

На правах рукописи

Кощев Сергей Владимирович

ОПТИМИЗАЦИЯ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДАТЧИКОВ,
ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ

Специальность: 05.27.06 – технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2006

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина)

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук, профессор Мошников В. А.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор Немов С. А.
кандидат технических наук Афанасьев А. В.

Ведущая организация - ОАО РНИИ « Электронстандарт »

Защита состоится “_____” _____ 2006 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул.Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета

Автореферат разослан “_____” _____ 2006 г

Ученый секретарь
диссертационного совета

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Спектры комбинационного рассеяния (КР) дают однозначное представление о структуре связей в веществе, своего рода «отпечаток пальцев» данного вещества. Практическое использование этого метода ограничено крайне низким сечением рассеяния. Эффект усиленного поверхностно гигантского КР (ГКР) [1] приводит к возрастанию интенсивности аналитического отклика на 6-8 порядков, что позволяет обнаруживать и идентифицировать субмолекулярные слои адсорбатов, вплоть до детектирования одиночных молекул [2]. Таким образом, задачи создания и оптимизации ГКР-активных структур, обладающих максимальным усилением, являются ключевыми, и актуальность их неоспорима.

Открытие эффекта ГКР дало импульс новому и бурно развивающемуся в настоящее время направлению – плазмонике. Плазмоника является ответвлением нанооптики, наиболее совместимым с планарной электроникой. Рост количества публикаций, посвященных этой тематике, позволяет говорить о выходе на экспоненциальную зависимость.

Несмотря на потенциальные достоинства датчиков, использующих эффект ГКР, до настоящего времени вопрос создания технологичных, высокопроизводимых по характеристикам чувствительных элементов остается открытым. Для технической реализации эффективных ГКР-датчиков наиболее важными представляются технологические разработки по формированию массивов металлических нанообъектов, объединенных в систему с управляемой вариацией параметров, как отдельных нанообъектов (форма, размер) так и системы в целом (расстояние между нанообъектами, степень упорядочивания, симметрия). Анализ зависимости ГКР-сигнала от параметров таких систем необходим для решения ряда теоретических задач, остающихся в настоящее время дискуссионными.

Другой технологической задачей является оптимизация конструкции ГКР-датчика с привлечением дополнительных эффектов для усиления ГКР-сигнала. Также существует острая необходимость в разработке технологий, обеспечивающих изучение особенностей распределения электромагнитного поля вокруг нанообъектов, объединенных в систему. Существующие методики, основанные на использовании ближнепольной зондовой микроскопии, не являются достаточно корректными из-за искажений, вносимых зондом.

Кроме того, для внедрения в массовое производство необходимы технические разработки по снижению себестоимости изготовления датчиков.

Цель работы заключалась в поиске новых путей оптимизации параметров ГКР-активных структур, разработке альтернативных методик оценки их эффективности, а также изготовлении нового типа чувствительных элементов для портативных химико-биологических датчиков.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выявление взаимосвязи между ГКР-активностью наноструктур из благородных металлов и их оптическими и морфологическими свойствами.
2. Исследование тестовых образцов – островковых пленок золота, изготовленных методом вакуумного испарения с последующей термической обработкой.
3. Оптимизация конструкции датчика для обеспечения интерференционно усиленного ГКР на базе метода интерференционно усиленного комбинационного рассеяния.
4. Оптимизация технологических параметров процесса получения пористых слоев оксида алюминия с заданными характеристиками (толщиной слоя оксида, геометрией и размером пор).
5. Изучение эффекта дипольного электромагнитного взаимодействия между нанообъектами, упорядоченными в массив.
6. Разработка метода картографии распределения электромагнитного поля на поверхности ГКР-активной структуры из наночастиц благородных металлов.
7. Разработка экспериментальной методики коррекции эффекта близости, возникающего при формировании наноструктур методом электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ).
8. Разработка методики и процедуры электронно-лучевого экспонирования на непроводящих подложках.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Предложена методика дополнительного усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния за счет эффекта интерференции в трехслойной структуре «ГКР-активный слой – резонатор – зеркало».
2. Развита методика усиления ГКР-сигнала за счет использования «эффекта решетки», возникающего в упорядоченном массиве нанообъектов.
3. Разработан новый тип технологичных, высокочувствительных ГКР-активных структур на базе наноструктурированных слоев благородных металлов, нанесенных на поверхность пористых слоев оксида алюминия.
4. Предложена и реализована методика картографии электромагнитных полей вокруг металлических наночастиц в условиях резонансного возбуждения локализованных поверхностных плазмонов, базирующаяся на использовании фоточувствительного материала.

Практическая значимость результатов:

1. Проведен анализ зависимости ГКР-эффективности островковых пленок золота от технологических условий их получения.
2. Методами ЭЛЛ и квазиплатного синтеза изготовлены наноструктурированные ГКР-активные структуры.
3. На основе экспериментальных данных построены калибровочные кривые для учета эффекта близости, возникающего при изготовлении наноструктур методом ЭЛЛ.
4. Предложена методика устранения эффекта накопления заряда в процессе

экспонирования при изготовлении наноструктур на непроводящих подложках методом ЭЛЛ.

5. Экспериментально подобраны оптимальные толщины пленок золота (ГКР-активного слоя) и слоев диоксида кремния, играющих роль резонатора в структуре, усиливающей ГКР-сигнал за счет интерференционных эффектов.

6. Оптимизированы условия изготовления пористых слоев оксида алюминия, обладающих требуемыми оптическими и морфологическими свойствами.

7. Реализована картография интенсивности электромагнитных полей в ГКР-активных структурах путем экспонирования фоточувствительного полимера.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенная методика, использующая эффект интерференции, и оптимизация конструкции активного элемента ГКР-датчика в виде трехслойной структуры «ГКР-активный слой - резонатор - зеркало», позволяют повысить уровень ГКР-сигнала в десятки раз.

