

Przegląd metod otrzymywania materiałów plazmonicznych oraz wybranych alternatywnych materiałów

Karolina Korzeb, Marcin Gajc, Dorota Pawlak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;
e-mail: karolinakorzeb@gmail.com, Dorota.Pawlak@itme.edu.pl

Streszczenie: Praca przedstawia przegląd literaturowy dotyczący technologii otrzymywania materiałów plazmonicznych oraz propozycji materiałów alternatywnych do obecnie stosowanych materiałów w obszarze plazmoniki. W analizie literaturowej przedstawiono porównanie metod *top-down* i *bottom-up* do otrzymywania materiałów plazmonicznych w postaci warstw, jak również jako materiałów objętościowych. Dodatkowo wybrano potencjalnie najkorzystniejsze alternatywne materiały plazmoniczne, które mogą zastąpić współcześnie używane materiały konwencjonalne stosowane w dziedzinie plazmoniki.

Słowa kluczowe: plazmonika, materiał plazmoniczny, *top-down*, *bottom-up*

Overview of fabrication methods of plasmonic materials and selected alternative materials for plasmonic applications

Abstract: In this work we reviewed the fabrication methods of both plasmonic materials and novel alternative materials for plasmonics. The analysis of the literature enabled a comparison of 'top-down' and 'bottom-up' preparation methods of plasmonic materials, in the form of layers as well as bulk materials. In addition, potentially the best alternative plasmonic materials which can replace conventional materials for plasmonics are proposed.

Key words: plasmonics, plasmonic materials, top-down, bottom-up

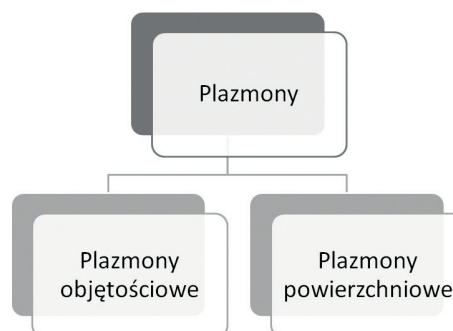
1. Wstęp

Plazmonika [1 - 2] to dziedzina wiedzy badająca plazmony, czyli kwazicząstki będące kwantami oscylacji plazmy, które drgają z charakterystyczną częstotliwością - częstotliwością plazmy ω_p , w wyniku oddziaływania fali elektromagnetycznej na quasi-swobodne nośniki pochodzące z pasma przewodnictwa metalu lub półprzewodnika. Na skutek działania pola elektromagnetycznego nośniki te oddalają się od dodatnio naładowanego jądra atomowego, po czym powracają do stanu wcześniejszego po jego ustaniu w wyniku przyciągających sił kulombowskich. Na Rys. 1 przedstawiono schemat przedstawiający podział plazmonów, który dzieli je na plazmony objętościowe nie oddziaływujące z falą elektromagnetyczną (tworzą fale podłużne) [3], oraz plazmony powierzchniowe, które mogą oddziaływać z falą elektromagnetyczną (tworzą fale poprzeczne).

Powstający w plazmonicznych nanostrukturach zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych (*Localized Surface Plasmon Resonance* - LSPR) [1] może prowadzić do wzmocnienia lub powstania liniowych oraz nieliniowych zjawisk optycznych (takich jak spontaniczna emisja, absorbcja nieliniowa czy rozpraszanie ramanowskie). Efekt ten znajduje wiele aplikacji [3], m.in. zwiększenie wydajności fotoogniw słonecznych [4], pojemności dysków twardych [5], nowe terapie leczenia [6] i wykrywania nowotworów [7], czy wspomaganie termiczne zapisu magnetycznego [8]. Materiały plazmoniczne znajdują również zastosowanie w nanolaserach

plazmonych [9 - 10], czy też w wysokowydajnych źródłach światła oraz plazmonicznych metamateriałach [11]. Dodatkowo są one używane jako elementy biosensorów [12 - 13], przykładowo wykorzystuje się je w testach ciążowych.

Jednym z najstarszych przedmiotów wykorzystujących efekt LSPR jest Puchar Likurga (*Lycurgus Cup*), króla Tracji żyjącego w VIII w. p.n.e. Sam puchar znaleziono w Rzymie w IV wieku n.e., obecnie znajduje się on w Muzeum Brytyjskim. Oświetlenie pucharu z zewnątrz lub od środka wywołuje zmianę jego barwy. Gdy światło pada z zewnątrz puchar przyjmuje zabarwienie zielone, natomiast podczas oświetlenia pucharu od wewnątrz obserwuje się kolor czerwony. Zmiany koloru pucharu związane są ze zlokalizowanym rezonansem plazmonów powierzchniowych w nanocząstkach srebra i złota znajdujących się w szkle z którego kielich jest wykonany.



Rys. 1. Schemat przedstawiający podział plazmonów.
Fig. 1. Diagram showing types of plasmon.

2. Podstawy teoretyczne rezonansu plazmonów powierzchniowych

2.1. Model Drudego-Lorentza

Model Drude'go-Lorentz'a [14] oparty na równaniu oscylatora harmonicznego tłumionego (1.1) [3], które wraz z teorią Maxwell'a [15] pozwala na opisanie teoretycznych właściwości elektromagnetycznych ciał posiadających swobodne nośniki (np. metali lub półprzewodników) lub ciał posiadających elektrony związane z jądrem atomowym (np. dielektryki).

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE, \quad (1.1)$$

gdzie:

x – odległość na jaką odchyłony jest elektron,

m – masa elektronu,

γ – czynnik opisujący straty energetyczne (czyli tzw. tłumienie),

e – ładunek elektronu,

E – natężenie pola elektrycznego,

ω_0 – częstotliwość drgań własnych odpowiadająca drganiom atomów w sieci krystalicznej (drgania fononowe).

Równanie 1.1 opisuje działanie następujących sił: siły wynikającej z II równania Newtona ($m(d^2x/dt^2)$), siły oporu (tłumienia), $m\gamma(dx/dt)$ oraz siły sprężystości $m\omega_0^2 x$ wynikającej z faktu związania elektronu z jądrem atomowym, które są przyłożone przeciwko sile pola elektromagnetycznego – eE . Równanie to jest słuszne dla materiałów dielektrycznych, w których drgania sieci krystalicznej przekładają się bezpośrednio na drgania elektronów. Natomiast w przypadku metali, w których elektron nie jest związany z jądrem atomowym (dla metali) człon $m\omega_0^2 x$ jest równy zeru [3].

Rozwiązując przedstawione powyżej równanie 1.1, można wyznaczyć odległość przesunięcia elektronu x względem jądra.

W przypadku materiału dielektrycznego rozwiązanie równania 1.1 przybiera następującą postać:

$$x_d(t) = \frac{e}{m} \frac{E(t)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}, \quad (1.2)$$

natomiast dla metalu charakteryzuje się następującą zależnością:

$$x_m(t) = \frac{e}{m} \frac{E(t)}{(-\omega^2 - i\gamma\omega)}, \quad (1.3)$$

gdzie: ω – częstotliwość padającej fali elektromagnetycznej.

Odsunięcie elektronu o ładunku ujemnym od jądra skutkuje utworzeniem momentu dipolowego, a więc polaryzacją materiału opisaną przez znane równanie Maxwell'a:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) E, \quad (1.4)$$

gdzie:

P – polaryzacja,

E – natężenie pola elektrycznego,

D – indukcja elektryczna,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni,

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna. Funkcja ta opisuje właściwości elektromagnetyczne niemagnetycznych ośrodków (dla których względna przenikalność magnetyczna $\mu_r = 1$).

