

# Формирование наноструктур на поверхности и в объеме твердых тел с помощью лазерного излучения

Н.М.Битюрин

*Рассмотрены вопросы формирования наноструктур на поверхности твердых тел с помощью методов нанооптики, прежде всего метода наносферной литографии. Исследованы пороговые процессы, которые можно использовать для лазерного создания структур на поверхности твердых тел, при этом основное внимание уделяется лазерному свеллингу (разбуханию) материалов. Принципиальные вопросы пространственного разрешения при лазерном трехмерном наноструктурировании рассмотрены для случая лазерной нанополимеризации и трехмерной оптической записи информации. На примере создания фотоиндуцированных нанокмозитов обсуждается возможность формирования нанообъектов в объеме твердых тел за счет возникновения неустойчивости структуры материала при его облучении.*

**Ключевые слова:** лазерное наноструктурирование, нанолитография, абляция, свеллинг, нанополимеризация, нанокмозиты.

## 1. Введение

Наноструктурирование материалов приводит к существенному изменению их физических и химических свойств, что служит основой многочисленных современных нанотехнологий. Лазерное излучение, благодаря развитию и совершенствованию лазерных систем, является одним из наиболее технологичных инструментов для модификации материалов. Однако при создании наноструктур с помощью наиболее доступных лазеров оптического и ближнего УФ диапазонов возникает проблема преодоления дифракционного предела при фокусировке лазерного излучения. Для формирования наноструктур лазерными импульсами применяется острая локализация поля лазерного излучения, в том числе и с помощью ближнепольной оптики. Для этого существуют различные методы [1], включающие в себя усиление поля под иглой атомно-силового микроскопа [2], использование зонда ближнепольного оптического микроскопа, различных ближнепольных масок, интерференционной литографии и др. [3]. Одно из перспективных направлений – так называемая микро- и наносферная литография [3–6], т.е. получение субмикронных и нанометровых структур при локализации поля лазерного излучения прозрачными микро- и наночастицами, предварительно помещенными на поверхность материала (рис. 1).

Этот метод не требует применения дорогостоящего оборудования. Массив шариков формируется либо в результате процесса самоорганизации [3], либо за счет манипулирования шариками с помощью оптических ловушек, в том числе формируемых с использованием беселевых пучков [7].

Обычно считается, что массив диэлектрических шариков так фокусирует падающее лазерное излучение, как

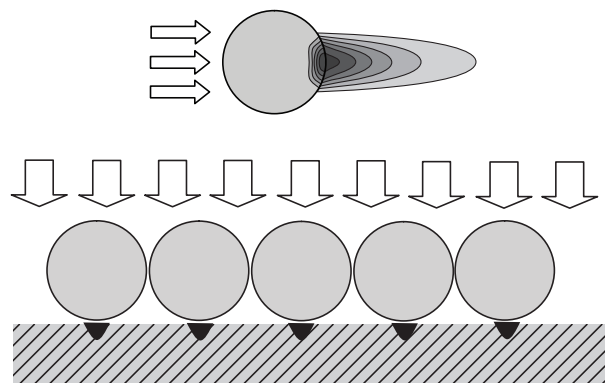


Рис.1. Схема, поясняющая принцип действия наносферной литографии.

будто каждый шарик действует отдельно. Однако в работе [8] было показано, что при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на плотноупакованный слой микрошариков, покрытых с тыльной стороны слоем золота, в нем возникают отверстия не круглой, а гексагональной формы (рис.2), что свидетельствует о существенном влиянии эффектов перераспределения падающего лазерного

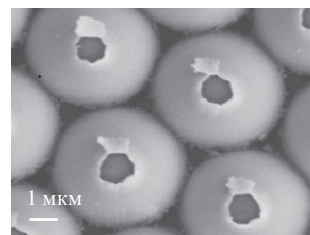


Рис.2. Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение апертур, созданных при облучении фемтосекундным лазерным излучением ( $\lambda = 800$  нм) монослоя микрошариков (радиус  $r_{sp} = 3.4$  мкм, показатель преломления  $n = 1.37$ ) с напылением золотом. Рисунок взят из работы [8].

Н.М.Битюрин. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: bit@appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 19 августа 2010 г.

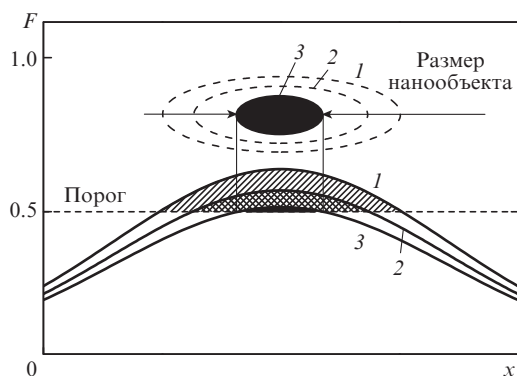


Рис.3. Схематическое изображение лазерной модификации материалов с пороговым откликом. Кривые 1–3 показывают распределение поглощенной энергии  $F$ . Рисунок взят из работы [13].

излучения внутри системы шариков. Из рис.2 видно, что полученные апертуры имеют симметрию шестого порядка. Такие интерференционные эффекты в лазерной наносферной литографии могут быть очень важны и могут приводить к неожиданным явлениям, которые надо изучать и использовать [9]. В настоящее время, кроме работы [5], имеется только одна работа на эту тему [10], т.е. данные эффекты еще всерьез не изучены.

Наряду с локализацией оптического поля для наноструктурирования используется сильно нелинейный отклик материала на действие лазерного излучения. Вместе с нелинейным поглощением для модификации поверхности и формирования наноструктур можно использовать нелинейные эффекты с обратной связью, например светотермохимическую неустойчивость [11, 12], а также пороговые эффекты, такие как лазерная абляция, плавление, свеллинг и полимеризация.

Из рис.3 видно, что, уменьшая поглощенную при лазерном воздействии энергию, вблизи порога процесса модификации можно ожидать получения сколь угодно малого размера модифицируемой области даже при воздействии лазерного пучка со сравнительно большим радиусом пучка. При этом, однако, на размер получающихся наноструктур влияет также нелокальный отклик вещества на лазерное воздействие.

Другим способом создания наноструктурированных материалов является такое лазерное воздействие, при котором даже в случае однородного облучения твердого тела в нем развиваются неустойчивости, приводящие к образованию нанокластеров или нанонеоднородностей в исходно однородном материале. Обычно появление неоднородностей вызывает существенное изменение оптических свойств таких материалов, что может представлять значительный практический интерес. При этом особое значение приобретает синтез материалов, способных наноструктурироваться таким образом при воздействии лазерного излучения.

В разд.2 данной статьи рассматриваются процессы лазерной модификации поверхности, такие как абляция и свеллинг. Основное внимание уделяется лазерному свеллингу как наименее изученному и, тем не менее, очень перспективному эффекту, используемому для наноструктурирования поверхности, прежде всего, полимерных и стеклообразных материалов. Раздел 3 посвящен объемному структурированию с помощью сильно сфокусированных лазерных пучков. Здесь рассматривается лазерная полимеризация, которая в настоящее время является

одним из наиболее реальных способов получения трехмерных наноструктур. В разд.4 обсуждаются вопросы формирования нанобъектов в исходно однородных твердых телах при лазерном облучении. При этом излучение не обязательно должно быть сфокусированным: при облучении вещества в нем развиваются неустойчивости, которые и приводят к образованию таких нанонеоднородностей. Основное внимание уделяется фотоиндуцированным металлоорганическим наноккомпозитам.

## 2. Лазерная модификация поверхности. Свеллинг

Один из способов обработки поверхности полимеров, лазерная абляция, т.е. послойное удаление вещества лазерными импульсами, широко изучается последние 25 лет. Основные тенденции развития этой технологии отражены в обзоре [12]. В частности, была создана модель лазерной абляции сильно поглощающих полимеров при воздействии наносекундными и фемтосекундными лазерными импульсами [14]. Однако следует отметить, что в настоящее время не существует адекватной модели абляции слабо поглощающих полимеров, в том числе не до конца изучена специфика их абляции фемтосекундными лазерными импульсами. Последнее обстоятельство имеет большое значение для корректного определения предельных возможностей при наноструктурировании с помощью лазерной абляции. В литературе имеются первые экспериментальные результаты по наноструктурированию полимерных поверхностей при лазерной абляции фемтосекундными лазерными импульсами с использованием диэлектрических микрошариков, однако представляется необходимым дальнейшее исследование.