2. Разработанные методики электронно-лучевой литографии позволяют управляемо изменять параметры системы из нанообъектов (форма, размер, расположение, симметрия) и оптимизировать их для повышения сигнала ГКР.

3. Высокочувствительные и технологичные ГКР-активные структуры удается создавать с помощью метода квазиплатного синтеза.

4. Предложенный метод «полимерной фотографии» при использовании фоточувствительного самопроявляющегося полимера класса азобензенов обеспечивает визуализацию распределения электромагнитного поля в ближней оптической зоне наночастиц благородных металлов.

Апробация работы: основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах, семинарах:

- IV, V и VIII Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 3—6 декабря 2002 г. и 1-5 декабря 2003 г., 10-15 мая 2005 г.
- Научной молодежной школе «Технология и дизайн микросхем», Санкт-Петербург, СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 15-16 ноября 2005г.
- International Conference on Surface Plasmon-Polariton (SPP-2), Graz (Austria), May 21-26, 2005
- XXIV Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ-2005, Черноголовка, 30 мая – 3 июня 2005
- The V-th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Niigata, Japan, November, 15-17, 2005.
- IV Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, ФТИ РАН, 5-7 июля 2004г.

- X Международной конференции «Диэлектрики-2004», Санкт-Петербург, РГПУ им.А.И.Герцена, 23-27 мая 2004 г.
- IV Международной конференции «Электроника и информатика», Москва, МИЭТ, 19-21 ноября 2002 г.
- International Conference « Science for Materials in the Frontier of Centuries : Advantages and Challenges », Kiev (Ukraine), November, 4-8, 2002.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, из них – 7 статей и 6 работ в материалах научно-технических конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, включающего 86 наименований. Основная часть работы изложена на 114 страницах машинописного текста. Работа содержит 59 рисунков и 8 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и дана общая характеристика работы, включая научную новизну и практическую ценность полученных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Кратко изложены физические принципы и представлено аппаратное обеспечение методов спектроскопии комбинационного и гигантского комбинационного рассеяния. Описаны различные типы датчиков, принцип работы которых базируется на эффекте возбуждения делокализованных и локализованных плазмонов. Рассмотрены основные технологии изготовления ГКР-активных структур, кратко описаны методы характеристики их морфологии и оптических свойств.

Вторая глава посвящена ГКР-активным структурам на основе островковых пленок благородных металлов. Главным и серьезным недостатком чувствительных элементов, изготовленных методом вакуумного осаждения, является относительная невоспроизводимость и неоднородность на микро- и наноуровнях: характерные размеры наночастиц лежат в диапазоне от единиц до ста нанометров. Тем не менее, экономичность и простота технологии изготовления подобных ультратонких пленок позволяет использовать их в качестве тестовых объектов при оптимизации более сложных ГКР-активных структур.

Техническая реализация методики вакуумного осаждения тонких слоев осуществлялось на установке вакуумного напыления фирмы Plassys, оснащенной термическим резистивным (для Ag, Al) и электронно-лучевым (для Au, Cr, SiO₂) испарителями, типичное рабочее давление составляло $5 \cdot 10^{-6}$ мбар при напылении пленок металлов и $5 \cdot 10^{-4}$ мбар при напылении слоев SiO₂.

Основными параметрами, определяющими структуру, оптические свойства и ГКР-активность тонких пленок металлов, являются: а) материал подложки; б) условия нанесения (скорость осаждения, уровень вакуума, температура подложки); в) толщина осажденного слоя металла; г) условия его последующей термической обработки.

Характер влияния физико-химических свойств поверхности на структуру островковой пленки иллюстрируется электронными микрофотографиями островковых пленок золота (массовая толщина 5 нм), сформированных методом вакуумного электроннолучевого испарения на поверхности кремния с ориентацией (100), покрытого слоем собственного оксида (рис. 1а), и на поверхности кремния, обработанного водным раствором плавиковой кислоты 10:1 в течение 30 сек (рис. 1б). Крупные неправильной формы частицы образуются на поверхности кремния, в то время как на поверхности стекла и кремния, покрытого слоем собственного оксида, более мелкие островки имеют округлую форму.

Общей закономерностью влияния температуры последующего отжига (200, 260°C) на структуру пленок золота вне зависимости от типа подложки является укрупнение частиц за счет их слияния. При этом также наблюдается изменение их формы (уменьшение соотношения поверхность/объем), что оказывает существенное влияние на спектр экстинкции: максимум на спектре экстинкции при увеличении температуры отжига сужается и смещается в синюю область спектра.

