

Задача создания микроструктур является важной прикладной задачей. Важность этой задачи обусловлена необходимостью преодоления масштабного барьера и перехода от электроники к фотонике, что позволит уменьшить размер и увеличить скорость логических устройств. Наиболее перспективными материалами для создания функциональных микроструктур, необходимых для фотоники, являются благородные металлы. Стоит заметить, что взаимодействие электромагнитного излучения с определенной длиной волны λ , с наночастицей размером $a \ll \lambda$ из такого металла позволяет добиться сильных концентраций ЭМ поля в ближней зоне. Этот эффект уже широко применяется в исследовательских целях: SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), биосенсоры, улучшение характеристик фотовольтаиков [1]. Но, для структур с характерным периодом $d \sim a$ наблюдается аномальная интерференция рассеянных волн, обусловленная связанными плазмонными модами. Этот эффект проявляется в сильной концентрации ЭМ поля между частицами. Такие структуры позволяют существенно улучшить чувствительность методов спектроскопии, а также послужить основой для функциональных преобразователей ЭМ полей оптической частоты. Несмотря на все преимущества такого подхода, он очень сложен в реализации из-за сильной чувствительности к расстоянию между частицами связанных плазмонных мод. Группой Маера было показано, что возбуждение таких мод сильно падает с увеличением пространственного периода $(\omega_{bound} - \omega_{particle}) \propto d^{-3}$, ослабляя эффекты, связанные со связанной плазмонной модой [2]. Этот факт и ставит задачу развития методов литографии с высокой разрешающей способностью.

Наилучшую разрешающую способность для планарных структур демонстрируют методы электронно-лучевой литографии. Однако, данные методы имеют низкую аксиальную разрешающую способность, из-за чего они не годятся для создания пространственных структур (например, фотонных кристаллов). Более того, данный метод требует высокого и сверхвысокого вакуума, достижение которого достаточно непростая задача. Эти недостатки подталкивают исследователей к поиску альтернативных методов создания таких структур. Одним из перспективных методов, является метод фотолитографии на принципах Гашения Вынужденным Излучением (STimulated Emission Depletion сокр. STED).

Данный метод основан на существовании специфичных фотоинициаторов. Эта специфичность заключается: во-первых, в том, что уровни возбужденного состояния расщеплены, во-вторых, в том, что времена жизни электронов в возбужденном состоянии существенно больше времен релаксации внутри уровня. В результате, для такого фотоинициатора, можно подобрать два источника излучения на разных частотах: один — увеличивающий число возбужденных электронов фотоинициатора (возбуждающий источник излучения), а второй — уменьшающий (гасящий источник излучения). Таким образом, если использовать излучение, распространяющееся в гауссовой моде, как излучение возбуждающего источника и излучение - в лаггер-гауссовой моде, как излучение гасящего источника, то, при хорошем совмещении пучков, зона возбуждения фотоинициатора ограничена только шириной провала интенсивности луча гасящего источника.

Метод STED уже зарекомендовал себя во флуоресцентной микроскопии, позволив значительно обойти дифракционный предел (нельзя не отметить, что создатель этого метода S. Hell стал лауреатом Нобелевской премии в 2014г). Наилучшее достигнутое разрешение составляет 2,4 нм при возбуждения люминесценции на длине волны 532 нм [3]. Практика показала, что этот метод успешен и в фотолитографии. Улучшение разрешающей способности с помощью STED было показано во многих работах на примере реакции фотополимеризации. Одним из таких примеров является полимерная решетка с периодом

меньше 175 нм [4], полученная с помощью излучения фемтосекундного лазера с длиной волны 780 нм.

Естественным образом возникает идея об использовании STED в реакциях фотовосстановления металла для получения серебряных частиц и структур. Однако, при реализации этой идеи возникает особенность, связанная со сложной кинетикой таких процессов, из-за конкурирующих химических и физических процессов. Например, влияние нанокристаллов серебра на ход реакции. Но несмотря на сложную кинетику процесса, в нашей лаборатории удалось реализовать данную идею. Несомненно, из-за отмеченных выше причин возникает ряд примечательных черт в полученных частицах: во-первых, получаемые частицы являются сложным гибридным кластером из нанокристаллов серебра, полимера и фотоинициатора, во-вторых, получение дефекта в структуре, связанного с тем, что элементы (кластеры) имеют дальний порядок, но не являются полностью идентичными.

Исследование оптических свойств структур с перечисленными выше особенностями, уже само по себе представляет интересную научную задачу. В рамках этой задачи на более простом объекте мною был реализован эксперимент по измерению спектра экстинкции серебряных нанопризм в фотографической желатине из микроскопической области и проведена аппроксимация по спектрам индивидуальных частиц, полученных экспериментально другими группами. Результаты приведены на рисунке 1.

Из такого простого эксперимента уже можно сделать следующий вывод о спектре экстинкции кластера, полученного методом STED:

- 1) Будет наблюдаться сложная резонансная картина, определяемая составом кластера
- 2) Влияние нарушения дальнего порядка в структурах будет сильно уменьшаться с ростом количества серебряных частиц в элементах структуры
- 3) Нагревания полимера обуславливает существование пороговой мощности излучения, при которой объекты полученные методом STED фотолитографии еще могут взаимодействовать.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00205).

Литература:

- [1] Polman A. Plasmonics applied //Science. – 2008. – Т. 322. – №. 5903. – С. 868-869.
- [2]Maier S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. – Springer Science & Business Media, 2007.
- [3] Wildanger D. et al. Solid Immersion Facilitates Fluorescence Microscopy with Nanometer Resolution and Sub-Ångström Emitter Localization //Advanced Materials. – 2012. – Т. 24. – №. 44. – С. OP309-OP313.
- [4] Fischer J., Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited] //Optical Materials Express. – 2011. – Т. 1. – №. 4. – С. 614-624.

Рис.1. Оптическая плотность серебряных нанопризм. Оранжевая линия - миллиметровая область. Синяя - область 100 микрон. Голубая - резонансный пик треугольников. Зеленая и красная - квадраты 60-70 нм и отношением длины к ширине порядка 2,5 — 2,7.