Формирование выпуклых структур на поверхности без удаления вещества достигается за счет эффекта лазерного свеллинга. При воздействии лазерного излучения на полимерные и полимероподобные материалы в допороговых по отношению к абляции режимах вместо абляционного кратера на поверхности наблюдается выпуклость (рис.4).

Данный эффект может быть связан как с увеличением объема облученного вещества, так и с перераспределением вещества по поверхности за счет гидродинамических эффектов. Хотя терминология в этой области еще окончательно не установилась, в первом случае говорят о лазерном свеллинге вещества, тогда как в общем случае возникновение выпуклости на исходно ровной поверхности под действием лазерного излучения часто называют бампингом. При создании нанобъектов свеллинг предпочтительнее, т.к. в этом случае отклик вещества на действие излучения является более локальным. Свеллинг интересен еще и тем, что он приводит к формированию областей с повышенным содержанием свободного объема. Кинетика химических реакций в полимерной матрице чувствительна к свободному объему. Таким образом, на поверхности с помощью лазерного свеллинга можно создавать наноструктуры с повышенной химической активностью. Если принять во внимание, что, как известно, химические реакции в «нанореакторах» имеют ряд существенных особенностей, то можно предположить, что исследования по лазерному наноструктурированию поверхностей с помощью эффекта свеллинга, могут дать интересные и неожиданные результаты. Пористые выпуклые структуры могут быть селективно допированы люминесцирующими красителями.

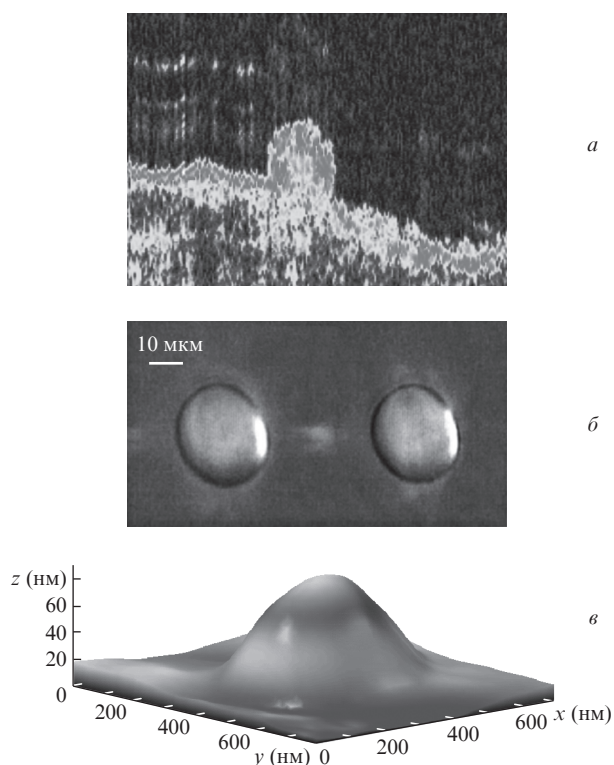


Рис.4. Образование выпуклых структур (свеллинг) на поверхности полимеров и полимероподобных материалов: свеллинг биологической ткани (изображение получено с помощью оптической когерентной томографии) [15] (а), свеллинг окрашенного ПММА при воздействии сфокусированного излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера (микрофотография) [16] (б) и наносвеллинг при воздействии лазерного излучения на поверхность полимера, содержащую микрошарики (изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа) [17] (в).

Эффект лазерного свеллинга был классифицирован и впервые экспериментально исследован, по-видимому, в работе, опубликованной в 1991 г., где изучалось воздействие излучения эксимерного ХеСl-лазера на полиметилметакрилат (ПММА), допированный красителем [18]. Свеллинг полимерного материала использовался для создания матрицы оптических микролинз на поверхности ПММА, допированного фотохимически разлагающимися веществами [19]. В работе [20] свеллинг применялся для формирования периодического профиля поверхности при облучении образца двумя когерентными лазерными пучками.

Что касается эффекта наносвеллинга, то он практически не изучен. Существует ряд экспериментальных данных, показывающих, что этот эффект можно использовать для наноструктурирования [7, 17], однако подробные исследования по выяснению возможностей получения наноструктур с помощью свеллинга и их применения не проводились.

Разработка теоретической модели свеллинга представляется очень важной для правильного использования данного эффекта. В работах [21, 22] экспериментально и теоретически изучался свеллинг в полиимиде при воздействии лазерного УФ излучения. При этом свеллинг связывался с эффектом аморфизации, в результате которой существующие в веществе поликристаллы плавятся и после быстрого остывания остаются в аморфном состоянии. Поскольку в аморфном состоянии плотность вещества меньше, то при аморфизации образуются выпуклые структуры на поверхности полимера.

Эта и подобные модели, однако, не могут объяснить эффект нестационарного свеллинга. В работах японских авторов [23–25] изучался нестационарный свеллинг при воздействии УФ излучения на чистый ПММА и другие полимерные материалы с различными хромофорными добавками. Дело в том, что непосредственно после лазерного импульса свеллинг поверхности может быть существенно больше, чем спустя значительное время после облучения. Такой нестационарный свеллинг не может быть объяснен просто тепловым расширением. В ряде работ свеллинг полимерных материалов связывается с генерацией малых частиц внутри полимера при лазерном воздействии [19, 26–28].

Для понимания этого процесса необходимо принять во внимание, что воздействие лазерного излучения может вызывать образование молекул газа внутри полимерного образца, что при достаточном нагреве обуславливает появление давления, деформирующего полимерную основу и приводящего таким образом к возникновению свеллинга.

Малые молекулы могут образовываться за счет химических реакций разложения либо самих полимеров, либо добавок, введенных в них. Главным аргументом при такого рода объяснениях свеллинга является даже не нестационарная фаза, которая обычно не изучается, а наличие пузырьков под поверхностью при существенном превышении порога свеллинга, что и считается признаком имевшего место газообразования. Особое значение эффект газообразования внутри облученного образца имеет, конечно, в случае мягких биологических тканей, которые в значительной мере состоят из воды. Газообразование здесь имеет не химическую, а физическую природу, т.е. оно связано с испарением воды при лазерном нагреве ткани. Нами была экспериментально изучена динамика лазерного свеллинга катарактозного хрусталика при воздействии излучения Er:KGSS-лазера ( $\lambda = 1.54$  мкм), работавшего в режиме свободной генерации [15] (рис.4,а). В работе [29] показано, что особенности свеллинга биоткани описываются моделью испарения внутриканальной воды, оказывающей давление и деформирующей белковую основу ткани, с учетом переноса молекул воды в газовой фазе внутри деформированного вещества в присутствии жидкой фазы.

В случае синтетических полимеров, однако, свеллинг нельзя приписывать только участию малых молекул. Так, в работе [24] рассматривался свеллинг чистого пленочного ПММА на поверхности кварца и приведены аргументы в пользу того, что генерацией малых частиц можно пренебречь, хотя облучение проводилось на длине волны 248 нм, что само по себе может вызвать генерацию малых частиц.