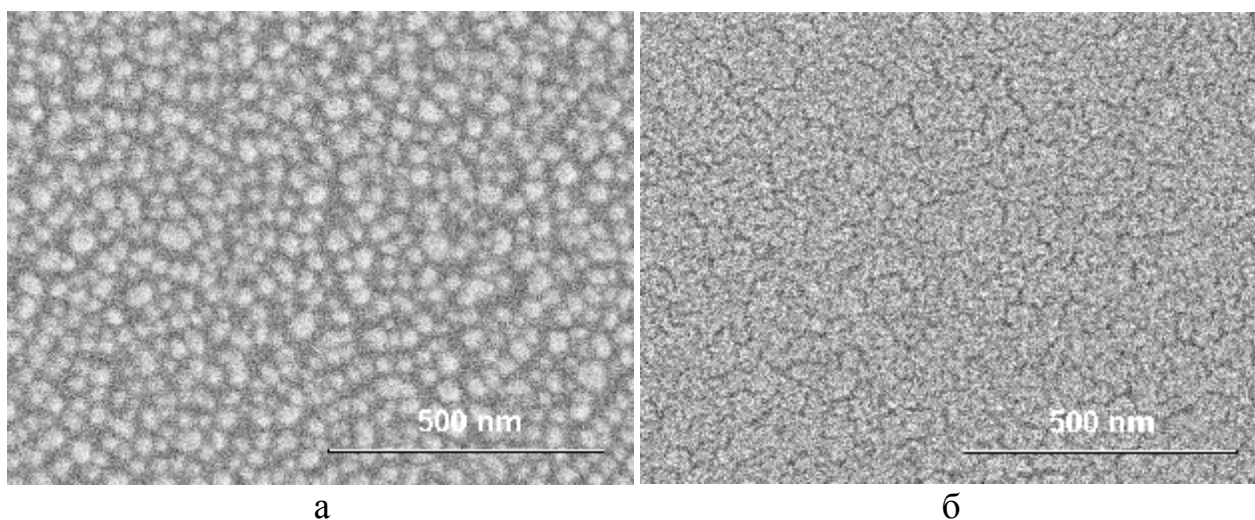


Рис. 1. Электронные микрофотографии островковых пленок золота (массовая толщина 5 нм), сформированных методом вакуумного испарения на поверхности кремния, покрытого слоем собственного оксида (а) и на поверхности кремния (б).

В качестве тестового вещества при исследовании ГКР-активности структур в работе был выбран бипиридилэтилен (*trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene – ВРЕ). Результаты исследования процесса адсорбции молекул ВРЕ на поверхности металлических наночастиц представлены на рис.2.

При варьировании концентрации раствора в диапазоне 10^{-3} – 10^{-6} моль/л абсолютное значение максимально достижимого уровня сигнала практически не изменялось. По результатам данных экспериментов можно заключить, что на поверхности наночастиц формируется неупорядоченный монослой молекул ВРЕ (за 10 сек при концентрации 10^{-3} моль/л и за 15 мин – при концентрации 10^{-6} моль/л).

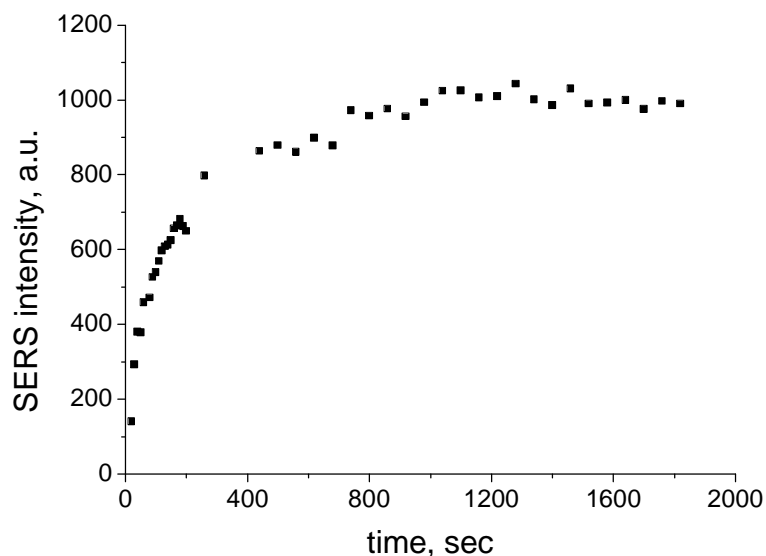


Рис. 2. Временная зависимость интенсивности ГКР сигнала (водный раствор ВРЕ, концентрация 10^{-6} моль/л).

Из результатов анализа относительной интенсивности пиков ГКР-спектра следует, что молекулы бипиридилэтилена адсорбируются на поверхности наночастиц за счет возникновения связи Au-N (ориентация оси молекулы по нормали к поверхности наночастицы).

Результаты исследований, описанных в данной главе, позволяют заключить, что управление эффективностью ГКР-активных подложек возможно только в ограниченном диапазоне за счет вариации технологических параметров формирования островковых пленок.

Третья глава посвящена оптимизации конструкции активных элементов ГКР-датчиков (созданию структур интерференционного усиления ГКР-сигнала). В этом случае дополнительное повышение напряженности электрического поля в ближней оптической зоне наночастиц осуществляется за счет выполнения условия интерференционного усиления возбуждающего излучения в ГКР-активном слое многослойной структуры. За основу взят метод увеличения интенсивности КР, применяемый для анализа тонких полупроводниковых пленок, обладающих высоким коэффициентом поглощения.

Нами создана и исследована трехслойная структура, схематичное представление которой дано на рис. 3. Верхний ГКР-активный слой 1 (островковая – 5 нм или квазисплошная – 15 нм пленка золота) сформирован на по-

верхности слоя диэлектрика 2, прозрачного для возбуждающего излучения и КР (в данном случае – диоксид кремния), нижний слой 3 выполнен из материала с высоким коэффициентом отражения (алюминий). При достижении условия, когда амплитуда излучения, отраженного от трехслойной структуры минимальна, основная часть падающего света поглощается в тонкой золотой пленке.

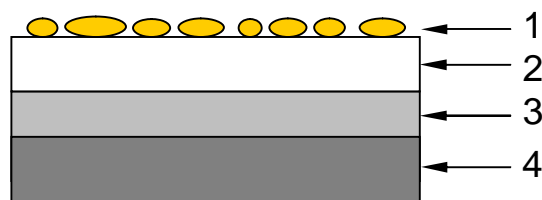


Рис. 3. Трехслойная структура «зеркало – резонатор – ГКР-активный слой»; 1 – Au, 2 - SiO₂; 3 – Al; 4 – стекло (кремний).