Znając odległość przesunięcia x można obliczyć polaryzację P :

$$P = -eNx(t), \quad (1.5)$$

gdzie:

N – ilość utworzonych dipoli elektrycznych. Dla metalu N oznacza koncentrację swobodnych elektronów, dla materiału dielektrycznego oznacza ilość utworzonych par elektron-jądro atomowe.

Korzystając z powyższych równań (1.2, 1.3, 1.4 i 1.5) można wyznaczyć względną przenikalność elektryczną ϵ_r , będącą charakterystyczną funkcją dla każdego ośrodka zależną od długości fali (częstotliwości), którą dla materiałów dielektrycznych i metali/półprzewodników opisują odpowiednio równania 1.6 i 1.7.

$$\epsilon_r(\omega)_{(\text{dielektryk})} = 1 + \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (1.6)$$

$$\epsilon_r(\omega)_{(\text{metal})} = 1 + \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (1.7)$$

W przypadku metali człon $\sqrt{(e^2 N / \epsilon_0 m)}$ jest nazywany częstotliwością plazmy ω_p opisującą częstotliwość drgań swobodnych nośników.

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m}. \quad (1.8)$$

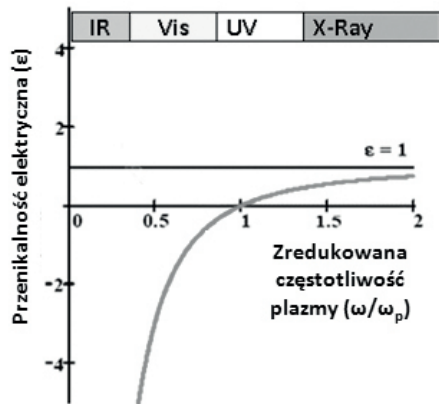
Wówczas równanie 1.7 można zapisać w postaci uproszczonej:

$$\epsilon_r(\omega)_{(\text{metal})} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.9)$$

Zmiana wartości części rzeczywistej przenikalności z ujemnej na dodatnią (i odwrotnie) następuje dla częstotliwości plazmowej ω_p . Można to łatwo wykazać przy pomocy uproszczonego równania 1.9 dla przypadku gdy straty energetyczne są równe 0 ($i\gamma\omega = 0$). Równanie 1.9 po takim przekształceniu wygląda następująco:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.10)$$

Rys. 2. został utworzony na podstawie równania 1.10 i przedstawia zależność wartości przenikalności elektrycznej od zredukowanej częstotliwości (dla teoretycznego



Rys. 2. Wykres zależności zespolonej wartości przenikalności elektrycznej od zredukowanej częstotliwości (dla teoretycznego przypadku bez strat) [3].

Fig. 2. Plot of complex electric permittivity values of reduced frequency (for theoretical case without losses) [3].

przypadku bez strat). Częstotliwość plazmy ω_p (równanie 1.8) zależy głównie od koncentracji nośników swobodnych N . Dla większości metali jest ona w nadfiolecie, natomiast w przypadku półprzewodników, gdzie koncentracja nośników jest mniejsza, jest ona w podczerwieni. Powyżej częstotliwości plazmy metal jest przezroczysty dla fali elektromagnetycznej [3].

Teoretyczny opis Drude'go (równanie 1.9) jest jednak rozwiązaniem mocno uproszczonym. Nie uwzględnia on bowiem czynnika strat energetycznych pochodzących od rozpraszania elektronów z elektronami, elektronów z fononami, a także elektronów z defektami. Straty w zasadniczym stopniu determinują właściwości elektryczne, a także plazmowe danego materiału [16]. Z drugiej strony elektrony związane z jądrem mogą przemieszczać się między pasmami wskutek dostarczonej energii. Oddziaływanie te to tzw. przejścia międzypasmowe (*interband transitions*), które również powodują straty energetyczne w metalu.

2.2. Zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych - LSPR

Zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych (rezonans plazmowy) pojawia się gdy fala elektromagnetyczna o częstotliwości identycznej z częstotliwością drgań zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych pada na nanocząstkę plazmową [17]. Gdy na sferyczną nanocząstkę plazmową o przenikalności $\epsilon(\omega)$ umieszczoną w osnowie o przenikalności elektrycznej ϵ_M pada fala elektromagnetyczna o natężeniu pola elektrycznego E_0 i częstotliwości ω równej częstotliwości drgań zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych dochodzi do zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych. Zjawisko to objawia się wzrostem przekroju czynnego na rozpraszanie i absorpcję, jak również powstaniem silnych pól elektromagnetycznych wokół nanocząstki (*local field enhancement* - LFE). Dla nanocząstki sferycznej o średnicy $d \leq 20$ nm wielkość

powstałego pola elektrycznego można opisać tzw. przybliżeniem elektrostatycznym [18]:

$$E_{\text{ind}} = \frac{3E_0 \epsilon_M}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_M}, \quad [18] \quad (1.11)$$

gdzie:

E_{ind} – natężenie pola elektrycznego zaindukowane wokół nanocząstki,

E_0 – natężenie pola elektrycznego padającego na nanocząstkę,

$\epsilon(\omega)$ – część rzeczywista przenikalności elektrycznej nanocząstki odpowiadająca częstotliwości padającej fali ω ,

ϵ_M – część rzeczywista przenikalności elektrycznej osnowy odpowiadająca częstotliwości padającej fali ω .

Z równania 1.11 wynika, że gdy $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_M$ to mianownik równa się zero, a cały ułamek jest osobliwy. Wtedy pole zaindukowane E_{ind} jest wielokrotnie silniejsze niż pole padające na nanocząstkę. Jest to przykład zjawiska rezonansowego. Przybliżenie to jest prawdziwe w przypadku gdy straty energetyczne są zaniedbywalne. W realnych materiałach zawsze mamy do czynienia ze stratami np. wynikającymi z rezystencji materiału plazmowego co powoduje, że wzmożone natężenie pola elektrycznego jest ograniczone. Cechą LSPR jest to, że jego częstotliwość można zmieniać poprzez dobór wielkości, kształtu i położenia nanocząstek oraz rodzaju osnowy i rodzaju materiału z jakiego są wykonane nanocząstki. Dzięki temu istnieje możliwość sterowania rezonansem i dostosowania go do tych długości fali jakie mają być wykorzystane w zaplanowanych zastosowaniach.

3. Konwencjonalne materiały plazmowe

Materiały dla zastosowań w plazmowicy powinny charakteryzować się niskimi stratami międzypasmowymi (straty takie to przechodzenie elektronów z niższych na wyższe pasma wskutek dostarczonej energii) oraz niskimi stratami wewnątrzpasmowymi (to straty wynikające z rozpraszania elektronów na innych elektronach, fononach i defektach), odpowiednią koncentracją i mobilnością nośników oraz ujemnymi wartościami części rzeczywistej przenikalności elektrycznej. Konwencjonalnymi materiałami używanymi w plazmowicy w całym zakresie spektralnym (od nadfioletu do mikrofal) są najczęściej srebro i złoto [19]. Charakteryzują się one wysoką wartością przewodnictwa [20]. Wśród obecnie stosowanych materiałów plazmowych srebro charakteryzuje się najniższymi stratami dla zakresu światła widzialnego i bliskiej podczerwieni [21]. Pozwoliło to na wykorzystanie srebra jako materiału plazmowego do stworzenia supersoczewek i hypersoczewek [22], metamateriałów o ujemnych współczynniku załamania światła dla światła widzialnego, jak również zwiększenia wydajności paneli słonecznych wykonanych z warstw amorficznego krzemu [23 - 27]. Złoto w porównaniu ze srebrem ma

wyższą stabilność chemiczną w naturalnych warunkach, co również pozwala na wykorzystanie warstw złota w plazmowych biosensorach/ bioczułnikach [28 - 29].