В наших экспериментах изучался свеллинг ПММА с красителем при воздействии второй гармоники излучения Nd:YAG-лазера [16] (рис.4,б, в). При этом как фотохимические, так и термхимические реакции были исключены. Тем не менее наблюдался заметный свеллинг. В работе [16] выявлена зависимость порога свеллинга от коэффициента поглощения, который в данных экспериментах определялся концентрацией красителя, изучена зависимость высоты остаточной выпуклости поверхности (результата свеллинга) от плотности энергии лазерного импульса, установлено, что при плотностях энергии лазерного импульса вблизи порога появления выпуклости поверхности в результате воздействия лазерного излучения связано с увеличением объема, в то время как превышение

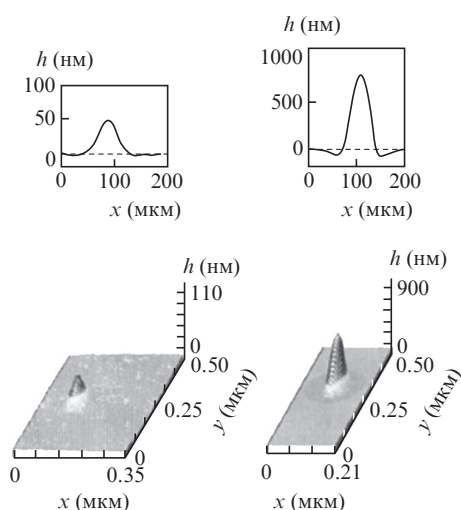


Рис.5. Экспериментальные профили поверхности, полученные с помощью микроинтерферометра ZYGO после воздействия лазерного излучения на полимерный образец. Слева – профиль соответствует увеличению объема, свеллингу (плотность энергии импульса близка к пороговой). Справа – профиль соответствует перераспределению вещества в результате воздействия лазерного излучения с относительно большой плотностью энергии в импульсе (объем вещества после лазерного воздействия примерно такой же, как и до воздействия). Рисунок взят из работы [16].

плотностью энергии в импульсе порогового значения примерно на 30% приводит к доминированию эффекта перераспределения вещества (рис.5).

В ряде работ по исследованию возникновения выпуклых структур при воздействии коротких лазерных импульсов рассмотрен механизм образования таких структур, обусловленный эффектом механической разгрузки и возникновением растягивающих механических напряжений в облученном образце сразу же после воздействия лазерного импульса [30–32].

В работе [30] рассматривается модель, в которой образование выпуклости на поверхности полимерного материала при воздействии достаточно коротких лазерных импульсов связывается с механическими напряжениями, возникающими в среде при поглощении световой энергии. При воздействии короткого (наносекундного) лазерного импульса за счет поглощения в среде возникает термоупругая волна напряжений, распространяющаяся в глубь среды. В этом случае термоупругая волна состоит из двух частей: возникающее на переднем фронте лазерного импульса давление, т.е. отрицательное напряжение, сменяется разгрузкой, т.е. положительным растягивающим напряжением. В хрупких материалах при комнатной температуре волна разгрузки может привести к разрушению материала и к такому явлению, как откол. Однако если материал оказывается нагретым лазерным импульсом до температуры, близкой к температуре перехода в текучее состояние, то положительные напряжения (разгрузка) в волне вызывают упругопластическую деформацию в нагретой области среды. Суммарная (пиковая) деформация в этом случае состоит из деформации, обусловленной тепловым расширением, а также из упругой и пластической деформаций среды.

После релаксации упругой составляющей деформации и деформации, обусловленной тепловым расширением, остается необратимая пластическая деформация, которая

определяет конечную высоту выпуклости поверхности. Характерное время деформации среды и образования максимальной по высоте выпуклости соответствует времени распространения термоупругой волны разгрузки по нагретой области среды.

В работах [31,32] свеллинг связывается с возникновением микро- и нанополостей в облученной области во время описанной выше механической разгрузки. Этот эффект совершенно аналогичен эффекту образования кавитационных пузырьков в «растянутой» жидкости, описывается теорией фазовых переходов первого рода и представляется чрезвычайно интересным с точки зрения наноструктурирования вещества за счет возникновения неустойчивости при лазерном воздействии. Однако наносвеллинг поверхности, возникающий вблизи порога свеллинга [7, 17], обусловлен, по-видимому, другим механизмом.

Еще в работе [24] высказывалось предположение, что свеллинг связан с переходом полимера в вязкоупругое состояние, в котором наблюдается существенное увеличение коэффициента теплового расширения по сравнению со стеклообразным состоянием. Однако там не была учтена главная особенность такого состояния – замедленная реакция на изменение внешних условий. Таким образом, необходимо учитывать релаксационный характер теплового расширения, происходящего вблизи точки стеклования в аморфных телах. Релаксационная теория свеллинга полимеров, которая хорошо объясняет данные о динамике лазерного свеллинга полимерной пленки, прослеженной с наносекундной точностью [24], была сформулирована

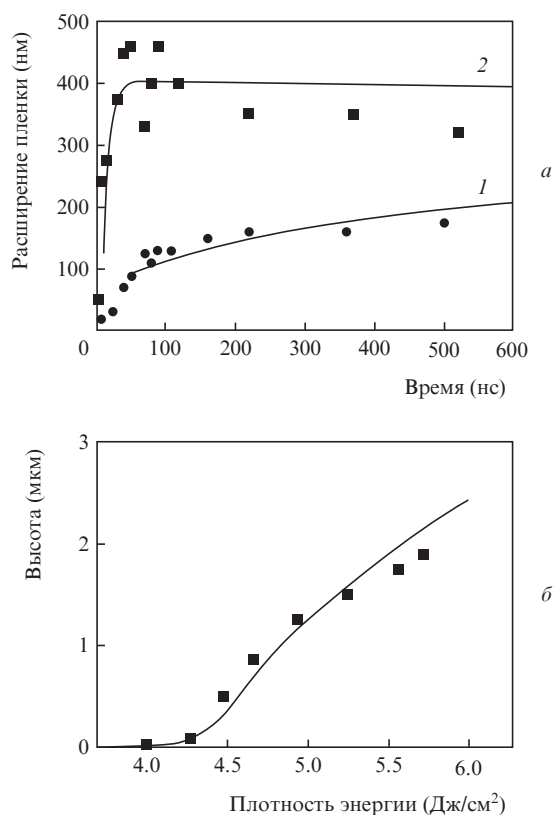


Рис.6. Сравнение результатов расчета по релаксационной модели лазерного свеллинга с экспериментальными данными. Точки – данные о динамике свеллинга [24] (а) и зависимости высоты остаточного свеллинга от плотности энергии лазерного излучения, полученные в [16] (б). Сплошные кривые – результаты расчетов по точечной (а) и распределенной (б) моделям. Кривые 1 и 2 соответствуют лазерному облучению импульсами с разными энергиями.

на в работе [33]. Релаксационная модель лазерного свеллинга связывает его с переходом полимерного материала в высокоэластичное состояние при лазерном нагреве и с обратным переходом при последующем остывании вещества. В модели учитывается релаксационный характер этого перехода и температурная зависимость времени релаксации. Можно показать, что экспериментальные данные о свеллинге ПММА с введенными красителями при воздействии наносекундных импульсов второй гармоники излучения Nd:YAG-лазера [16] и по динамике свеллинга чистого ПММА при воздействии излучения эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм [24] описываются релаксационной моделью (рис.6).

Таким образом, вблизи порога абляции свеллинг, по-видимому, имеет релаксационную природу. Поскольку пластическое движение, вообще говоря, не предполагает общего увеличения объема, то экспериментальный факт, заключающийся в том, что собственно свеллинг наблюдается вблизи порога появления выпуклости, а при больших потоках энергии происходит переход к деформации без изменения объема, может означать переход от релаксационной модели к модели пластичности на разгрузке. Отметим, что разгрузка может приводить и к образованию полостей [31,32], которые при быстром остывании облученной области после окончания лазерного импульса не успевают схлопнуться вследствие сильной зависимости вязкости от температуры.