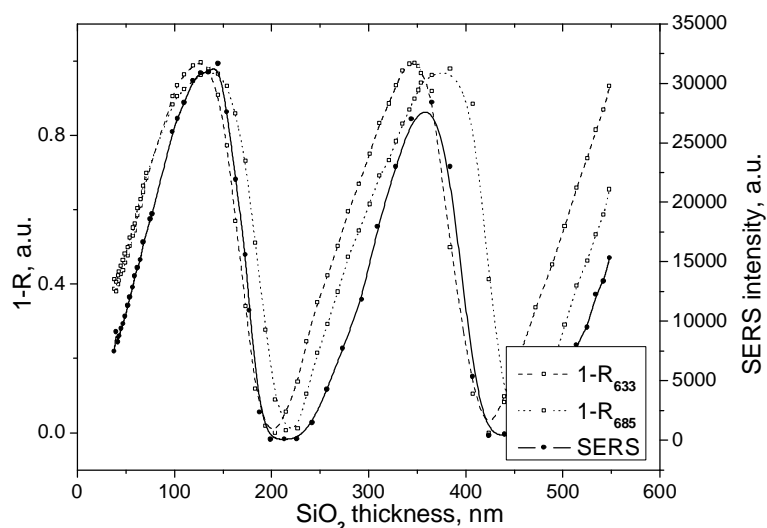


Рис.4. Зависимость интенсивности ГКР-сигнала от толщины слоя диоксида кремния (массовая толщина золота 5 нм).

Сравнительный анализ зависимости коэффициента отражения и интенсивности ГКР-сигнала от толщины слоя оксида кремния позволяет выявить оптимальные параметры резонатора и некоторые закономерности ИУ ГКР (рис.4). Положение максимума интенсивности ГКР-сигнала для островковой пленки золота массовой толщиной 5 нм соответствует положению максимума поглощения на длине волны, лежащей между линией возбуждения и стоксовой линией. Это позволяет сделать предположение, что наряду с интерференционным минимумом отражения имеет место когерентное сложение линии КР.

Максимальное значение ГКР-сигнала при массовой толщине золота 5 нм достигается при толщине диэлектрика, соответствующей 120-125 нм, а

при 15 нм – 150-160 нм. Наблюдаемая разница объясняется различием оптических свойств пленок золота различной массовой толщины. Установлено, что ГКР-сигнал может быть усилен более чем на порядок (т.е. в 11-44 раза в зависимости от морфологии слоя золота) по сравнению с сигналом от аналогичного ГКР-активного слоя, сформированного на поверхности SiO_2 в отсутствие структуры «резонатор-зеркало».

В четвертой главе обобщены результаты по разработке квазиплатной технологии изготовления ГКР-активных структур, основанных на использовании поверхности пористого материала для структуризации ГКР-активного слоя – пленки золота. Предлагаемая технология позволяет создавать эффективные и высоковоспроизводимые по характеристикам структуры.

Пористые пленки оксида алюминия были сформированы электрохимическим методом в водных растворах органических и неорганических кислот различных концентраций. В основе эффекта порообразования лежит равновесие между одновременно протекающими электрохимическими процессами локального нарастания и растворения оксида алюминия. Основными технологическими параметрами процесса формирования пористого слоя служат напряжение анодизации, состав, концентрация и температура электролитического раствора. Наименьшие по диаметру поры (4 нм) могут быть получены анодированием в 10% водном растворе серной кислоты при напряжении 5 В, наиболее крупные поры 200 нм – в 5% растворе фосфорной кислоты. Диаметр пор увеличивается по линейному закону при увеличении напряжения, дополнительное увеличение размера пор достигается за счет химического травления в 3% водном растворе фосфорной кислоты. В рамках данной работы анодирование осуществлялось в потенциостатическом режиме, использовались 3 типа водных растворов кислот (серной, щавелевой и фосфорной), напряжение варьировалось в диапазоне 10-20 В для H_2SO_4 , 20-60 В для $(\text{COOH})_2$ и 40-60 для H_3PO_4 . Время первичной анодизации составляло 60 мин, продолжительность вторичной определялась требуемой толщиной пористого слоя.

Как было установлено по результатам экспериментов, отличительной особенностью пористых слоев, сформированных в растворе H_2SO_4 , является высокая степень упорядоченности и правильность формы пор (рис.5а). Пленки, полученные анодизацией в щавелевой кислоте (рис.5б), сохраняют регулярность, но отличаются большим разбросом по размерам и форме пор. Структуры, получаемые в растворе фосфорной кислоты, практически не обладают дальним порядком (рис.5в). В силу многофакторности и гибкости технологического процесса внимание на данном этапе уделяется не столько детальному изучению влияния изменения морфологии пористого слоя на ГКР-активность структур, сколько оценке принципиальной возможности управления структуризацией пленки золота при нанесении ее на поверхность пористого материала.

Структура ГКР-активного элемента, изготовленного методом квазиплатного синтеза (рис. 6), аналогична трехслойной структуре, о которой шла речь в главе 3. Функции резонатора и зеркала выполняют, соответственно, оксид алюминия и алюминий, роль ГКР-активного слоя играет пленка золота, структурированная поверхностью пористого слоя оксида алюминия. Таким образом, в данном случае одновременно используются два эффекта: контролируемая структуризация слоя золота и усиление сигнала за счет явления интерференции.