Jednak metale szlachetne są drogimi materiałami o stosunkowo wysokich stratach optycznych, a jednocześnie otrzymywanie cienkich warstw metalicznych wysokiej jakości jest procesem bardzo trudnym [30], dlatego też na świecie poszukuje się materiałów alternatywnych, które mogłyby zastąpić dotychczas stosowane materiały konwencjonalne.

4. Alternatywne materiały plazmowe

Badania nad poszukiwaniem nowych materiałów plazmowych prowadzą m.in. grupy prof. Boltassev'y [19, 21,31], a także prof. Soukoulis'a [32 - 33]. W Tab. 1 przedstawiono przykładowe propozycje literaturowe grup alternatywnych materiałów plazmowych dla poszczególnych zakresów długości fal. W Tab. 1 przedstawiono również ich główne zalety i wady.

4.1. Światło widzialne

Ciekawą grupą alternatywnych materiałów plazmowych dla zakresu światła widzialnego są azotki metali przejściowych np. azotek cyrkonu ZrN, azotek tytanu TiN, azotek hafnu HfN oraz azotek tantalu TaN. Charakteryzują się one koncentracją nośników powyżej $10^{21}/\text{cm}^3$,

i pozwalają na intencjonalne sterowanie ich właściwościami optycznymi [34] oraz łatwo łączą się z podłożem krzemowym [35]. Analizując części rzeczywistą i urojoną przenikalności elektrycznej w funkcji długości fali wybranych azotków takich jak: TiN, TaN, HfN i ZrN otrzymanych techniką osadzania za pomocą lasera impulsowego (*Pulsed Laser Deposition* - PLD) [35] można określić ich przydatność dla zastosowań plazmowych. W zakresie widzialnym korzystnymi materiałami są azotki takie jak: TiN, HfN i ZrN, które charakteryzują się najniższymi wartościami strat optycznych. Jednak najkorzystniejszym azotkiem wydaje się być azotek tytanu [34]. Posiada on niskie wartości urojonej części przenikalności elektrycznej oraz ujemne wartości rzeczywistej części przenikalności elektrycznej dla zakresu długości fal światła czerwonego (620 - 780 nm). Również korzystnym parametrem w przypadku azotku tytanu jest znacznie wolniejszy (widoczny na Rys. 3a) spadek wartości rzeczywistej przenikalności elektrycznej w miarę wzrostu długości fali w porównaniu do cząstek metalicznych srebra i złota [34]. Ma to duże znaczenie dla niektórych zastosowań, takich jak na przykład możliwość ukrywania obiektów (*cloaking*) [40]. Dodatkowo azotek tytanu charakteryzuje się niższymi stratami w zakresie światła widzialnego (niższymi wartościami części urojonej przenikalności elektrycznej) niż złoto dla zakresu nadfioletu i światła widzialnego (250 - 500 nm) widocznymi na Rys. 3b. Wartość wzmocnienia pola elektromagnetycznego pochodzącego od zjawiska LSPR

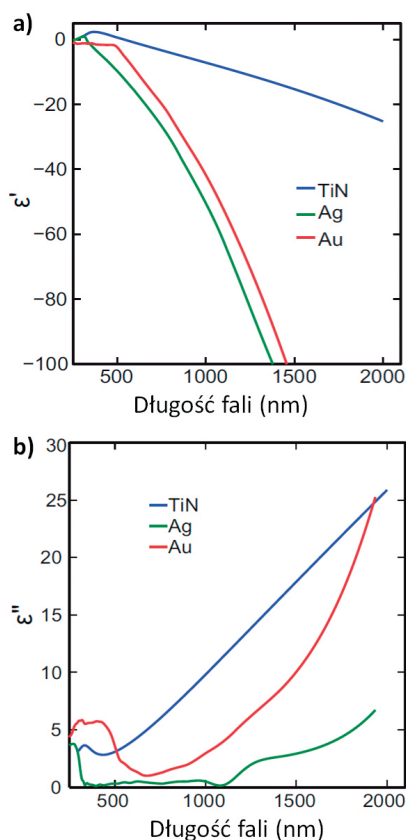
Tab. 1. Grupy i przykłady alternatywnych materiałów plazmowych.

Tab. 1. Groups and examples of alternative plasmonic materials.

Zakres długości fal	Grupa materiałów	Zalety	Wady	Przykłady materiałów
Światło widzialne (VIS)	Azotki metali przejściowych	Koncentracja nośników $>10^{21}/\text{cm}^3$, łatwe połączenie z podłożem krzemowym	Właściwości głównie zależą od technologii wytwarzania	ZrN TiN HfN TaN [36 - 37]
Światło widzialne i bliska podczerwień (VIS i NIR)	Domieszkowane przewodzące materiały tlenkowe (TCO)	Wysoka wydajność, niskie straty materiałowe	Ograniczona koncentracja nośników $<10^{21}/\text{cm}^3$, właściwości głównie zależą od technologii wytwarzania	ITO – Sn: In_2O_3 GZO – Ga: ZnO AZO – Al: ZnO ATO – Sb_2O_3 : SnO_2 [35, 38]
Daleka podczerwień (F-IR)	Grafen	Możliwe dostrojenie właściwości plazmonów grafenowych, eliminacją wzbudzenia elektron-dziura	Brak masowej produkcji, krótka długość rozchodzenia fali elektromagnetycznej	Grafen [39]
Mikrofale	Metale	Niskie straty	Gwałtowna zmiana oporności wraz ze zwiększeniem długości fali	Cu Al Cr Ir [32]

dla nanocząstek sferycznych TiN jest nieco mniejsza niż dla Au, jednak całkowita wydajność azotku tytanu i złota jest porównywalna [34].

Dodatkową zaletą azotku tytanu jest dużo niższy koszt wytwarzania w porównaniu do złota. Cienkie warstwy azotku tytanu osadzone na krystalicznych podłożach szafirowych mogą tworzyć warstwy ciągłe powstałe w wyniku wzrostu epitaksjalnego [34].

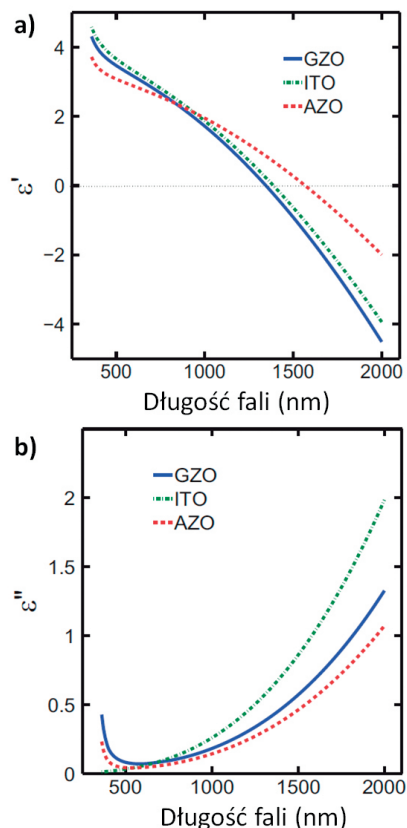


Rys. 3. Przenikalność elektryczna materiałów TiN, Ag i Au w zakresie 250 - 2000 nm: część rzeczywista (a) i urojona (b) [34].

Fig. 3. Electric permittivity of TiN, Ag, and Au in 250 - 2000 nm range: real (a) and imaginary part (b) [34].