### 3. Создание объемных структур. Лазерная нанополимеризация

В отличие от рассмотренных выше лазерных эффектов (абляция и свеллинг), лазерная двухфотонная полимеризация позволяет создавать структуры не на поверхности среды, а в ее объеме. Благодаря превосходным оптическим и механическим свойствам получаемых структур, данная технология находит применение в фотонике, задачах микрообработки поверхности, а также для трехмерного оптического хранения информации. Наиболее универсальный способ создания трехмерных наноструктур подразумевает последовательную обработку среды, способной к полимеризации, хорошо сфокусированным лазерным излучением. Применение фемтосекундных лазеров дает возможность эффективно использовать двухфотонное поглощение для инициации полимеризации. За счет нелинейного характера поглощения и наличия порога гелеобразования в течение одного акта облучения процесс протекает лишь в небольшой прифокальной области. Образующийся при этом сгусток полимерного геля, который принято называть вокселем, может иметь размеры менее 100 нм [34–36]. Перемещая образец относительно пучка с помощью высокоточных подвижек, можно создавать объемные растровые изображения, составленные из отдельных вокселей [37]. Основа данной технологии – фотополимеризация – исследуется уже более 60 лет. Однако только сравнительно недавно [38, 39] за счет развития лазерных технологий появилась возможность проводить полимеризацию на микронных и субмикронных масштабах. В то время как экспериментально лазерная полимеризация интенсивно изучается, теоретические модели практически не созданы.

При лазерной нанополимеризации порог отклика вещества на лазерное воздействие определяется перколяционным переходом, связанным с рождением трехмерной

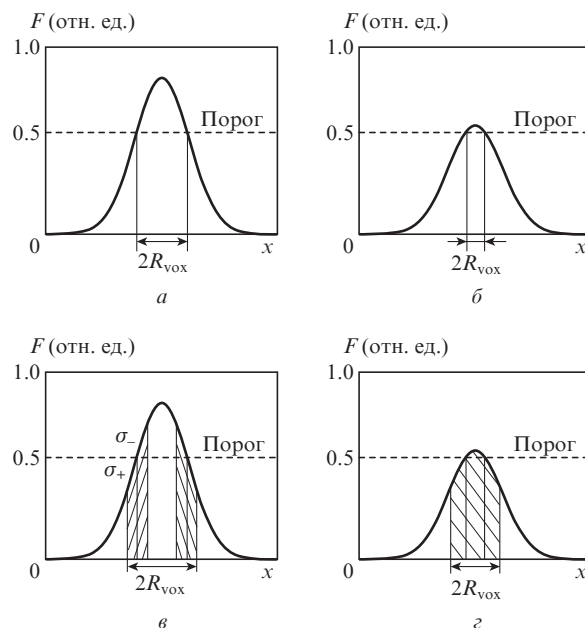


Рис.7. Схема получения вокселя малого размера при лазерном воздействии с использованием порогового отклика материала: идеальный случай, когда при сколь угодно малом превышении интенсивностью (или соответствующими интегральными характеристиками воздействия) порога получается воксель сколь угодно малого размера (а, б), и перколяционный переход в качестве порогового процесса, при котором на границе вокселя образуются флуктуационные зоны  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  (в, з). При слишком малом превышении порога воксель получается чисто флуктуационным (з) ( $R_{\text{vox}}$  – радиус вокселя).

сетки зацеплений макромолекул – геля. Для случая гомогенной полимеризации этот перколяционный переход является пороговым по проценту конверсии мономера в полимер. В нашей работе [13] показано, однако, что минимальный размер наноструктур, который можно получить методом лазерной нанополимеризации, ограничивается случайными неоднородностями в образуемой сетке зацепления полимерных молекул (рис.7). При слишком малом превышении порога образующийся воксель оказывается чисто флуктуационным. Свойства таких вокселей изучались в [13]. Показано, что различные реализации флуктуационных вокселей не похожи друг на друга. От реализации к реализации флуктуируют положение центра масс и размеры вокселя, да и число вокселей может быть отличным от единицы. Иными словами, в этих условиях результаты облучения становятся невоспроизводимыми. Для создания воспроизводимых вокселей необходимо, чтобы они имели нефлуктуационное ядро, как показано на рис.7,в. В работе [13] найдена обобщающая аналитическая формула для различных пространственных распределений конверсии мономера в полимер, позволяющая оценить минимальный радиус достоверно получаемого вокселя, при создании которого флуктуациями можно пренебречь. Для этого результаты существующей теории градиентной перколяции (перколяции при заданном пространственном распределении перколяционного параметра) были обобщены на более широкий круг пространственных распределений, чем те, которые уже рассматривались в литературе. Данная формула проверена численным моделированием методом Монте-Карло.

Наряду с созданием вокселя минимального размера, важной является задача о пространственном разрешении

двух рядом записываемых вокселей. Здесь необходимым оказывается учет нелокального отклика вещества на действие лазерного излучения. Эта задача рассмотрена в [40] на примере получения наноструктур путем двухфотонной полимеризации при воздействии сфокусированного излучения фемтосекундного лазера.

В статье [40] разработан теоретический подход, позволяющий учесть диффузию растущих полимерных цепей при лазерной радикальной нанополимеризации. Учет уменьшения коэффициента диффузии частиц при увеличении их размера позволил построить схему последовательных приближений, в которой учитывается диффузия растущих макромолекул только на стадии коротких цепей. Для типичного случая, когда время лазерного иницирования полимеризации в заданной области много меньше времени последующего процесса полимеризации, показано, что процесс полимеризации можно разбить на быструю стадию, когда диффузия существенна, и на медленную стадию, когда растут уже длинные цепи, диффузией которых можно пренебречь. Получено уравнение, позволяющее определять распределение концентрации растущих недиффундирующих цепей, если известно пространственное распределение лазерного излучения, иницирующего процесс полимеризации.

В рамках данного подхода удается провести оценку минимального расстояния, на котором можно создать две отдельные наноструктуры методом лазерной полимеризации (рис.8). Оценки данного критического масштаба для конкретных систем, способных к полимеризации, дают значения 30–70 нм.

Рассмотрим теперь задачу о получении максимальной плотности записи трехмерного массива вокселей при облучении сфокусированными лазерными пучками. Речь идет об эффекте паразитной записи, когда запись других вокселей создает шум при записи данного конкретного вокселя. Эта задача решалась для трехмерной фотохимической побитовой лазерной записи информации, однако она имеет значение, например, и для рассмотренной выше лазерной полимеризации. Дело в том, что время облучения массива вокселей для иницирования полимеризации значительно меньше времени полимеризации, поэтому паразитное облучение может быть существенно и в данном случае.

Обычно трехмерная побитовая запись информации осуществляется путем последовательной (параллельной) фокусировки лазерного пучка (пучков) в позицию (позиции) записываемого бита (битов) информации. Проблема, однако, заключается в том, что когда в данную позицию записывается 1, неизбежна паразитная запись в соседние позиции. Ограничения, связанные с этим обстоятельством,

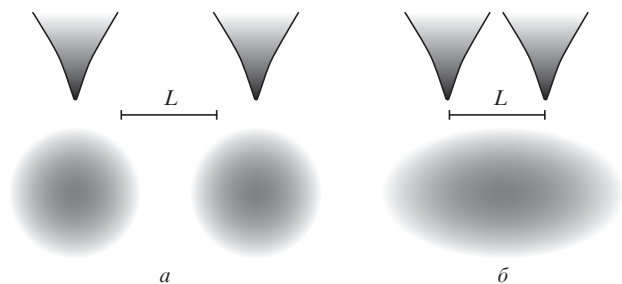


Рис.8. Схема, поясняющая постановку задачи о разрешении двух объектов: два объекта пространственно разрешены (а), вместо двух записываемых объектов получается один (б).

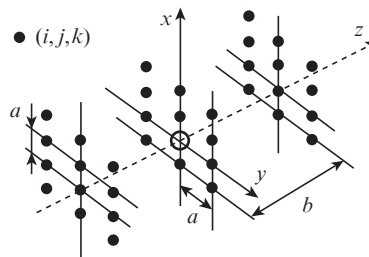


Рис.9. Схема, поясняющая паразитную запись при трехмерной побитовой лазерной записи информации. Если записать единицу информации во всех точках, кроме точки (0, 0, 0), то отношение числа поглощенных в этой точке фотонов к числу фотонов, необходимо для записи 1, должно быть не больше  $\eta$ .

обсуждались в [41] для случая, когда запись проводилась путем как однофотонного, так и двухфотонного поглощения действующего лазерного излучения.