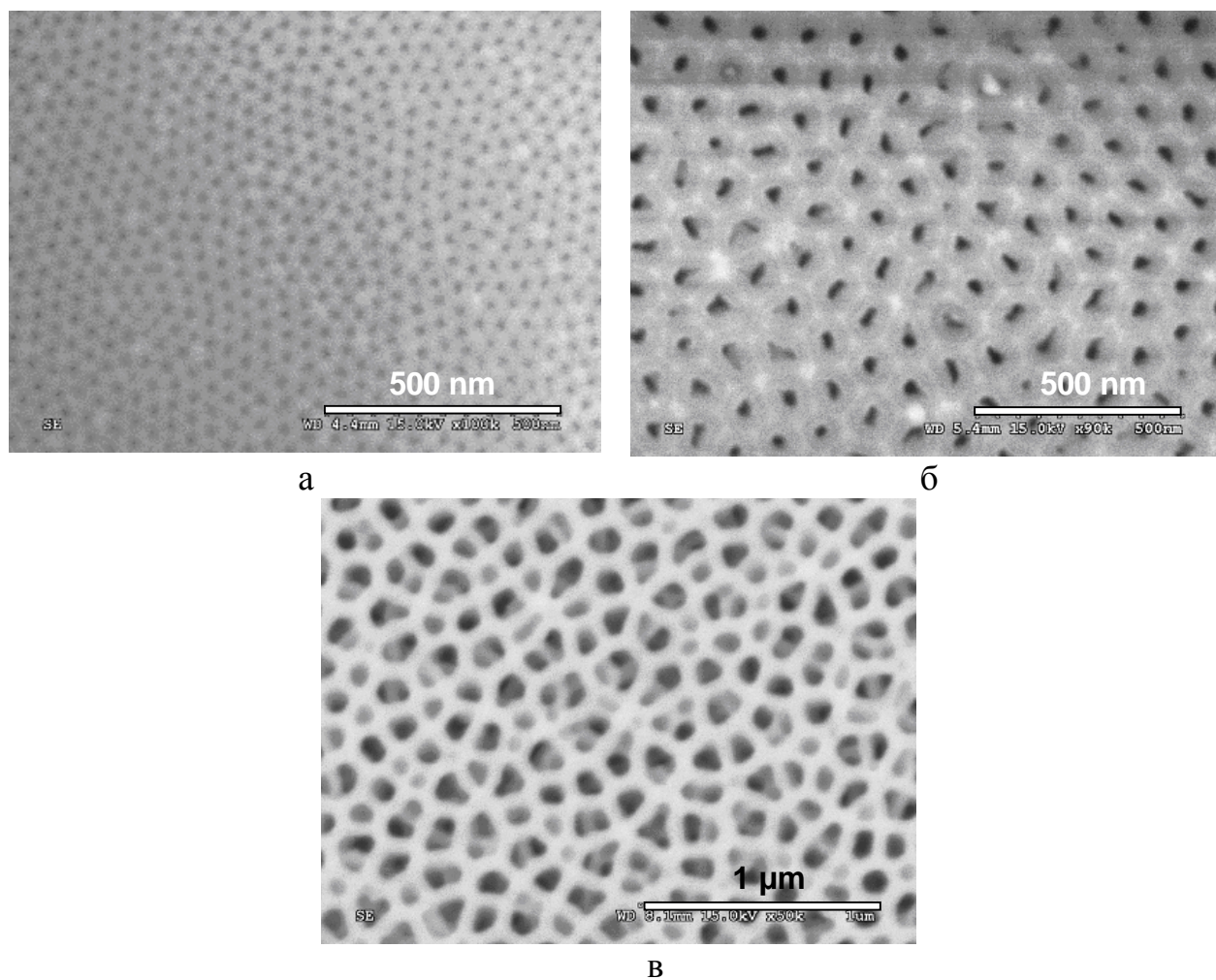


Рис.5. Электронно-микроскопические изображения нанопористых слоев оксида алюминия, полученных при следующих условиях (концентрация и состав электролита, напряжение анодизации, температура): а – 10% H_2SO_4 , $U_a=20\text{В}$, $T=0^\circ\text{C}$; б – 0.3М $(\text{COOH})_2$, $U_a=45\text{В}$, $T=20^\circ\text{C}$; в – 3% H_3PO_4 , $U_a=45\text{В}$, $T=20^\circ\text{C}$.

При оптимальном подборе толщины и морфологии пористого слоя, а также толщины пленки золота (протестированы слои толщиной от 5 до 25 нм) ГКР-сигнал может быть усилен в десятки раз по сравнению с сигналом от аналогичных ГКР-активных слоев, сформированных на поверхности SiO_2 . Преимуществами предлагаемой технологии изготовления структур являются:

1) простота, технологичность и низкая себестоимость, 2) широкий диапазон управления параметрами структур; 3) возможность создания самоупорядоченных структур с высокой однородностью на макро- и микроуровнях; 4) совместимость с планарной полупроводниковой технологией при условии нанесения слоя алюминия на кремниевую пластину.

