

PACS 539.21:535.34:577.32

УДК 539.21:535.34:577.32

ВПЛИВ ТОПОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ НА ЕФЕКТ SEIRA

О. М. Фесенко

Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, м. Київ, 03680, Україна,
E-mail: fesenko@iop.kiev.ua.

ВПЛИВ ТОПОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ НА ЕФЕКТ SEIRA

О. М. Фесенко

Анотація. Проведено аналіз топології поверхні тонких металевих плівок та оцінено її вплив на підсилення ІЧ поглинання молекул α -Gly в ефекті SEIRA. Показано, що максимальне підсилення ІЧ поглинання біологічних молекул забезпечують плівки золота товщиною 200–250 Å, з середнім розміром шорсткостей по висоті 10–20 Å, з протяжністю 200–900 Å, еліпсоїдальної форми. Ці експерименти дозволили підібрати оптимальні параметри шорстких поверхонь золота для отримання максимального підсилення ІЧ поглинання молекул α -Gly. Отримані результати можна вподальшому використати при створенні чутливого ІЧ-сенсора на основі ефекту SEIRA для детектування малих кількостей речовини.

Ключові слова: α -Gly, SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption — підсилення інфрачервоного поглинання металевою поверхнею), коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання, поверхня золота, плазмони

INFLUENCE TOPOLOGY OF METAL SURFACE ON EFFECT SEIRA

О. М. Fesenko

Abstract. The analyze of topology of thin metal films was done and it's influence on enhancement of IR absorption by biological molecules was obtained. It was shown that high enhancement of IR absorption by biological molecules we could reach by adsorption molecules on Au films with thickness 200–250 Å, with medium size of roughness by high 10–20 Å and length 200–900 Å, ellipsoidal form. This experiment allows to find optimal parameters of rough Au surface for research high enhancement of IR absorption of α -Gly molecules. This data in future can be used to develop IR sensor based on effect SEIRA for detection small amount of biological molecules.

Keywords: α -Gly, SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), coefficient enhanced IR absorption, gold surface, plasmon

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА НА ЭФФЕКТ SEIRA

Е. М. Фесенко

Аннотация. Проведен анализ топологии поверхности тонких металлических пленок и сделана оценка ее влияния на усиление ИК поглощения молекул α -Gly в эффекте SEIRA. Показано, что максимальное усиление ИК поглощения биологическими молекулами можно достичь на пленках золота толщиной 200–250 Å, со средним размером шорсткостей по высоте 10–20 Å и с протяжностью 200–900 Å, эллипсоидальной формы. Эти эксперименты позволяют подобрать оптимальные параметры шорстких поверхностей золота для получения максимального усиления ИК поглощения молекул α -Gly. Полученные результаты

можно в дальнейшем использовать при создании чувствительного ИК — сенсора на основе эффекта SEIRA для детектирования малых количеств вещества.

Ключевые слова: α -Gly, SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption — усиление инфракрасного поглощения металлической поверхностью), коэффициент усиления ИК поглощения, поверхность золота, плазмоны

Вступ

Тонкі металеві плівки (острівцеві та шорстки) є зараз об'єктами фундаментальних та практичних досліджень [1], особливо широко вони використовуються в оптичних та електронних приладах [2]. З їх допомогою виявляються аномальні оптичні ефекти, такі як сильне поглинання світла наночастинками, ефект ГКР (в англomовній літературі SERS) та ефект SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption — підсилення інфрачервоного поглинання металевою поверхнею), який ми досліджуємо в цій роботі [3–5]. Ці ефекти виникають внаслідок збудження поверхневих плазмон-поляритонних хвиль і локальних (поверхневих) плазмонних збуджень [6,7]. Відомо, що частота і інтенсивність цих локальних (поверхневих) збуджень залежить від геометричних параметрів шорсткостей наноструктурованої поверхні металу.