В работе [41] введена величина, характеризующая уровень паразитной записи и равная отношению числа фотонов, поглощенных в данной точке при записи единицы информации во всех других точках, кроме заданной, к числу фотонов, которые должны быть поглощены в данной точке при записи единицы информации (рис.9). Вводится понятие допустимого уровня паразитной записи  $\eta$ . Лазерные пучки считаются гауссовыми.

Рассмотрение однофотонной записи показывает, что для сохранения уровня паразитной записи, не превышающего допустимый, при увеличении числа слоев необходимо увеличивать расстояние между битами в слое. Главный аргумент в пользу трехмерной оптической записи информации – это увеличение плотности записи информации на единицу поверхности путем использования третьего измерения. В [41] показано, что увеличение числа слоев свыше 1 не дает увеличения поверхностной плотности записи информации в случае однофотонной фотохимической записи из-за ограничений, связанных с паразитной записью. Это означает, что трехмерная однофотонная запись информации не эффективна.

Рассмотрение же двухфотонной записи информации показывает, что для данной допустимой паразитной экспозиции существует оптимальная конфигурация точек записи, которая дает максимально возможную объемную плотность записи информации. Так, при числовой апертуре объектива  $NA = 1$ , показателе преломления среды  $n = 1.5$  и длине волны  $\lambda = 800$  нм при допустимом уровне паразитной записи  $\eta = 0.1$  объемная плотность записи информации  $\rho$  может составлять  $3 \times 10^{13}$  бит/см<sup>3</sup>. Это означает, что диск диаметром 12 см и толщиной 0.5 мм может содержать примерно 20 Тбайт информации. Расстояние между слоями для  $\eta = 0.1$  будет равно 0.75 мкм. Таким образом, этот диск будет иметь 670 слоев. Разрешенный уровень паразитной экспозиции  $\eta$  определяется способом считывания. При  $NA = 1$  и  $\eta = 0.7$  такой диск может содержать 65 Тбайт информации.

Наряду с вопросами о разрешающей способности при лазерном структурировании актуальными являются и вопросы о чувствительности материала к действию лазерного излучения. В литературе рассматривался вопрос об увеличении чувствительности материала к воздействию фемтосекундного лазерного излучения путем изменения характеристик самого лазерного импульса. В частности, изучалось влияние формы импульса. Обзор этих работ,

как и оригинальные результаты, можно найти в недавней работе [42]. Например, изучалось воздействие двух импульсов с переменной задержкой между ними или путем фазовой модуляции получалась последовательность цугов импульсов с относительно мощным импульсом впереди и последовательностью менее мощных импульсов сзади и сравнивалось действие таких цугов с действием цугов с обратной последовательностью импульсов. Показано, что модификация широкозонного диэлектрика в первом случае имеет меньший порог, чем во втором. Это объясняется тем, что первый мощный импульс «забрасывает» электроны в зону проводимости за счет многофотонной ионизации, в то время как маломощный «хвост» воздействует уже на эти электроны проводимости, приводя к ударной ионизации. Во втором случае передний маломощный фронт практически не воздействует на вещество. По нашему мнению, однако, эффекты предьонизации наиболее эффективно можно реализовать путем использования в качестве предвестника более высокочастотного импульса. Это подробно рассмотрено в теоретической работе [43], где было предложено использовать бихроматический импульс, состоящий из импульсов излучения на основной частоте и на частоте его второй гармоники. Воздействие излучения на частоте второй гармоники приводит к эффективной многофотонной ионизации, а воздействие излучения на основной частоте более эффективно с точки зрения ударной ионизации.

Показано [43], что при объемной модификации вещества сильно сфокусированным пучком излучения фемтосекундного лазера, когда модификация вещества связана с ионизацией, преобразование части излучения во вторую гармонику может существенно понизить порог модификации (рис.10) в случае как одноимпульсного, так и многоимпульсного воздействия.

Рассмотрение функции распределения электронов по энергиям в зоне проводимости ведется на основе уравнения Фоккера–Планка в приближении удвоения потока [43]. Показано, что в случае лазерного импульса с прямоугольной огибающей при размножении электронов за счет ударной ионизации необходимо учитывать задержку между началом лазерного импульса и началом ударной ионизации. Продемонстрировано, что при одноимпульсной модификации использование излучения на частоте второй гармоники может значительно увеличить эффективность многофотонной ионизации, тогда как излучение на основной частоте более эффективно для ударной

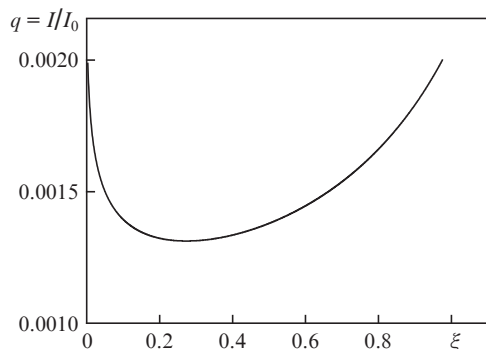


Рис.10. Типичная зависимость интенсивности излучения, необходимой для пробоя, от доли  $\xi$  энергии излучения, перекачанного во вторую гармонику;  $I$  – интенсивность излучения,  $I_0$  – «атомная» интенсивность, используемая для нормировки.

ионизации. При этом существует оптимальный коэффициент преобразования по энергии излучения в его вторую гармонику.

Случай многоимпульсного воздействия рассмотрен на примере модификации веществ с большим числом электронных ловушек [44]. Такими веществами являются, например, титаноксидные гели и органо-неорганические гибридные материалы на их основе [45–49]. В этих материалах число заполненных ловушек растет от импульса к импульсу. При воздействии следующего импульса заполненные ловушки сравнительно легко ионизируются (например, за счет однофотонного поглощения), а электроны в зоне проводимости размножаются за счет ударной ионизации. В случае многоимпульсного воздействия преобразование части излучения во вторую гармонику приводит к эффективной ионизации более глубоко лежащих ловушек, что существенно увеличивает эффективность процесса, значительно уменьшая число лазерных импульсов, необходимое для глубокой модификации вещества.

Интересно, что при воздействии мощного слабо сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения на среды с ловушками наблюдался эффект заполнения таких ловушек электронами за счет процесса двухфотонного поглощения, когда один фотон был из излучения на основной частоте, а второй – из излучения суперконтинуума, генерируемого при прохождении через вещество мощного лазерного излучения [50].

#### 4. Наноструктурирование материалов за счет развития в них неустойчивости при облучении. Фотоиндуцированные наноконпозиты

Рассмотрим процессы развития неустойчивости в исходно однородных материалах при их облучении. Развитие неустойчивости приводит к образованию в них нанокластеров. Основное внимание уделяется фотоиндуцированному образованию металлических нанокластеров, т. е. фотоиндуцированных наноконпозитов.

Наноконпозиты, содержащие нанокластеры полупроводников и металлов в диэлектрической матрице, привлекают в последнее время большое внимание исследователей в связи с их уникальными физическими, химическими и оптическими свойствами [51–55]. Особый интерес представляет синтез наночастиц золота в силу их высокой химической устойчивости, в частности к окислению в условиях длительной эксплуатации [51].

Из химических методов получения наноразмерных частиц (НРЧ) наибольшее распространение получило восстановление соединений металлов в растворе в присутствии различных стабилизаторов. В качестве восстановителей чаще всего применяют водород и водородсодержащие соединения. Кроме того, большая удельная поверхность наночастиц предопределяет необходимость использования при получении наноконпозитов различных стабилизаторов, среди которых наиболее широкое применение находят поверхностно-активные вещества и макромолекулы.

В работах [56, 57] использовался оригинальный подход к созданию твердых полимерных наноконпозитов, отличие которого от ранее известных подходов заключается в том, что наночастицы не имплантируются в полимер, а формируются непосредственно в твердой полимерной матрице восстановлением введенных в полимер до-

пантов, в частности золотохлористо-водородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ).

Особенность подхода заключается в том, что полимер одновременно выполняет несколько функций, выступая, с одной стороны, как матрица для наночастиц, а с другой – как стабилизатор, препятствующий агрегации образовавшихся наночастиц и обеспечивающий их равномерное распределение в объеме твердого полимерного носителя и стабильность структуры нанокомпозитов во времени.