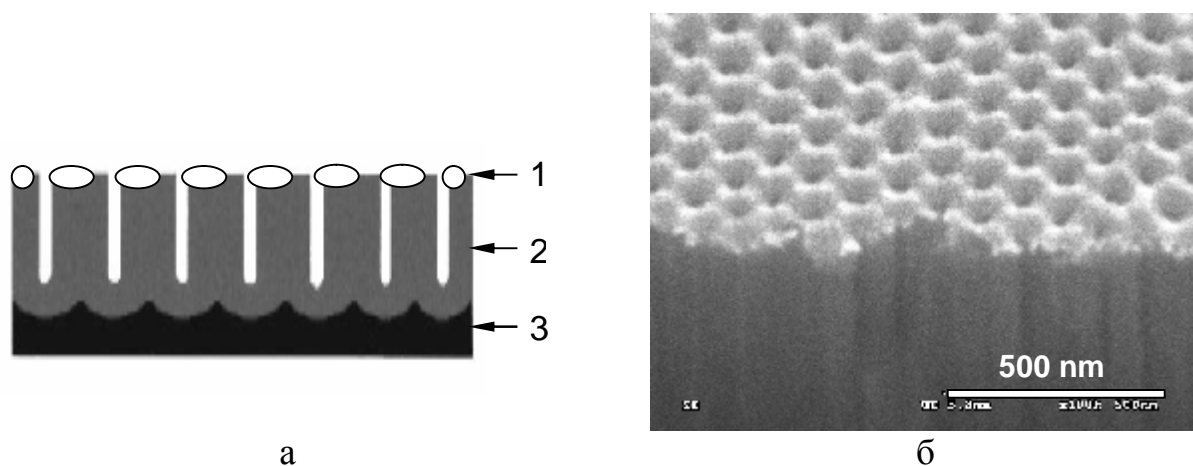


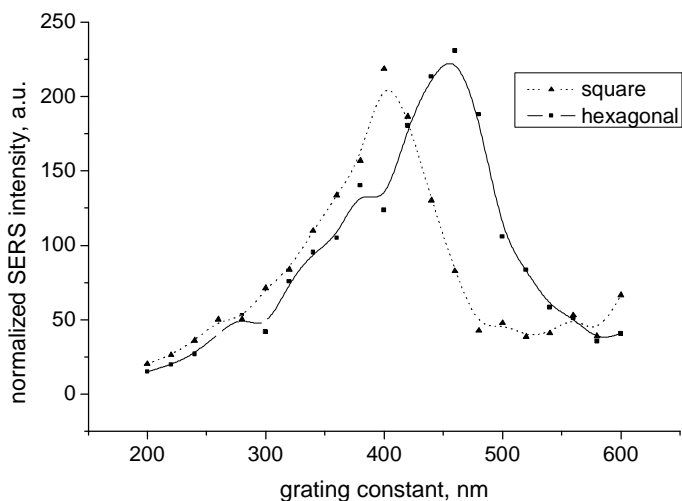
Рис.6. Структура ГКР-активного элемента на основе слоев пористого оксида алюминия: а - схематичное представление трехслойной структуры, где 1 - Au, 2 - Al_2O_3 , 3 - Al; б - электронно-микроскопическое изображение нанопористого слоя оксида алюминия, покрытого слоем золота.

В пятой главе рассмотрены особенности формирования наносистем из наночастиц благородных металлов методом ЭЛЛ, а также проведен анализ влияния параметров наносистем (форма, размеры отдельных частиц, расстояния между отдельными частицами, симметрия системы) на сигнал ГКР. Несмотря на энерго- и времязатратность, ЭЛЛ обладает необходимой гибкостью и позволяет изготавливать высоковоспроизводимые по геометрическим параметрам наносистемы. Это необходимо для развития модельных представлений, описывающих эффект ГКР, так как ЭЛЛ дает возможность независимо варьировать и контролировать с высокой степенью точности форму, размер и взаимное расположение нанообъектов.

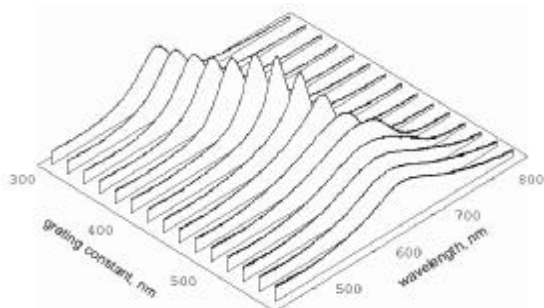
Предложенная методика работы с диэлектрическими подложками, заключается во введении в базовый технологический процесс ЭЛЛ дополнительного этапа - нанесения тонкой (10 нм) пленки алюминия на слой резиста, что позволяет избежать эффекта накопления заряда в области взаимодействия электронного пучка с резистом. Из металлов, обладающих высокой удельной проводимостью (таких как Ag, Cu, Au, Al) был выбран алюминий, как материал, имеющий высокую коррозионную стойкость, низкий атомный номер и отличающийся технологичностью процесса химического травления.

Особое внимание в главе уделяется описанию эффектов, возникающих при дальнепольном взаимодействии между наночастицами. В работе детально исследованы двумерные массивы наночастиц – наноцилиндров. Установ-

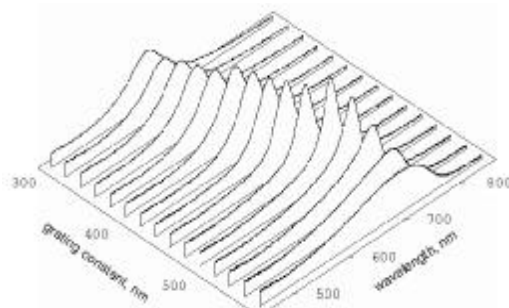
лены оптимальные параметры для повышения ГКР-активности структур. Для упорядоченных массивов наночастиц определяющими являются значение периода трансляции решетки a и ее тип (рис. 7).



а



б



в

Рис. 7. Зависимость интенсивности ГКР-сигнала (линия 1200 см^{-1}) от значения периода решетки (а); соответствующие спектры экстинкции квадратной (б) и гексагональной (в) решеток при вариации a в диапазоне 300-600 нм (данные нормированы по плотности частиц).

При размерах частиц 120 нм (диаметр), 50 нм (высота) и эффективном показателе преломления среды $n=1.25$, оптимальные значения a для гексагональной решетки – 460 нм, а для квадратной решетки – 400 нм. Усиление ГКР-сигнала обуславливается синфазным сложением полей при возникновении стоячей волны в плоскости массива наночастиц. При расстояниях между частицами меньше $a_{\text{кр}}$ электромагнитное поле структуры имеет эванесцентный характер, при расстояниях больших $a_{\text{кр}}$ возникает дифракция на решетке под углами, зависящими от периода решетки. При $a = a_{\text{кр}}$ дифракция происходит в плоскости подложки, что обеспечивает максимально эффективное дипольное взаимодействие между наночастицами, ведущее к увеличению ГКР-сигнала.

Кроме того, в данной главе также рассмотрены перспективы применения разработанных РЭМ методик для решения научно-технических задач по анализу иных сенсорных структур (химических газовых датчиков адсорбционного и фоторезистивного типа). Приводятся результаты исследования сенсоров на основе пленок диоксида олова и поликристаллических слоев селенида свинца с диэлектрическими покрытиями.