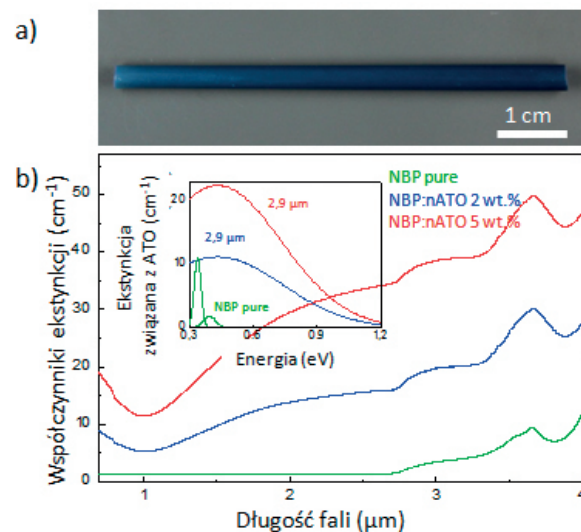
4.2. Bliska i średnia podczerwień

Inną z proponowanych grup materiałów dla zakresu podczerwieni są domieszkowane przezroczyste tlenki przewodzące [35 - 36] (*Transparent Conductive Oxide* - TCO), takie jak: tlenek cynku domieszkowany glinem Al:ZnO (AZO), tlenek cynku domieszkowany galem Ga:ZnO (GZO), tlenek cyny domieszkowany tlenkiem antymonu Sb_2O_3 :SnO₂ (ATO) oraz tlenek indy domieszkowany cyną Sn:In₂O₃ (ITO), który jest stosowany w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych. Tlenki te umożliwiają otrzymanie materiałów wysokiej wydajności dzięki wysokiej, ale jednak ograniczonej koncentracji nośników [41] (do $\sim 10^{21}/cm^3$) oraz charakteryzują się niskimi stratami optycznymi. Właściwości tych materiałów zależą w głównej mierze od technologii ich wytwarzania.



Rys. 4. Przenikalność elektryczna dla warstw tlenków TCO otrzymanych metodą PLD w zakresie 400 - 2000 nm: część rzeczywista (a) i urojona (b) [42].

Fig. 4. Electric permittivity of TCO layers, obtained by PLD method, in 400 - 2000 nm range: real (a) and imaginary part (b) [42].



Rys. 5. Zdjęcie a), oraz wykres współczynnika ekstynkcji, b) w zależności od długości fali, szkła NBP domieszkowanego 2 i 5 % wag. nanocząstek ATO, otrzymanego przy użyciu metody NPDD [42].

Fig. 5. Pictures a) and extinction coefficient b) of NBP glass doped with 2 and 5 wt.% of ATO nanoparticles obtained by NPDD method [42].

W przypadku otrzymywania warstw metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej straty optyczne są zależne od grubości otrzymanych struktur. Porównując tlenki GZO, ITO i AZO (Rys. 4) otrzymane metodą PLD [35] najkorzystniejszym tlenkiem wydaje się być AZO, który charakteryzuje się najłagodniejszym spadkiem rzeczywistej części przenikalności elektrycznej oraz najniższymi wartościami urojonej części przenikalności elektrycznej odpowiadającej stratom optycznym. Przy wykorzystaniu AZO uzyskano strukturę warstwową AZO/ZnO, która charakteryzuje się ujemnym współczynnikiem załamania światła w zakresie długości fal bliskiej podczerwieni [36]. Inną techniką pozwalającą na otrzymanie materiałów plazmonicznych opartych na TCO jest metoda bezpośredniego domieszkowania nanocząstkami (*NanoParticle Direct Doping* - NPDD) [42]. Na Rys. 5 zaprezentowano matrycę szklaną domieszkowaną ATO (Rys. 5a). Materiał, który uzyskano w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie, wykazywał rezonans LSPR w zakresie średniej podczerwieni dla długości fali 3,7 μm (Rys. 5b) [42].

4.3. Daleka podczerwień

Perspektywnym materiałem plazmonicznym w zakresie dalekiej podczerwieni wydaje się być grafen [43] ze względu na swoje unikatowe właściwości, takie jak silnie nieliniowe właściwości optyczne, posiadanie wewnętrznych tunelowanych plazmonów oraz niski czynnik rozpraszania [44]. Zaletą stosowania grafenu w plazmonice może być dostrojenie właściwości plazmonów grafenowych poprzez zastosowanie bramek napięciowych czy też domieszek chemicznych [45]. Domieszkowanie grafenu wiąże się również z eliminacją wzbudzenia elektron-dziura. Zainteresowanie wzbudzają również nanostruktury warstwowe i dyskowe. Plazmony w takich strukturach ulegają łatwiej wzbudzeniu z powodu braku symetrii translacyjnej tych struktur [46]. Połączenie grafenu z konwencjonalnymi nanostrukturami plazmonicznymi może zapewnić wysokoczułe chemiczne sensory oraz biosensory, nowe nieliniowe optyczne elementy czy też fotodetektory o wyższej czułości niż dotychczasowa [37].

4.4. Mikrofałe

Kolejną grupą alternatywnych materiałów plazmonicznych dla zakresu mikrofał wydają się być metale, takie jak miedź, aluminium, chrom lub iryd [32]. Dla częstotliwości mikrofałowych miedź charakteryzuje się najmniejszą rezystancją. Czynniki rozpraszające w zakresie częstotliwości mikrofałowych są bardzo małe, dodatkowo w metalach obserwujemy niskie straty. Jednak przejścia międzypasmowe dla fali o długości 560 nm zwiększają rezystancję miedzi aż do zakresu podczerwieni.

5. Metody otrzymywania materiałów plazmonicznych

Wyróżnia się dwie główne grupy metod wytwarzania materiałów plazmonicznych, tzw. metody *top down* [47 - 48] oraz metody *bottom-up*. Pierwsza grupa metod *top-down* nazywana jest budowaniem z góry do dołu. Polega ona na zmniejszeniu wymiarów budowanych elementów poprzez zastosowanie odpowiednich urządzeń lub metod trawienia. W tej grupie metod wytwarzanie materiałów opiera się przede wszystkim na wyspecjalizowanych technikach litograficznych. Wśród nich wyróżnia się takie techniki jak: nanodrukowanie litograficzne, metody miękkiej litografii, czy też metody bazujące na użyciu skaningowego mikroskopu tunelowego (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) oraz technikę bezpośredniego trójwymiarowego drukowania za pomocą lasera (*3D Direct Laser Writing*). Kolejną grupą wytwarzania materiałów plazmonicznych są metody *bottom-up* [49]. Oznaczają one budowę materiału od podstaw, atom po atomie, czy też cząstka po cząstce. Do tych metod zalicza się metody bazujące na samoorganizacji oraz metodę bezpośredniego domieszkowania nanocząstkami [42]. Techniki osadzania z fazy gazowej również klasyfikuje się do grupy metod *bottom-up*. Jednakże warstwy (najczęściej metaliczne) otrzymane przy pomocy inżynierii powierzchni nanosi się na materiały (dielektryczne) z ukształtowaną strukturą przy pomocy technik litograficznych.

Uzyskanie materiałów plazmonicznych technikami *top-down* z kontrolowaną odpowiedzią optyczną w zakresie widzialnym jest dużym wyzwaniem. Również metody litograficzne posiadają pewne ograniczenia. Prowadzą najczęściej do uzyskania struktur dwuwymiarowych w postaci cienkich warstw, których właściwości i zastosowania są mocno ograniczone przez obecnie stosowane technologie.

