г* — для метал-діелектричної двовимірної структури із штучним дефектом (смуга у правому верхньому куті зображення поверхні).

сивності відбитого світла свідчать про існування численних резонансів, що перекриваються між собою, утворюючи широкую смугу поверхневих збуджень у діапазоні  $47\text{--}65^\circ$ . Пов'язати це можна із полегшенням умов узгодження хвильових векторів електромагнетної хвилі й плазмонів на періодично структурованій поверхні за рахунок Бреґґового відбивання. Для поверхневих складових квазіімпульсу фотона і плазмона виконується закон збереження квазіімпульсу у вигляді:

$$\mathbf{k}_{\text{photon}\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + N\mathbf{q},$$

де  $\mathbf{k}_{\text{photon}\parallel}$  — поверхнева складова квазіімпульсу фотону,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — поверхнева складова квазіімпульсу плазмона,  $\mathbf{q}$  — поверхневий Бреґґів вектор,  $N$  — ціле число [1, 2].

В даному випадку ґратниця має вісь симетрії шостого порядку, що суттєво розширює набір Бреґґових векторів. При зміні кута введення світла відбувається перерозподіл енергії між модами із близькими

хвилевими векторами, але умови резонансу для системи в цілому зберігаються у широкому діапазоні хвилевих векторів, на відміну від резонансу в тонкій гладкій плівці золота [19, 21].

Виготовлений об'єкт являє собою двовимірну плазмон-поляритонну структуру із гексагональною ґратницею. Дефекти подібних структур обмежують розповсюдження резонансних мод для певних хвилевих векторів. За відповідних умов збудження широка полоса резонансів рис. 3, *в* не буде спостерігатися через розсіяння деяких збуджень на дефекті. Для двовимірної поверхневої структури золотих острівців із лінійним дефектом (рис. 3, *з*) спостерігаються дві структуровані смуги збуджень в області кутів  $45\text{--}53^\circ$  та  $67\text{--}78^\circ$  для *p*-поляризованого світла на довжині хвилі 632 нм (рис. 3, *з*), тоді як на бездефектній ділянці область резонансу становить  $47\text{--}65^\circ$  (рис. 3, *в*). Як і у випадку бездефектної структури, резонанс для *s*-поляризованого світла не виявляється. Аналогічний характер збудження тієї ж структури спостерігається для випромінювання 1150 нм.

Дефект у вигляді механічно нанесеної риски шириною 3 періоди ґратниці у правому верхньому куті зображення поверхні на рис. 3, *з* не обмежує розповсюдження хвиль, паралельних до його вісі, тоді як збудження із іншими напрямками розсіюються на такому великому дефекті упорядкованої структури.

Таким чином продемонстровано суттєвий вплив порушення періодичності у вигляді штучного дефекту на резонансне вбирання у виготовлених темплатною методом періодичних метал-діелектричних структурах.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику виготовлення двовимірних періодичних метал-діелектричних структур темплатною методом при експозиції світловим полем голограми із періодом 0,8–6 мкм та висотою рельєфу 3,5–650 нм. Для фотоелектретних темплатів із захопленням на глибокі пастки зарядом, конденсація золота відбувається на гребнях рельєфу. Топологія осаду визначається топологією світлового поля, що експонує темплат.
2. Двовимірні періодичні діелектричні та плазмон-поляритонні структури при збудженні випромінюванням 632 нм в умовах повного внутрішнього відбиття виявляють резонанси, характерні для фотонно-кристалічних та плазмон-поляритонних 2D-структур.
3. Порушення в періодичності метал-діелектричних структур шляхом створення штучних лінійних дефектів суттєво впливає на резонансне поглинання в певних напрямках розповсюдження електромагнетних хвиль. Варіювання топології упорядкування періодичних острівцевих структур дозволяє змінювати анізотропні оптичні властивості темплатів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Є. Ф. Венгер, О. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук, Оптика мікрочастинок і дисперсні системи (Київ: Наукова думка: 1999).
2. В. С. Зуев, *Поверхностные поляритоны и плазмоны: спонтанное излучение атома вблизи тела малого размера* (Препр./РАН. Физический инст. им. П. Н. Лебедева, 2006).
3. A. Zharov et al., *Phys. Rev. Lett.*, **9191**: 037401 (2003).
4. А. Б. Евлюхин, *Взаимодействие полупроводников и систем, содержащих наночастицы, с электромагнитным полем* (Автореферат дис. д-ра ф.-м. н.) (Владимир: 2007).
5. V. G. Veselago, *Sov. Physics Uspekhi*, **10**, No. 4: 509 (1968).
6. J. V. Pendry, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 3966 (2000).
7. A. A. Zharov, N. A. Zharova, R. E. Noskov et al., *New J. Phys.*, **77**, 220: 9 (2005).
8. Д. О. Гринько, Ю. М. Барабаш, Є. Г. Борщагівський та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6**, вип. 1: 97 (2008).
9. Ю. П. Гуцко, *Фазовая рельефография* (Москва: Энергия: 1974).
10. С. Г. Гренишин, *Электрофотографический процесс* (Москва: Наука: 1970).
11. Ю. М. Барабаш, Д. А. Гринько, М. А. Заболотный и др., *Голографический способ исследования и контроля фотоэлектрических свойств фототермопластических материалов на основе полимерных полупроводников* (Авт. св. СССР № 1089549 от 3.01.1984).
12. М. Ю. Баженов, Ю. М. Барабаш, М. А. Заболотный и др., *Способ регистрации оптической информации на пленках полимерных полупроводников* (Авт. св. СССР №1529976 от 15.09.1989).
13. Д. А. Гринько, *Сб. трудов конф. 'Physical and Chemical Principles of Formation and Modification of Micro- and Nanostructures'* (Харків, Україна: 2008), т. 2, с. 287.
14. Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш, Е. Г. Борщаговский и др., *II Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології»* (Київ: 2007), с. 50.
15. Д. О. Гринько, В. В. Курдюков, О. О. Мужичок, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Київ: Наукова думка: 2005), т. 40, с. 195.
16. А. Л. Кукла, Д. А. Гринько, А. С. Павлюченко и др., *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Київ: Наукова думка: 2005), т. 40, с. 127.
17. A. V. Goncharenko, D. A. Grynko, K. P. Grytsenko et al., *J. of Nanosci. and Nanotechnol.*, **5**: 1 (2005).
18. М. И. Ракитин, Д. А. Гринько, М. Ю. Барабаш, *II Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології»* (Київ: 2007), с. 341.
19. Л. И. Бережинский, Л. С. Максименко, И. Е. Матяш и др., *Оптика и спектроскопия*, **105**, № 2: 281 (2008).
20. В. Ю. Первак, А. П. Шпак, Ю. О. Первак, Л. Ю. Куницька, *Фізика фотонних кристалів* (Київ: Академперіодика: 2007).
21. Н. А. Гиппиус, С. Г. Тиходеев и др., *ФТТ*, **47**, № 1: 139 (2005).
22. S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius, and T. Ishihara, *Phys. Rev. B*, **66**: 045102 (2002).
23. М. Л. Дмитрук, О. І. Маєва, С. В. Мамикін, В. І. Мінько, О. В. Коровін, М. В. Соснова, *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**, № 2: 281 (2007).