Шестая глава посвящена разработке нового метода картографии электромагнитного поля в наносистеме вокруг наночастиц благородных металлов в условиях возбуждения локализованных поверхностных плазмонов (ЛПП). Преимуществом предлагаемого метода "полимерной фотографии" является отсутствие зонда, используемого в методе ближнепольной микроскопии и вносящего искажения в характер распределения поля. В качестве фоточувствительного вещества был выбран полимер класса азобензенов, обладающих свойством так называемой «самопроявляемости» - способности молекул мигрировать под действием излучения, попадающего в полосу поглощения молекулы, то есть создавать топографический рельеф, коррелирующий с интенсивностью и поляризацией света.

При освещении линейно поляризованным светом с длиной волны, соответствующей полосе поглощения полимера, азомолекулы, имеющие ненулевую компоненту дипольного момента вдоль направления поляризации падающего света, претерпевают циклическую изомеризацию (*trans* – *cis* – *trans* состояния). Обладая достаточной энергией для изменения пространственной ориентации, молекулы стремятся выстроиться таким образом, чтобы уменьшить вероятность поглощения фотона. В результате многочисленных циклов «фотовозбуждение – фотоизомеризация – релаксация», молекулы стабилизируются в новом энергетически более выгодном направлении: вектора их дипольных моментов в конечном счете ориентируются перпендикулярно вектору поляризации и молекулы становятся инертны к падающему излучению. Одновременно с процессом вращения происходит также перемещение молекул вдоль своих осей, при этом направление миграции определяется градиентом интенсивности света: массоперенос осуществляется из областей с высоким уровнем освещенности в области с низким уровнем освещенности.

Для приготовления оптически однородных, гладких слоев полимер полиметилметакрилат с привитой к основной цепочке азомолекулой DR1 (краситель dispersed red 1) растворялся в метилизобутилкетоне (концентрация раствора 20 г/л) и наносился на подложки методом центрифугирования. Качество полученных пленок проверялось методами оптической спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (типичное значение шероховатости поверхности вне структуры не превышает 0.2 нм).

В данной серии экспериментов были изготовлены идентичные массивы золотых и серебряных наноцилиндров (диаметр 50 нм; высота 50 нм), упорядоченных в квадратные решетки с периодами 670 и 3000 нм, а также квазиупорядоченные массивы. Минимальное расстояние между точками превы-

шает диаметр точек более чем в 10 раз, что позволяет исключить возможность их ближнепольного взаимодействия.

АСМ-изображения топографии участков поверхности (2×2 мкм) образцов после экспозиции представлены на рис. 8 (а – серебряные наночастицы, б – золотые). Для наибольшей эффективности методики желательно совпадение частот плазмонного резонанса наночастиц, лазерного излучения, используемого для экспонирования и полосы поглощения фоточувствительного материала. На поверхности образца с золотыми наночастицами заметных топографических изменений не наблюдается, что объясняется тем, что резонансная частота ЛПП золотых наночастиц лежит в красной области спектра и, следовательно, этот механизм усиления электромагнитного поля не может быть задействован в данных экспериментальных условиях.

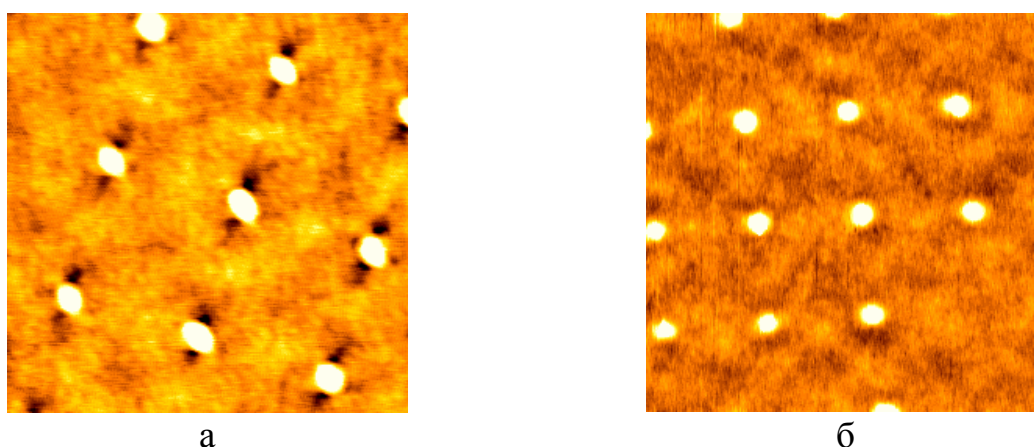


Рис. 8. АСМ-изображения топографии участков поверхности (2×2 мкм) образцов после экспозиции; а – серебряные наночастицы, б – золотые наночастицы.