5.1. Metody *top-down*

5.1.1. Standardowe techniki litograficzne

Przykładami technik należących do grupy metod *top down* są litografia wiązką elektronów (*Electron Beam Litography* - EBL) i litografia wiązką jonów (*Focus Ion Beam* - FIB). Umożliwiają one uzyskanie pożądanej nanostruktury w dwóch etapach. Pierwszy z etapów polega na utwardzeniu rezystu za pomocą wiązki elektronów lub jonów. W drugim etapie nanostruktury zostają wytrawione poprzez głębokie trawienie plazmowe np. techniką jonów reaktywnych (*Reactive Ion Etching* - RIE). Otrzymane nanostruktury charakteryzują się bardzo wysoką rozdzielczością rzędu kilku nanometrów. Wyróżnia się również technikę fotolitografii [50] wykorzystującą wiązkę światła, w której do otrzymania pożądanej nanostruktury dodatkowo stosuje się odpowiednio przygotowaną maskę. Jest to metaliczna płytkę z odpowiednio dobranymi otworami przez które przepuszczana jest wiązka światła. Zmienia

ona strukturę polimerowego fotorezystu, który może być łatwo usuwalny (fotorezyst negatywny) lub może zabezpieczyć strukturę przed usunięciem (fotorezyst pozytywny). Ostatnim etapem uzyskania nanostruktury podobnie jak we wcześniejszych technikach litograficznych jest etap głębokiego trawienia plazmowego.

5.1.2. Techniki miękkiej litografii

Do grupy metod budowania z góry do dołu zalicza się również techniki nanodrukowania litograficznego (*Nanoimprint Lithography* - NIL) [51] lub nanodrukowania litograficznego w temperaturze pokojowej (*Room Temperature Nanoimprint Lithography* - RTNIL). RTNIL to niedroga i wysokowydajna niekonwencjonalna technika miękkiej litografii (*Soft Lithography*). Za pomocą techniki RTNIL otrzymano m.in. aktywne optycznie, płaskie, chiralne fotoniczne metamateriały [52]. Technika nanodrukowania oparta jest na powieleniu nanostruktury na stemplu polimerowym. Stemple formuje się wylewając materiał polimerowy na przygotowany wzornik z odpowiednio przygotowaną geometrią wzorów. Wzorzec, którym jest najczęściej podłoże kwarcowe otrzymuje się poprzez mikroobróbkę, czy też współczesne techniki litografii, np. litografii wiązki elektronów, litografii wiązki jonów lub trawieniu plazmowym. W przypadku litografii wiązki elektronów do odwzorowania wzoru wykorzystywana jest skolimowana wiązka elektronów zogniskowana do rozmiaru około $1 \div 1,5$ nm. Zostaje ona wytworzona w kolumnie próżniowej. Promień elektronów skanuje każdy element powierzchni pokrytej wcześniej żywicą, najczęściej substancją organiczną, np. polimetakrylanem metylu PMMA. Podczas skanowania wiązka elektronów utwardza łańcuchy polimerowe żywicy co powoduje że wypełnia ona przestrzeń pomiędzy reliefem stempla. W ten sposób po utwardzeniu formuje się warstwa z odpowiednio odtworzonym wzorem nanostruktury. Kolejno następuje trawienie miejsc nie pokrytych żywicą co formuje ostatecznie nanostrukturę. Wyróżnia się również technikę nanodruku (*Nano-transfer printing* - nTP) [53], gdzie stempel polimerowy pokrywa się warstwą metalu np. złota, a następnie przykładą do specjalnie przygotowanej powierzchni pokrytej substancjami silnie adhezyjnymi. W wyniku tego następuje transfer uformowanego na stemplu metalu na powierzchnię podłoża.

5.1.3. Techniki bazujące na skaningowych mikroskopach tunelowych

Nanostruktury plazmoniczne można również otrzymać przy pomocy skaningowych mikroskopów tunelowych, które kontrolują warunki wzrostu warstw. Struktura powstaje wówczas dzięki igle, która odwzorowuje daną strukturę podczas skanowania materiału przewodzącego prąd elektryczny.

5.1.4. Technika bezpośredniego trójwymiarowego drukowania za pomocą lasera

W celu otrzymania objętościowych materiałów

plazmonicznych metodą *top-down* stosuje się technikę szybkiego prototypowania (*Rapid Prototyping* - RP) jaką jest bezpośrednie trójwymiarowe drukowanie za pomocą lasera (*3D Direct Laser Writing*). Technika ta wykorzystuje efekt polimeryzacji specjalnie dobranej żywicy w wyniku działania lasera femtosekundowego, a także zjawiska nieliniowej absorpcji. Wiązka laserowa powoduje lokalne zmiany w strukturze chemicznej polimeru dzięki zjawisku nieliniowej absorpcji. W wyniku tego zmienione strukturalnie miejsca stają się niewrażliwe na trawienie w odróżnieniu od nienapromieniowanych. Po zastosowaniu trawienia nienapromieniowane miejsca są usuwane, a otrzymany wzór aby miał zastosowanie w plazmonce jest pokrywany metalem [54]. W literaturze [55] można również spotkać modyfikację tej metody polegającą na posrebrzaniu otrzymanej struktury bezprądowymi metodami, w wyniku autokatalicznego osadzania.

5.2. Metody *bottom-up*

5.2.1. Techniki osadzania z fazy gazowej

W obszar metod *bottom-up* wchodzi metody osadzania materiałów z fazy gazowej, dzięki którym można uzyskać warstwy materiałów. Wyróżnia się dwie odmiany osadzania z fazy gazowej: fizyczne (*Physical Vapour Deposition* - PVD) oraz chemiczne (*Chemical Vapour Deposition* - CVD). W przypadku metod osadzania fizycznego naniesiona powłoka ma charakter adhezyjny, a jej właściwości zależą od czystości podłoża. Sam proces otrzymywania materiałów przy pomocy metod PVD polega na uzyskaniu par materiału, które są transportowane na powierzchnię gdzie ulegają kondensacji i następuje wzrost powłoki. Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej polegają na wprowadzeniu do komory substratów gazowych, gdzie na podłożu zachodzą odpowiednie reakcje chemiczne prowadzące do powstania warstwy.

Porównując obie metody osadzania z fazy gazowej w przypadku metody PVD można obrabiać tylko płaskie lub proste kształty, gdyż proces ten wymaga obrotu pokrywanych elementów. W przypadku metody CVD można pokrywać również elementy trójwymiarowe, gdyż w procesie tym nie jest wymagany obrót obrabianych elementów. Jednak podczas stosowania metody CVD może wystąpić problem z trudnością zbilansowania reakcji rozpadu związków w całej objętości komory roboczej, co wiąże się z wytworzeniem mniej czystych warstw. Metoda PVD jest tzw. „czystą technologią” gdyż nie wymaga stosowania szkodliwych związków chemicznych, natomiast metoda CVD wykorzystuje w większości związki niebezpieczne lub toksyczne. Eliminacją związków toksycznych w metodzie CVD jest wprowadzenie odmiany tej metody z użyciem związków metaloorganicznych (*Metalorganic Chemical Vapour Deposition* - MOCVD). Związki metaloorganiczne pozwalają na obniżenie temperatury reakcji chemicznych. Poza tym: (i) zanieczyszczenia pochodzące z materiałów prekursorowych powodują pogorszenie właściwości optycznych warstwy, (ii) odparowane lub

rozpylone warstwy metali otrzymane techniką CVD są chropowate oraz polikrystaliczne, co wpływa na zwiększenie rozpraszania związanego z granicami ziaren, oraz (iii) problem stanowi również warstwa srebrna, która poniżej 30 nm jest zawsze nieciągła [56].