У цій роботі експериментально досліджено вплив типу металу та топології його поверхні (форми та розміру шорсткостей, товщини плівки) на ефект SEIRA. Цей ефект полягає в підсиленні ІЧ поглинання молекул адсорбованих на шорстких або острівцевих плівках Au або Ag. В основі ефекту SEIRA виділяють два основних механізми [8–12]: електромагнітний, який полягає у підсиленні зовнішнього електромагнітного поля поблизу шорсткої металевої поверхні внаслідок взаємодії з поверхневими або локальними плазмонами, та молекулярний, який пов'язаний із зростанням дипольних моментів переходів та зміною поляризованості адсорбованих молекул біля поверхні металу. Але, кількісний вплив цих механізмів на підсилення залишається неясним [13,15]. У нашому випадку плазмони збуджуються в острівцях або в шорсткостях металевої плівки. Відомо, що частота плазмонних коливань залежить від форми та розмірів шорсткості (неоднорідності) поверхні, а отже, й від топології наноструктурованої поверхні. У цій роботі представлено результати

аналізу топології поверхні тонких металевих плівок та її вплив на ефект SEIRA. Досліджено серію плівок золота різної товщини (170–450 Å), отриманих за різних умов напилення і відпапу ($T=120$ та $240\text{--}250$ °C), що дозволило охопити різні топології поверхні.

1. Аналіз морфології поверхні золотої плівки

Було виготовлено та досліджено серію плівок золота різної товщини (170–450 Å), отриманих за різних умов напилення і відпапу ($T=120$ та $240\text{--}250$ °C). Плівки одержували шляхом термічного випаровуванням Au чистотою 99,999 % у вакуумі при тиску $10^{-6}\text{--}10^{-7}$ Торр на прозорі скляні пластини при кімнатній температурі зі швидкістю осадження $\sim 1\text{--}2$ нм/с. У процесі осадження Au товщину плівок контролювали за допомогою кварцового резонатора і характеризували так званою «масовою» товщиною. Морфологію поверхні вивчали за допомогою АСМ типу NanoScope IIIa, Digital Instrument. Як підкладки використовували пластини скла двох типів: Ф1 ($n=1,62$) та К8 ($n=1,52$), які відрізнялись способом і якістю полірування поверхні. У ході експерименту було показано, що підкладки зі скла типу К8 краще підходять для наших експериментів по дослідженню SEIRA ефекту. Це може бути пов'язано з тим, що поверхня скла типу Ф1 дуже неоднорідна, внаслідок цього зростає розсіяння світла. У подальшому для виготовлення серії підкладок було використано пластинки із скла типу К8.

Питання, яке виникло — якої товщини повинен бути адгезійний шар хрому і його вплив на рельєф напиленого зверху золота? Аналіз АСМ зображення поверхні скла типу К8 з напиленням шаром хрому показав, що плівки Cr з товщиною 50 і 100 Å мають острівцеву структуру. Якщо порівнювати рельєф поверхонь цих плівок між собою, то плівка Cr з товщиною 50 Å є більш зерниста і розміри острівців менші. Для ефекту SEIRA, нам потрібно створити якомога

шорсткішу поверхню золота, з малим розміром шорсткостей та їхньою щільною упаковкою, тому надалі при виготовленні серії підкладок нами напилявся адгезійний шар Cr з товщиною 50 Å. У подальшому для виготовлення підкладок з різною топологією поверхні на скло типу К8 напиляли золоті плівки різної товщини (170, 250, 350, 450 Å) як з адгезійним шаром Cr товщиною 50 Å так і плівки золота товщиною 250, 350, 450 Å без адгезійного шару Cr.

У цій роботі для зміни топології золотої поверхні використовувався відпал при температурах $T=240-250$ і 120 °C впродовж 30 хв. Виявлено різний вплив відпалу при температурі $T=250$ °C на тонкі, майже острівцеві плівки золота (170, 250 Å) та суцільні плівки золота (350, 450 Å). Наприклад, у тонких плівках золота відпал при $T=250$ °C призводить до збільшення геометричних розмірів шорсткості, а в товстих плівках відпал зменшує кількість шорсткостей та їхні розміри — нанорельєф стає плавним і згладженим. Прояв відпалу залежить не лише від товщини плівки, але й від температури і часу впродовж якого він відбувається. Це впливає з аналізу АСМ зображень і підтверджується розрахунковими даними середніх геометричних величин шорсткостей, які приведено в Таблиці 1. Для порівняння приведено АСМ зображення золотих плівок товщиною 450 Å без відпалу та при температурі відпалу 120 і 240 °C впродовж 30 хвилин (рис.1). Як видно, внаслідок відпалу при температурі 120 °C шорсткості поверхні зливаються і зерна об'єднуються, а їхня кількість стає меншою. При відпалі при температурі 240 °C краї шорсткостей (виступів або впадин) стають нечіткими і розмитими, рельєф поверхні стає плавнішим і плоскішим.