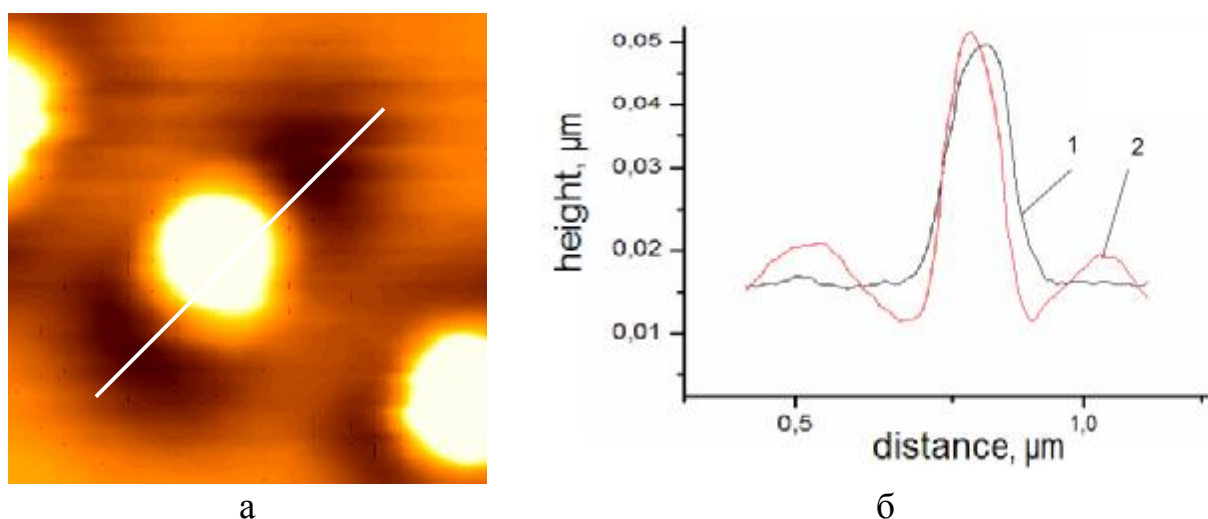


Рис. 9. Результат ближнепольной экспозиции фоточувствительного полимера; а - фрагмент АСМ-изображения топографии поверхности образца с серебряной наночастицей; б – соответствующий профиль вдоль направления поляризации падающего света до (1) и после (2) экспозиции.

Общей особенностью всех топографических изображений серебряных наноструктур является наличие двух симметричных углублений, расположенных по краям частиц и ориентированных вдоль направления поляризации падающего света (рис.9).

Полученный топографический контраст объясняется дипольным характером распределения ближнего электромагнитного поля наночастицы в условиях-возбуждения ЛПП на поверхности наночастиц.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Предложена методика интерференционно-усиленного ГКР. Проведена оптимизация конструкции активного элемента датчика, базирующаяся на создании трехслойной структуры: «зеркало – резонатор – ГКР-активный слой» .
2. Выявлена зависимость интенсивности ГКР-сигнала от толщины резонатора и массовой толщины ГКР-активного слоя. Установлено, что при оптимальном подборе толщин слоев (золота и диоксида кремния) усиление ГКР-сигнала в трехслойной структуре может достигать 11 раз при массовой толщине золота 5 нм и 44 раза при массовой толщине золота 15 нм по сравнению с аналогичной по морфологическим параметрам пленкой, нанесенной на поверхность SiO_2 .
3. Разработана методика и оптимизированы технологические режимы формирования ГКР-активной структуры методом квазиплатного синтеза, в которой роль зеркала играет поверхность алюминия, резонатора – слой пористого оксида алюминия, а функции ГКР-активного слоя выполняет пленка золота, наноструктурированного на поверхности пористого диэлектрического слоя.
4. Установлены и экспериментально изучены зависимости оптических свойств и ГКР-активности структур, представляющих собой упорядоченные массивы наночастиц, от параметров системы в целом (расстояния между нанобъектами и типом решетки).
5. Предложен принцип и впервые реализована методика картографии распределения электромагнитного поля на поверхности ГКР-активных структур в ближней оптической зоне наночастиц. Использование фоточувствительного самопроявляющегося полимера класса азобенzenов обеспечивает визуализацию картины поля не только качественно, но и на количественном уровне.
6. В результате проведенных исследований созданы несколько типов ГКР-активных структур и для каждой из них экспериментально подобраны параметры, обеспечивающие максимальный коэффициент усиления ГКР-сигнала.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fleischmann, M. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode [Text] / M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan // Chem. Phys. – 1974. -V. 26. – P.163-166.
2. Yonzon, C.R. Towards advanced chemical and biological nanosensors [Text] / C.R. Yonzon, D.A. Stuart., X. Zhang, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne // Talanta, Nanoscience and Nanotechnology. – 2005. -V.67. -№ 3. - P.438-448.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кощев, С. В. Картография электромагнитных полей вокруг наночастиц, изготовленных методом электронно-лучевой литографии, использующихся в качестве активных элементов сенсоров на эффекте гигантского комбинационного рассеяния [Текст] / С. В. Кощев // Технология и дизайн микросхем : сб. научн. тр. – 2005. - Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ» - С.81-89.
2. Кощев, С. В. Использование электрохимических методов при изготовлении активных элементов сенсорных структур [Текст] / С. В. Кощев, Ю. М. Канагеева, А. И. Максимов, В. А. Мошников, А. И. Румянцева // Технология и дизайн микросхем : сб. научн. тр. – 2005. - Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ» – С.73-80.
3. Hubert, C. Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures (Ближнепольная фотохимическая визуализация наноструктур благородных металлов) [Text] / C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S.-H. Chang, S. K. Gray, G. P. Wiederrecht, G. C. Schatz // Nano Letters. – 2005. - №5. - P.615-619.
4. Гамарц, А.Е. Деградация фоторезисторов на основе поликристаллических слоев селенида свинца с диэлектрическими прослойками [Текст] / А. Е. Гамарц, С. В. Кощев, В. А. Мошников // Перспективные материалы. – 2005. - Вып.3. - С.91-94.
5. Bouhelier, A. Electromagnetic Interactions in Plasmonic Nanoparticle Arrays (Электромагнитные взаимодействия в массивах плазмонных наночастиц) [Text] / A. Bouhelier, R. Bachelot, J. S. Im, G. Wiederrecht, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer // J. Phys. Chem. B. – 2005. –V.109. - №8. – P.3195-3198.
6. Максимов, А. И. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель технологии [Текст] / А. И. Максимов, В. А. Мошников, С. В. Кощев, Б. Н. Селезнев, А. Е. Сенькин // Вестник Новгородского Государственного Университета. сер. Техн. науки. – 2003. – Вып.23. - С.10-13.

7. Grand, J. Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy (Оптимизация ГКР-активных подложек для ближнепольной спектроскопии комбинационного рассеяния) [Text] / J. Grand, S. Kostcheev, J.-L. Bijeon, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, A. Romyantseva, G. Léronnel, P. Royer // *Synthetic Metals*. – 2003. - № 139. - P.621–624.