5.2.1.1. Technika epitaksji z wiązek molekularnych

Ciekawą techniką wydaje się być metoda epitaksji z wiązek molekularnych (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE). Dzięki tej metodzie można otrzymać bardzo czyste warstwy ze względu na użycie wysokiej próżni (10^{-9} Pa) podczas wytwarzania materiału. Dodatkową jej zaletą jest łatwość domieszkowania i uzyskanie warstw o określonym składzie chemicznym oraz wysoka precyzja wytwarzania warstw na poziomie pojedynczej warstwy. Jednak główną wadą tej metody jest jej wysoka cena oraz bardzo wolny przyrost warstwy, rzędu kilku nm/min.

5.2.1.2. Technika osadzania za pomocą lasera impulsowego

Cienkie warstwy złota [57] do zastosowań plazmowych można otrzymać przy pomocy metody osadzania za pomocą lasera impulsowego. Bazuje ona na zjawisku ablacji laserowej, czyli gwałtownego odparowania warstwy atomowej na skutek obniżenia energii wiązania między cząsteczkami poprzez kwanty promieniowania laserowego o wysokiej energii. Padająca na lity materiał (tzw. tarcza) wiązka lasera impulsowego prowadzi do odparowania części materiału w postaci plazmy, która osadza się na podłożu tworząc warstwę. Możliwe jest uzyskanie struktur wielowarstwowych poprzez umieszczenie kilku materiałów odparowanych na stoliku obrotowym w komorze roboczej. Zaletą metody PLD jest kontrola wzrostu i grubości otrzymanej warstwy poprzez dobór wartości energii impulsów lasera. Dodatkową zaletą jest duża ilość możliwych materiałów odparowywanych oraz wysoce podobna struktura krystaliczna materiału odparowywanego i otrzymanej warstwy. Jednak warstwy uzyskane metodą PLD mogą zawierać fragmenty mikrostruktury materiału odparowywanego o średnicy do 1 μm , które obniżają właściwości warstw. Dodatkowo grubość osadzanych warstw może być niejednakowa, gdyż plazma podczas ablacji rozszerza się w kierunku prostopadłym do odparowywanego materiału.

5.2.1.3. Technika osadzania warstw atomowych

Techniką wytwarzania cienkich warstw poprzez sekwencyjny proces chemiczny jest technika osadzania warstw atomowych (*Atomic Layer Deposition* - ALD). Najczęściej wykorzystuje się w niej dwa prekursor, czyli związki chemiczne, które sekwencyjnie reagują z powierzchnią tworząc kolejne warstwy atomowe. Proces ALD oparty jest na: (i) nasycaniu, (ii) chemisorpcji, (iii) kontrolowanej reakcji powierzchniowej i (iv) sekwencyjności. W metodzie ALD stosuje się niskie temperatury osadzania (do ~ 500 °C). Wyróżnia się dwie odmiany metody ALD: termiczną oraz plazmową. Plazmowe

wspomaganie reakcji powierzchniowych obniża temperaturę osadzania i zwiększa grupy osadzanych materiałów (możliwość osadzania azotków, metali i węglików metali przewodzących). Zaletami warstw otrzymanych techniką ALD jest jednorodna, powtarzalna, nieporowata struktura. W trakcie procesu możliwa jest dokładna kontrola grubości warstwy. Jednak głównymi wadami tej metody są koszty i niska szybkość osadzania warstw ~ 1 Å/cykl, gdzie czas cyklu dla pojedynczej płytki krzemu wynosi 0,5 s, a dla większych wsadów ~ 40 s. Warstwy ALD stosowane w plazmonice to m.in. Zn-Al₂O₃-Pt-Al₂O₃ [58] czy też Al:ZnO [59].

5.2.2. Techniki oparte na samoorganizacji

5.2.2.1. Samoorganizacja kopolimerów blokowych

Inną z grup metod *bottom-up* są metody bazujące na chemicznych mechanizmach naturalnej samoorganizacji np. samoorganizacji kopolimerów blokowych (*self-assembly of block copolymers*). Polegają one na otrzymaniu periodycznych nanostruktur domenowych na drodze mikroskopowej separacji faz. Kopolimery powstają z połączenia dwóch odrębnych bloków polimerowych o identycznej serii monomerów, które mogą być niestabilne termodynamicznie jednak w wyniku połączenia tworzą kopolimer o minimalnej energii swobodnej [60]. Geometria struktur domenowych wynika m.in. (i) ze stosunku udziału merów jednego i drugiego bloku polimerowego, (ii) ze stopnia polimeryzacji, czy też (iii) zmian temperatur bloków polimerowych. Samoorganizacja doprowadza do powstania uporządkowanych struktur o różnej morfologii: sferycznej, cylindrycznej, struktur biciających, struktur lamelarnych czy też złożonych hierarchicznych zespołów [61]. Przykładem struktur samoorganizujących się są łańcuchy DNA na bazie chiralnych plazmowych nanostruktur z dopasowaną odpowiedzią optyczną [62 - 63].

5.2.2.2. Samoorganizacja do pojedynczych warstw nanocząstek

Istnieje również metoda samoorganizacji do pojedynczych warstw nanocząstek. Metoda ta polega na dynamicznym odparowaniu nanocząstek na powierzchni rozdziału ciecz-powietrze, które prowadzi do nukleacji wysp nanocząstek, a następnie do wzrostu monowarstwy. Tak wytworzone warstwy mogą znaleźć zastosowanie w czujnikach, magnetycznych nośnikach danych czy też urządzeniach optycznych [64].

5.2.2.3. Samoorganizacja ciekłych kryształów

W przypadku metod *bottom-up* można uzyskać objętościowe materiały plazmowe. Podczas samoorganizacji ciekłych kryształów uzyskuje się trójwymiarowy syntetyczny materiał wykazujący silne rezonanse w zakresie widzialnym [65]. Metamateriał zbudowany jest z dwóch faz. Pierwsza z nich to gęsto upakowane metaliczne nanocząstki charakteryzujące się rezonansem Lorentza dla zbiorczych częstotliwości plazmonów. Drugą fazę

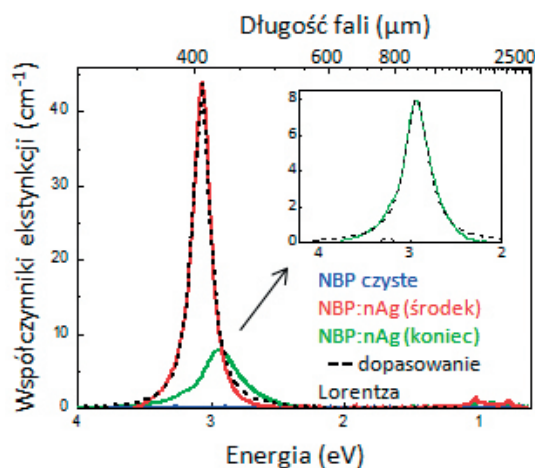
stanowi materiał rozmieszczony w sieci regularnej, który wykazuje rezonanse przenikalności wywołane rezonansem Mie związanym z trybem magnetycznym pojedynczych metamateriałowych sfer [58].

5.2.3. Technika bezpośredniego domieszkowania nanocząstkami

Inną propozycją otrzymywania objętościowych materiałów plazmonicznych jest metoda NPDD [42]. Umożliwia ona wytwarzanie materiałów w procesie niechemicznym. Zaletą metody NPDD oprócz otrzymania materiałów objętościowych jest deaglomeracja nanocząstek w otrzymywanych materiałach [42]. Aglomeraty nanocząstek plazmonicznych nie wykazują wcale lub wykazują słabe zjawiska rezonansowe co sprawia, że są nieprzydatne w plazmonice. Deaglomeracja w metodzie NPDD powstaje na skutek powstania procesów mikrowawitacji w kapilarze. Powstałe mikropęcherze implodują w wyniku wzrostu wewnętrznego ciśnienia i doprowadzają do mechanicznego rozbijania aglomeratów nanocząstek w wyniku utworzonych silnych fal uderzeniowych. Innymi atutami tej metody są: (i) szybkość otrzymywania kompozytów, (ii) niski koszt, (iii) zachowanie pierwotnej postaci domieszki w kompozycie poprzez kontrolę wielkości i kształtu wprowadzanych nanocząstek, czy też (iv) możliwość otrzymania kompozytów domieszkowanych cząstkami, zarówno metalicznymi jak i niemetalicznymi.