В качестве полимерного связующего использовался ПММА, что представлялось целесообразным по нескольким причинам. В частности, пленки на основе ПММА обладают высокой оптической прозрачностью, уступая лишь кварцевому стеклу, и могут быть использованы в качестве оптически прозрачных сред, не поглощающих излучение с длинами волн вплоть до  $\lambda = 290$  нм [58]. Кроме того, такая полимерная матрица имеет удовлетворительные физико-механические свойства и широкий диапазон растворимости, что позволяет говорить о перспективности создания как пленочных, так и блочных материалов для оптических целей.

Формирование наночастиц золота осуществлялось при комбинированном УФ и термическом воздействии на образец, представляющий собой твердую полимерную матрицу, допированную  $\text{HAuCl}_4$ . Пленки толщиной 20–200 мкм получались методом полива и ультрацентрифугирования из растворов ПММА, источником атомарного золота в пленке являлась вводимая в раствор предварительно приготовленного полимера кислота  $\text{HAuCl}_4$ . Процесс образования НРЧ золота инициировался УФ облучением пленок ПММА, содержащих  $\text{HAuCl}_4$ , с помощью излучения ртутной лампы высокого и среднего давления ДРП-400 или эксимерного  $\text{XeCl}$ -лазера. После завершения этапа инициирования облучение прекращалось и образцы подвергались термостатированию. Схема эксперимента приведена на рис.11.

Процесс зарождения и роста НРЧ золота контролировался по изменению спектра ослабления излучения образцами в УФ и видимой областях. Изменение оптической плотности композитов при УФ облучении приведено на рис.12, для сравнения представлен также спектр для пленки, содержащей  $\text{HAuCl}_4$ , до УФ облучения (кривая 1).

Спектр необлученного образца имеет ярко выраженный максимум на  $\lambda = 320$  нм, который соответствует максимуму спектра поглощения присутствующей в полимере кислоты  $\text{HAuCl}_4$ . Из рис.12,а видно, что при УФ воздействии наблюдается фотолиз  $\text{HAuCl}_4$ , о чем свидетельствует

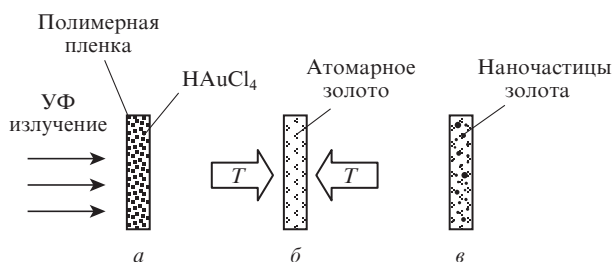


Рис.11. Схема получения наночастиц золота в полимерной пленке путем УФ облучения и последующего термостатирования: УФ облучение полимерной пленки, содержащей  $\text{HAuCl}_4$  (а), нагрев при постоянной температуре  $T$  образца, содержащего восстановленное в процессе диссоциации кислоты атомарное золото (б), и образование наночастиц золота в результате этого нагрева (в).

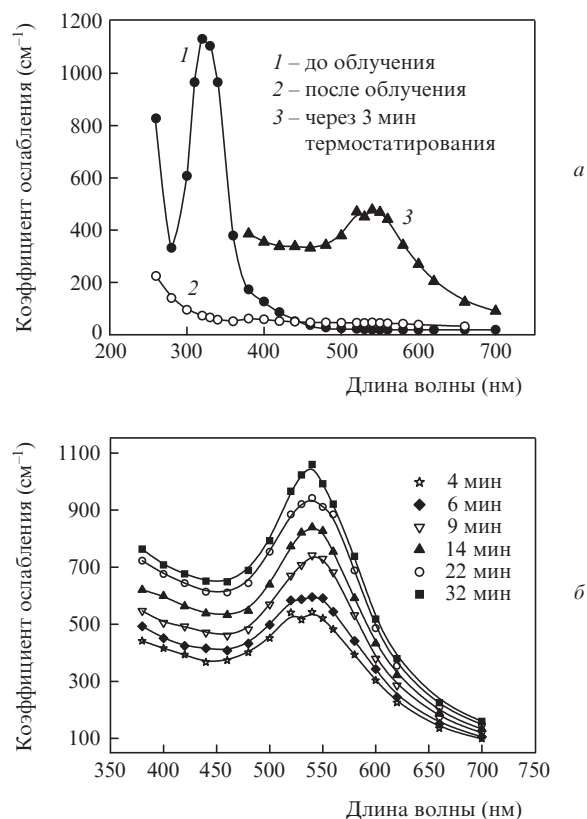


Рис.12. Эволюция спектра ослабления образца в процессе воздействия: исчезновение в результате УФ облучения максимума ослабления на  $\lambda = 320$  нм, соответствующего кислоте  $\text{HAuCl}_4$ , и появление в процессе термостатирования максимума ослабления, обусловленного формированием наночастиц золота в полимере (а), а также изменение спектра ослабления пленки ПММА толщиной 50 мкм в процессе термостатирования при температуре  $75^\circ\text{C}$  (максимум ослабления соответствует  $\lambda = 540$  нм) (б).

исчезновение максимума поглощения вблизи  $\lambda = 320$  нм. В то же время на этом этапе (инициирование формирования НРЧ) отсутствует наведенное поглощение в видимой части спектра (кривая 2).

При дальнейшем облучении в течение определенного времени (до 30 мин) не наблюдается каких-либо заметных изменений в спектре ослабления пленки, а затем появляется максимум в области плазмонного резонанса, характерного для наночастиц золота. Специально выполненные эксперименты по УФ облучению композитов показали, что УФ воздействие необходимо только для фотолиза  $\text{HAuCl}_4$ , в результате которого в полимерной матрице создается пересыщенный твердый раствор атомов золота. Образование металлических частиц происходит в процессе фазового перехода первого рода из пересыщенного раствора атомарного золота, скорость данного процесса определяется диффузией атомов золота, а потому существенно зависит от температуры. Исходя из этого эксперимент был скорректирован: этап УФ облучения, обеспечивающий создание пересыщенного твердого раствора атомов золота, был отделен от этапа формирования наночастиц в процессе нагрева при определенной температуре, что позволило изучить влияние температуры на скорость их формирования. УФ облучение образца проводилось до полного исчезновения максимума ослабления, соответствующего  $\text{HAuCl}_4$ , после чего облучение прекращалось и образец помещался в термостат при определенной температуре. О формировании наночастиц судили



по изменению спектров ослабления в области, отвечающей плазмонному резонансу НРЧ золота. Исследование изменения спектров ослабления образцов во времени проводилось в широком интервале температур (20–80 °С). Типичные кривые приведены на рис.12,б.

Из рис.12 видно, что в процессе термостатирования возникает максимум ослабления в области, характерной для плазмонного резонанса наночастиц золота. На основе теории Ми [59] и современных моделей зависимости диэлектрической проницаемости металлических частиц от их размера [60, 61] можно определить спектр ослабления частиц, пренебрегая их взаимодействием друг с другом и считая форму частиц сферической. Следует отметить, что в зависимости от размера сферы форма спектра ослабления меняется. С ростом радиуса частицы максимум ослабления увеличивается как по абсолютной величине, так и относительно величины поглощения частицы в УФ диапазоне спектра, происходит также сужение максимума и сдвиг его в длинноволновую область. Такие изменения продолжают до радиусов частицы 10–20 нм, для больших частиц ширина максимума начинает увеличиваться, к тому же появляется максимум, соответствующий следующей моде плазмонного резонанса.

Анализ эволюции оптического спектра ослабления пленок в процессе отжига показывает, что форма спектра существенно не меняется. Положение максимума и ширина спектра остаются практически постоянными. Поскольку эволюция спектра связана с формированием и ростом наночастиц золота в пленке, то такое поведение спектра свидетельствует о том, что в процессе отжига происходит рост числа наночастиц, а их распределение по размерам остается практически постоянным.