Przykładem materiałów otrzymanych w ITME metodą NPDD są pręty widoczne na Rys. 6. Czyste szkło borofosforanu sodu $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (NBP) otrzymane przy pomocy NPDD przedstawiono na Rys. 6a. Natomiast Rys. 6b przedstawia pręt domieszkowany nanocząstkami srebra. Na dole rysunku pręt położony jest na białym tle. Białe światło przechodzi przez pręt, odbija się od tła i wraca do oczu obserwatora – widzi się zatem pręt w świetle przechodzącym i ma on żółte zabarwienie. Na górze tego samego zdjęcia pręt położony jest na ciemnym tle. Światło przechodzące jest absorbowane przez ciemne tło (po przejściu przez pręt), a do oczu obserwatora dociera światło odbite i rozproszone – pręt przybiera kolor niebieski. Efekt zmiany koloru wynika ze zjawiska zlokalizowanego rezonansu plazmonowego oraz efektu dichroicznego mającego miejsce w tym materiale.

Rezonans plazmoniczny dla sferycznych nanocząstek srebra o średnicy ~ 20 nm i otoczenia (NBP) o współ-

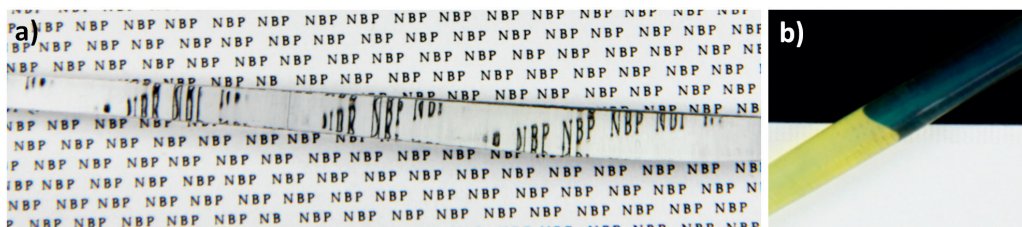


Rys. 7. Wykres współczynnika ekstynkcji dla szkła NBP domieszkowanego 0,15 % wag. nanocząstek srebra przy użyciu metody NPDD [42].

Fig. 7. Extinction coefficient of NBP glass doped with 0.15 wt.% of silver nanoparticles obtained by NPDD method [42].

czynniku załamania światła równym $n = 1,5$ występuje przy długości fali ~ 400 nm (barwa fioletowo - niebieska). Fala o częstotliwości rezonansowej jest bardzo silnie absorbowana i rozpraszana przez plazmoniczne nanocząstki.

Obecność LSPR w zakresie fali niebieskiej potwierdzono na Rys. 7, który przedstawia wykres współczynnika ekstynkcji dla kompozytu NBP domieszkowanego 0,2 wag. % nanocząstek srebra w zależności od długości fali/energii fotonów. Krzywa granatowa odpowiada współczynnikowi ekstynkcji czystego, niedomieszkowanego szkła. Krzywa czerwona odpowiada współczynnikowi ekstynkcji środkowego fragmentu domieszkowanego pręta, natomiast krzywa zielona przedstawia współczynnik ekstynkcji końcowego fragmentu domieszkowanego pręta. Współczynnik ekstynkcji został wyliczony z pomiarów transmisji przy uwzględnieniu współczynników odbicia od szkła i grubości próbki. Pík rezonansowy dla długości fali ~ 404 nm świadczy o rozdzieleniu aglomeratów cząstek srebra w trakcie procesu domieszkowania. Dodatkowo możliwość opisu piku funkcją Lorentza pozwala stwierdzić, że materiał wykazuje bardzo niewielkie straty optyczne, co również jest charakterystyczne dla cząstek, które nie tworzą aglomeratów.



Rys. 6. Zdjęcie: a) czystego szkła NBP oraz b) szkła domieszkowanego nanocząstkami srebra (0,15 wag. %) otrzymanego przy użyciu metody NPDD [42].

Fig. 6. Pictures of: a) pure NBP glass and b) NBP glass doped with 0.15 wt.% of silver nanoparticles obtained by NPDD method [42].

6. Podsumowanie

W pracy dokonano przeglądu propozycji materiałów alternatywnych dla plazmoniki. Przedstawiono technologię otrzymywania tych materiałów w postaci warstw i materiałów objętościowych. Dokonano krótkiej charakterystyki każdej grupy proponowanych alternatywnych materiałów oraz samych metod ich otrzymywania.

7. Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu MAESTRO „Materiały plazmoneczne nowej generacji”. Autorzy dziękują wszystkim autorom publikowanych wcześniej rysunków za pozwolenie zaprezentowania ich w poniższej publikacji. Podziękowania autorzy również kierują do dr inż. Piotra Nygi za cenne uwagi w poniższej pracy. Autorzy dziękują także za finansowanie programowi TEAM (projekt badawczy Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego Program Operacyjny, Innowacyjna Gospodarka).

8. Literatura

- [1] Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W.: Surface plasmon subwavelength optics, *Nature*, 2003, 424, 824 - 830
- [2] Schuller J. A., Barnard E. S., Cai W., Chul Jun Y., et al.: Plasmonics for extreme light concentration and manipulation, *Nature Mater.*, 2010, 9, 193
- [3] Maier S. A.: Plasmonics: Fundamentals and applications, *Springer*, 2007
- [4] Hryciw A., Ch. Jun Y., Brongersma M.: Electrifying plasmonics on silicon, *Nature Materials*, 2010, 9, 3 - 4
- [5] Stipe B. C. et al.: Magnetic recording at 1,5 Pb m-2 using an integrated plasmonic antenna, *Nature Photon.*, 2010, 4, 484 - 488
- [6] Atwater H. A., Polman A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, 2010, 9, 205 - 213
- [7] Lal S., Clare S. E., Halas N. J.: Nanoshell-enabled photothermal cancer therapy: impending clinical impact, *Accounts Chem. Res.*, 2008, 41, 1842 - 1851
- [8] Challener W. A. et al.: Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer, *Nature Photon.*, 2009, 3, 220 - 224
- [9] Stockman M., Bergman D. J.: Surface plasmon amplification by simulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmon in nanosystems, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, 2, 1 - 4
- [10] Noginov M. A., Zhu G., Belgrave A. M., Bakker R., Shalaev V. M., Narimanov E. E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U.: Demonstration of a spaser-based nanolaser, *Nature*, 2009, 460, 1110 - 1112
- [11] Henzie J., Lee M. H., Odom T. W.: Multiscale patterning of plasmonic metamaterials, *Nature Nanotechnology*, 2007, 2, 549 - 554
- [12] Anker J. N., et al.: Biosensing with plasmonic nanosensors, *Nature Materials*, 2008, 7, 442 - 453
- [13] Sönnichsen C. et al.: A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles, *Nature Biotechnol.*, 2005, 23, 741 - 745
- [14] Drude B.: Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.*, 1900, 1, 566 - 613
- [15] Maxwell J. C.: Philosophical transactions of the Royal Society of London, 1865, 155, 459 - 512
- [16] Fedotov V.: Alternative route to low-loss plasmonics, META, 2012
- [17] Bohren C. F., Huffman D.: Absorption and scattering of light by small particles, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2004
- [18] Kreibitz U., Vollmer M.: Optical properties of metals cluster, *Springer-Verlag*, 1995, 25, 535
- [19] Naik G. V., Shalaev V. M., Boltasseva A.: Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver, *Adv. Mater.* 2013, 25, 3264 - 3294
- [20] Johnson P., Christy R.: Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B*, 1972, 6, 4370 - 4379
- [21] West P. R., Ishii S., Naik G. V., Emani N. K., Shalaev V. M., Boltasseva A.: Searching for better plasmonic materials, *Laser Photonics Rev.*, 2010, 4, 6, 795 - 808
- [22] Liu Z., Lee H., Xiong Y., Sun C., Zhang X.: Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects, *Science*, 2007, 315, 1686
- [23] Haugh F., Soderstrom T., Cubeo O., Terrazzoni-Daudrix V., Ballif C.: Plasmonic absorption in textured silver back reflectors on thin film solar cells, *J. Appl. Phys.*, 2008, 104, 064509
- [24] Ferry V. E., Verschuuren M. A., Li H. B. T., Verhagen E., Walters R. J., Schropp R. E. I., Atwater H. A., Polman A.: Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells, *Opt. Express*, 2010, 18A237 - A245
- [25] Pillai S., Catchpole K. R., Trupke T., Green M. A.: Surface plasmon enhanced silicon solar cells, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101093105
- [26] Beck F. J., Polman A., Catchpole K. R.: Tunable