Мы предлагаем следующую модель фотоиндуцированного формирования наночастиц золота в полимерных пленках [62]. В результате поглощения фотона УФ излучения молекулой прекурсора происходит цепь химических реакций, приводящих к восстановлению атомов золота. При этом образуется пересыщенный твердый раствор атомов золота в полимерной матрице. Распад этого раствора и приводит к появлению наночастиц золота, которые являются зародышами новой фазы – металлического золота. Повышение температуры при отжиге существенно ускоряет диффузию атомов золота, что обуславливает ускорение процесса образования наночастиц. Таким образом, формирование наночастиц золота в данной модели можно описать в рамках теории фазового перехода первого рода.

Однако попытки описания кинетики образования наночастиц золота с помощью известных теорий Зельдовича и Лифшица–Слезова [63] приводят к неудаче, т. к. эти теории предсказывают смещение распределения частиц по размерам с течением времени в сторону больших размеров, т. е. средний размер частицы должен увеличиваться, в то время как в нашем эксперименте наблюдается увеличение со временем числа частиц при постоянстве распределения их по размерам. Не помогает также учет влияния механических напряжений при росте наночастицы, поскольку он приводит просто к перенормировке эффективного коэффициента поверхностного натяжения на границе наночастицы и полимерной матрицы. Отметим, что гетерогенная модель роста наночастиц при фазовом переходе первого рода, когда рост наночастиц происходит на неоднородностях матрицы, также не объясняет установления стационарного распределения.

В работе [62] нами была предложена модель, позволяющая описать экспериментальные данные. В этой модели учитывается стабилизирующая роль матрицы. В кинетическом уравнении типа уравнения Фоккера–Планка теории Зельдовича для временного изменения функции распределения частиц по размерам эффект стабилизации описывается дополнительным релаксационным членом, соответствующим переходу растущей наночастицы в стабилизированное неактивное состояние с определенной частотой перехода. Наличие стабилизации приводит к стационарному распределению растущих наночастиц по размерам и к монотонному росту общего числа наночастиц с фиксированным распределением по размерам. Спектр ослабления, рассчитанный с использованием теории Ми исходя из формы этого распределения для частиц с радиусом, большим критического, соответствует экспериментальным данным для оптического диапазона длин волн ( $\lambda > 550$  нм). Более коротковолновая часть спектра в значительной степени формируется частицами с радиусом менее 5 нм. Определение функции распределения таких частиц по размерам является достаточно сложной задачей, однако этого и не требуется: из теории Ми для наночастиц золота следует, что поглощение данными наночастицами в ближнем УФ и оптическом диапазонах примерно пропорционально их объему, поэтому суммарное ослабление частиц определяется общим числом содержащихся в них атомов золота. Учет этого обстоятельства позволяет с хорошей точностью описать экспериментальные спектры (рис.13) и данные о скорости роста частиц, а также определить такие параметры модели, как параметр, связанный с временем жизни частицы в активном состоянии, и поток частиц через критическую точку в пространстве размеров частиц.

Как говорилось выше, создание металлических наночастиц в прозрачных диэлектрических матрицах приводит к существенному изменению как линейных, так и нелинейных оптических свойств материалов. То, что нанокompозиты, описанные в этом разделе, получаются с помощью фотоиндуцируемых процессов, позволяет создавать наноструктурированные области произвольной формы, а также управлять свойствами получаемых нанокластеров и их распределением по размерам путем выбора оптимального режима облучения. Хотя для создания фотоиндуцированных нанокompозитов можно использовать УФ излучение ламп, для формирования сложных нанокompозитов внутри объемных образцов, применяемых в фотонных устройствах, использование лазерного излучения является принципиальным.

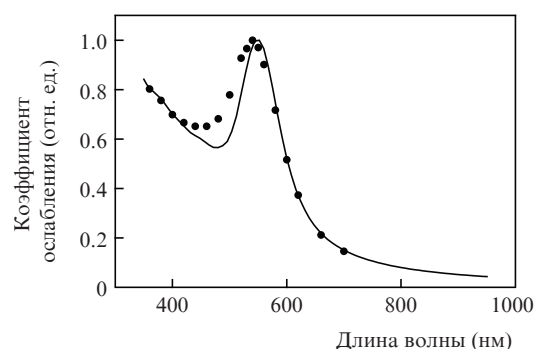


Рис.13. Сравнение экспериментального спектра пленки, полученного в процессе отжига (точки), с результатами расчета по модели, описанной в [62] (сплошная кривая).

Один из примеров оптических нанокompозитных устройств – так называемые случайные лазеры [64–67], в которых обратная связь осуществляется за счет рассеяния на наночастицах. В работе [68] сообщается о наблюдении эффекта случайного лазера на наночастицах золота, внедренных в полимерную матрицу (ПММА) с лазерным красителем. Но это – внедренные частицы. Описанная выше методика позволяет, в принципе, создавать фотоиндуцированные случайные лазеры в областях материала, облученных УФ излучением.

Однако при фотоиндуцированном создании нанокластеров золота в полимерной матрице, описанном выше, возникает несколько проблем, которые необходимо решить для более эффективного практического использования этой технологии в фотонике.

Первая проблема – это большое число образующихся маленьких частиц, которые вносят оптические потери для распространяющегося излучения. Одним из способов борьбы с малыми частицами является увеличение свободного объема в матрице, что может способствовать агрегации самых малых частиц. В работе [69] в качестве матрицы использовались сополимеры метилметакрилата с 2-этилгексилакрилатом. Известно, что наличие этилгексилакрилата приводит к увеличению свободного объема. В результате проведенного исследования было установлено, что в таких матрицах при прочих равных условиях наблюдается смещение максимума спектра ослабления наночастиц в более длинноволновую область, что свидетельствует об увеличении среднего размера наночастицы. Вообще говоря, чем больше наночастица, тем больше для нее отношение коэффициентов рассеяния и поглощения, что также важно для ряда приложений.

Вторая проблема заключается в том, что описанным выше способом получают пленочные образцы, а для многочисленных применений, в том числе для создания случайных лазеров, необходимы объемные образцы. Эти образцы могут быть получены методом полимеризации [70]. Трудность состоит в том, что молекулы-прекурсоры металлов оказывают существенное влияние на процесс полимеризации, в частности наиболее часто используемый прекурсор золота  $\text{HAuCl}_4$  просто тормозит процесс. Это приводит к тому, что таким методом удается ввести в объемный образец прекурсор только в очень малой ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) концентрации, что не достаточно для приложений. Нами начата разработка методики, позволяющей по крайней мере на порядок увеличить концентрацию прекурсора (а значит, и концентрацию золота) в образце [71]. Дальнейшее развитие этой методики позволит создавать объемные образцы любой формы и любого размера, в которых возможно формирование фотоиндуцированных наночастиц золота.

Другим примером развития неустойчивости, приводящей к объемному наноструктурированию вещества, является упомянутый в разд.2 процесс образования кавитационных полостей при разгрузке. В этом же ряду находится процесс лазерно-индуцированной агрегации, которая также приводит к образованию нанокластеров. Этот процесс в настоящее время подробно изучается в связи с проблемой фотоагрегации водорастворимых белков [72, 73] как одного из механизмов образования катаракты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00665-а), программы президиума РАН «Сверхсильные световые поля и их приложения» и федеральной целевой программы Министерства образования и

науки РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК 16.740.11.0018 от 1 сентября 2010 г.).