- light trapping for solar cells using localized surface plasmons, *J. Appl. Phys.*, 2009, 105114310
- [27] Wei H., Ratchford D., Li X. Q., Xu H. X., Shih C. K.: Propagating surface plasmon induced photon emission from quantum dots., *Nano Lett.*, 2009, 94168 – 71
- [28] Homola J.: Present and future of surface plasmon resonance biosensors, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, 377528 – 39
- [29] Homola J., Yee S. S., Gauglitz G.: Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors Actuators B*, 1999, 543 – 15
- [30] Lindquist N. C., et al.: Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics, *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75, 036501
- [31] Naik G. V., Boltasseva A.: A comparative study of semiconductor-based plasmonic metamaterials, *Metamaterials*, 2011, 5, 1 – 7
- [32] Tassin P., Koschny T., Kafesaki M., Soukoulis C. M.: A comparison of graphene, superconductors and metals as conductors for metamaterials and plasmonics, *Nature Photonics*, 2012, 6, 259 - 264
- [33] Soukoulis C. M., Wegener M.: Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials, *Nature Photonics*, 2011, 5, 523 - 530
- [34] Feigenbaum E., Diest K., and Atwater H.: Unity-order index change in transparent conducting oxides at visible frequencies, *Nano Lett.*, 2010, 10, 2111 – 2116
- [35] Park D., Cha T., Lim K., Cho H., Kim T., Jang S., Suh Y., Misra V., Yeo I., Roh J., Park J., Yoon H.: Robust ternary metal gate electrodes for dual gate CMOS devices. „Electron Devices Meeting, 2001. IEDM '01. Technical Digest. International” 30 – 36
- [36] Naik G. V., Schroeder J. L., Ni X., Kildishev A. V., Sands T. D., Boltasseva A.: Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths, *Optical Materials Express*, 2012, 2, 4, 478 - 489
- [37] Boltasseva A., Naik G.V., Kim J.: Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range *Optical Materials Express*, 2011, 1, 6, 1090 - 1099
- [38] Naik G. V., Liu J., Kildishev A. V., Shalaev V. M., Boltasseva A.: Demonstration of Al:ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109, 23, 8834 - 8838
- [39] Grigorenko A. N., Polini M., Novoselov K. S.: Graphene plasmonics – optics in flatland, *Nature Photonics*, 2012, 6, 749 - 758
- [40] Okamoto K., Niki I., Shvartser A., Narukawa Y., Mukai T., Scherer A.: Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells, *Nature Materials*, 2004, 3, 9, 601 - 605
- [41] Minami T.: New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bull.*, 2000, 25, 8, 38 – 44
- [42] Gajc M., Surma H. B., Klos A., Sadecka K., Orłowski K., Nikolaenko A. E., Zdunek K., Pawlak D. A.: Nanoparticle direct doping: novel method for manufacturing three-dimensional bulk plasmonic nanocomposites, *Adv. Funct. Mat.*, 2012, 23, 27, 3443 - 3451
- [43] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K.: Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2005, 102, 10451
- [44] Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Geim A. K.: Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene, *Nature Physics*, 2006, 2, 620 - 625
- [45] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.: Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, 306, 666 – 669
- [46] Jablan M., Soljagic M., Buljan H.: Plasmons in graphene: fundamental properties and potential applications, *Proceedings of the IEEE*, 2013, 101, 7, 1689 – 1704
- [47] Liu N. et al.: Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies, *Nature Materials*, 2008, 7, 31 - 37
- [48] Nagpal P. et al.: Ultrasoother patterned metals for plasmonic and metamaterials, *Science*, 2009, 325, 5940, 594 - 597
- [49] Wurtz G. A., Pollard R., Hendren W., Wiederrecht G. P., Gosztola D. J., Podolskiy V. A., Zayats A.V.: Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality, *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 107 - 111
- [50] Lindquist N. C.: Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics, *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75, 036501
- [51] Wu W. et al.: Optical metamaterials at near and mid-IR range fabricated by nanoimprint lithography, *Appl. Phys. A*, 2007, 87, 2, 143 - 150
- [52] Chen Y. et al.: Nanoimprint lithography for planar chiral photonic meta-materials, *Microelectron. Eng.* 2005, 78-79, 612 - 617
- [53] Zaumseil J et al.: Three-dimensional nanostructures formed by nanotransfer printing, *Nano Lett.* 2003, 3, 9, 1223 - 1227

- [54] Deubel M. et al.: Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications, *Nature Materials*, 2004, 3, 444 - 447
- [55] Radke A. et al.: Three-dimensional bichiral plasmonic crystals fabricated by direct laser writing and electroless silver plating, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 3018 - 3021
- [56] Lindquist N. C. et al.: Engineering metallic nanoparticles for plasmonics and nanophotonics, *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75, 036501
- [57] Donnelly T., Krishnamurthy S., Carney K., McEvoy N., Lunney J. G.: Pulsed laser deposition of nanoparticle films of Au, *Applied Surface Science*, 2007, 254, 4, 1303 - 1306
- [58] Chung-Ting K., Yin-Yi H., Ching-Hsiang C., Jay S., Miin-Jang C.: Enormous plasmonic enhancement and suppressed quenching of luminescence from nanoscale ZnO films by uniformly dispersed atomic-layer-deposited platinum with optimized spacer thickness, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 49, 26204 - 26212
- [59] Santiago K., Mundle R., Samantaray C. B., Bahoura M., Pradhan A. K.: Nanopatterning of atomic layer deposited Al:ZnO films using electron beam lithography for waveguide applications in the NIR region, *Optical Materials Express*, 2012, 2, 12, 1743 - 1750
- [60] Bates F. S., Fredrickson G. H.: Block copolymers – designer soft materials, *Phys. Today*, 1999, 52, 2, 32
- [61] Mai Y., Eisenberg A.: Self-assembly of block copolymers, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5969 - 5985
- [62] Kuzyk A. et al.: DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response, *Nature*, 2012, 483, 311 - 314
- [63] Rothmund P. W. K.: Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, *Nature*, 2006, 440, 297 - 302
- [64] Bigioni P. et al.: Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers, *Nature Mater.*, 2006, 5, 4, 265 - 270
- [65] Rockstuhl C. et al.: Design of an artificial three-dimensional composite metamaterial magnetic resonances in the visible range of the electromagnetic spectrum, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 017401