- Novotny L., Hetch B. *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge University Press, 2008).
- Lu Y.F., Hu B., Mai Z.H., Wang W.J., Chim W.K., Chong T.C. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4395 (2001).
- Chong T.C., Hong M.H., Shi L.P. *Laser Photonics Rev.*, **4**, 123 (2010).
- Lu Y.F., Zhang L., Song W.D., Zheng Y.W., Luk'yanchuk B.S. *Письма в ЖЭТФ*, **72** (9), 658 (2000).
- Mosbacher M., Munzer H.J., Zimmerman J., Solis J., Boneberg J., Lerderer P. *Appl. Phys. A*, **72**, 41 (2001).
- Langer G., Brodoceanu D., Bauerle D. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 261104 (2006).
- McLeod E., Arnold C.B. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 413 (2008).
- Pikulin A., Bityurin N., Langer G., Brodoceanu D., Baeuerle D. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 191106 (2007).
- Pikulin A., Afanasiev A., Alexandrov A., Agareva N., Korytin A., Bityurin N. *Proc. ICONO/LAT 2010* (Kazan, 2010).
- Wang Z.B., Guo W., Luk'yanchuk B., Whitehead D.J., Li L., Liu Z. *J. Laser Micro-Nanoengin.*, **3**, 14 (2008).
- Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. *Лазерная термодинамика* (М.: Наука, 1992).
- Bityurin N. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **101**, 216 (2005).
- Pikulin A., Bityurin N. *Phys. Rev. B*, **82**, 085406 (2010).
- Bityurin N., Malyshev A. *J. Appl. Phys.*, **92**, 605 (2002).
- Kamensky V., Feldchtein F., Gelikonov V., Snopova L., Muraviov S., Malyshev A., Bityurin N., Sergeev A. *J. Biomed. Opt.*, **4**, 137 (1999).
- Мальшев А.Ю., Агарева Н.А., Мальшакова О.А., Битюрин Н.М. *Оптический журн.*, **74**, 80 (2007).
- Malyshev A.Yu., Agareva N.A., Mal'shakova O.A., Kirsanov A., Bityurin N. *Proc. ICONO/LAT 2007* (Minsk, 2007).
- Fukumura H., Mibuka N., Eura S., Masuhara H. *Appl. Phys. A*, **53**, 255 (1991).
- Beinhorn F., Ihlemann J., Luther K., Troe J. *Appl. Phys. A*, **68**, 709 (1999).
- Phillips H.M., Sauerbrey R. *Opt. Eng.*, **32**, 2424 (1993).
- Himmelbauer M., Arenholz E., Bäuerle D., Schilcher K. *Appl. Phys. A*, **63**, 337 (1996).
- Himmelbauer M., Arnold N., Bityurin N., Arenholz E., Bäuerle D. *Appl. Phys. A*, **64**, 451 (1997).
- Furutani H., Fukumura H., Masuhara H., Lippert T., Yabe A. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5742 (1997).
- Masubuchi T., Furutani H., Fukumura H., Masuhara H. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2518 (2001).
- Tada T., Asahi T., Tsuchimori M., Watanabe O., Masuhara H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5337 (2004).
- Krueger J., Martin S., Maedebach H., Urech L., Lippert T., Wokaun A., Kautek W. *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 406 (2005).
- Voisey K.T., Fouquet S., Roy D., Clyne T.W. *Opt. Lasers Eng.*, **44**, 1185 (2006).
- Prasad M., Conforti P.F., Garrison B.J. *J. Appl. Phys.*, **101**, 103113 (2007).
- Malyshev A., Bityurin N. *Appl. Phys. A*, **79**, 1175 (2004).
- Мальшев А.Ю., Битюрин Н.М. *Квантовая электроника*, **35**, 825 (2005).
- Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Nishihara K. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, 491 (2008).
- Lazare S., Bonneau R., Gaspard S., Castillejo M., Sionkowska A. *Appl. Phys. A*, **94**, 719 (2009).
- Bityurin N. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9851 (2009).
- Takada K., Sun H.B., Kawata S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6110**, 61100A (2006).
- Park S.H., Lim T.W., Yang D.-Y., Cho N.C., Lee K.-S. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 173133 (2006).
- Takada K., Sun H.-B., Kawata S. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071122 (2005).
- Farsari M., Chichkov B.N. *Nat. Photonics*, **3**, 450 (2009).
- Strickler J.H., Webb W.W. *Opt. Lett.*, **16**, 1780 (1991).
- Borisov R., Dorojkina G., Koroteev N., Kozenkov V., Magnitskii S., Malakhov D., Tarasishin A., Zheltikov A. *Appl. Phys. B*, **67**, 765 (1998).

40. Pikulin A., Bityurin N. *Phys. Rev. B*, **75**, 195430 (2007).
41. Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong M.H., Chong T.C. *Opt. Lett.*, **29**, 2055 (2004).
42. Englert L., Rethfeld B., Haag L., Wollenhaupt M., Sarpe-Tudoran C., Baumert T. *Opt. Express*, **15**, 17855 (2007).
43. Bityurin N., Kuznetsov A. *J. Appl. Phys.*, **93**, 1567 (2003).
44. Bityurin N., Kuznetsov A. *Proc. ICONO/LAT 2010* (Kazan, 2010).
45. Bityurin N., Znaidi L., Kanaev A. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 95 (2003).
46. Kuznetsov A., Kameneva O., Alexandrov A., Bityurin N., Marteau Ph., Chhor K., Sanchez C., Kanaev A. *Phys. Rev. E*, **71**, 021403 (2005).
47. Kameneva O., Kuznetsov A., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C., Alexandrov A., Bityurin N., Marteau Ph., Kanaev A. *J. Mater. Chem.*, **15**, 3380 (2005).
48. Каменева О.В., Кузнецов А.И., Смирнова Л.А., Розес Л., Санчес К., Канаев А., Александров А.П., Битюрин Н.М. *Докл. РАН*, **407**, 29 (2006).
49. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Bityurin N., Rozes L., Sanchez C., Kanaev A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1248 (2009).
50. Kuznetsov A.I., Kanaev A., Bityurin N. *Opt. Express*, **15**, 5782 (2007).
51. Daniel M.-C., Austruc D. *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
52. Бучаченко А.Л. *Успехи химии*, **72** (5), 419 (2003).
53. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд У.Е. *Наночастицы металлов в полимерах* (М.: Химия, 2000).
54. Vanfi G., Degiorgio V., Ricard D. *Advan. Phys.*, **47**, 447 (1998).
55. Qu S., Zhao C., Jiang X., Fang G., Gao Y., Zeng H., Song Y., Qui J., Zhu C., Hirao K. *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 352 (2003).
56. Alexandrov A., Smirnova L., Yakimovich N., Sapogova N., Soustov L., Kirsanov A., Bityurin N. *Appl. Surf. Sci.*, **248**, 181 (2005).
57. Смирнова Л.А., Александров А.П., Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Кирсанов А.В., Соустов Л.В., Битюрин Н.М. *Докл. РАН*, **400**, 779 (2005).
58. Сперанская Т.А., Тарутина Л.И. *Оптические свойства полимеров* (Л.: Химия, 1976).
59. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
60. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 1995).
61. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
62. Sapogova N., Bityurin N. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9613 (2009).
63. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979).
64. Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **5**, 262 (1967).
65. Wu X.H., Yamilov A., Noh H., Cao H., Seelig E.W., Chang R.P.H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **21**, 159 (2004).
66. Anglos D., Stassinopoulos A., Das R.N., Zacharakis G., Psyllaki M., Jakubiak R., Vaia R.A., Giannelis E.P., Anastasiadis S.H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **21**, 208 (2004).
67. Chelnokov E.V., Bityurin N., Ozerov I., Marine W. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 171119 (2006).
68. Попов О., Зилберштейн А., Davidov D. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 191116 (2006).
69. Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Смирнова Л.А., Александров А.П., Грачева Т.А., Кирсанов А.В., Битюрин Н.М. *Хим. физика*, **27**, 61 (2008).
70. Yang J., Hasell T., Wang W., Howdle S.M. *Eur. Polym. J.*, **44**, 1331 (2008).
71. Агарева Н.А., Александров А.П., Смирнова Л.А., Битюрин Н.М. *Перспективные материалы*, № 1, 5 (2009).
72. Соустов Л.В., Челноков Е.В., Сапогова Н.В., Битюрин Н.М., Немов В.В., Сергеев Ю.В., Островский М.А. *Биофизика*, **53**, 582 (2008).
73. Chelnokov E., Soustov L., Sapogova N., Ostrovsky M., Bityurin N. *Opt. Express*, **16**, 18798 (2008).