Для визначення середньо-статистичних геометричних параметрів шорсткості (або острівців) профіль поверхні отримано нами з АСМ вимірів, проведених в режимі періодичного контакту, скануванням на ділянці 2×2 мкм (256×256 точок). Статистичні геометричні параметри можна описати автоковаріаційною (або автокореляційною) функцією (АКФ):

$$\text{АКФ}(k) = \sum_{n=1}^{N-k} z_n * z_{n+k}, \quad (1)$$

де N — кількість точок в одному перерізі. АКФ є вимірюванням «самоподібності» профілю. Якщо поверхня випадкова, АКФ швидко прямує до нуля. Для поверхонь із Гаусівською

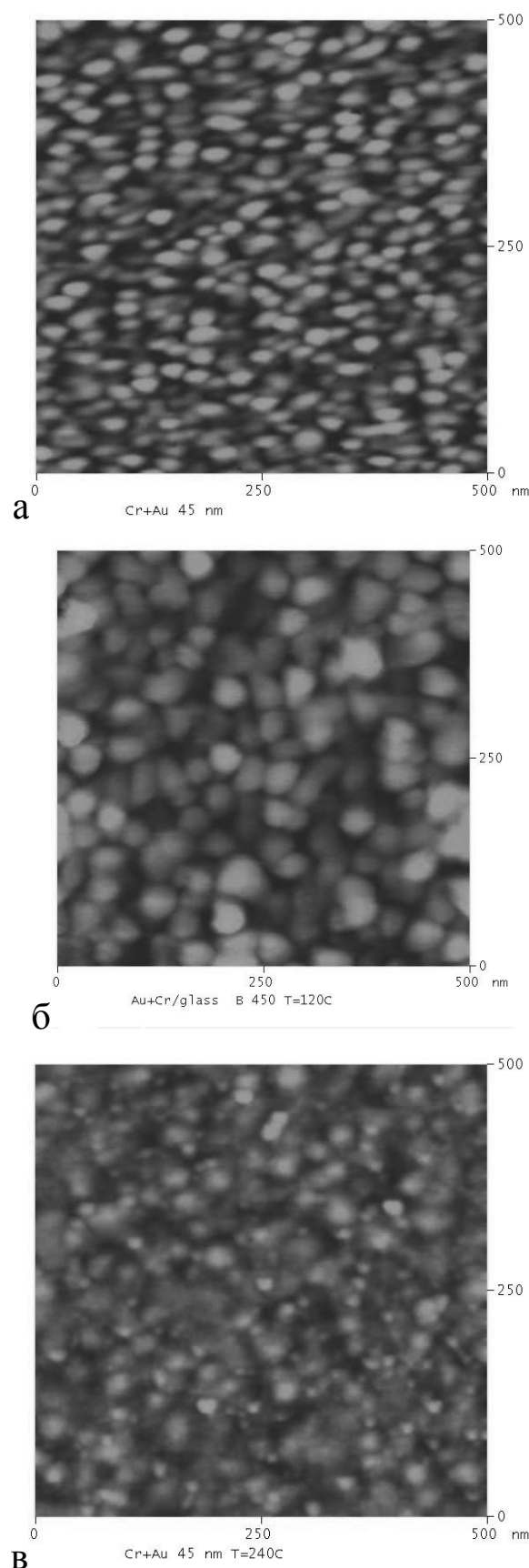


Рис. 1. 2D АСМ зображення поверхні Au товщиною 450 Å до відпалу (а) та після відпалу при $T=120$ °C (б) і при $T=240$ °C (в)

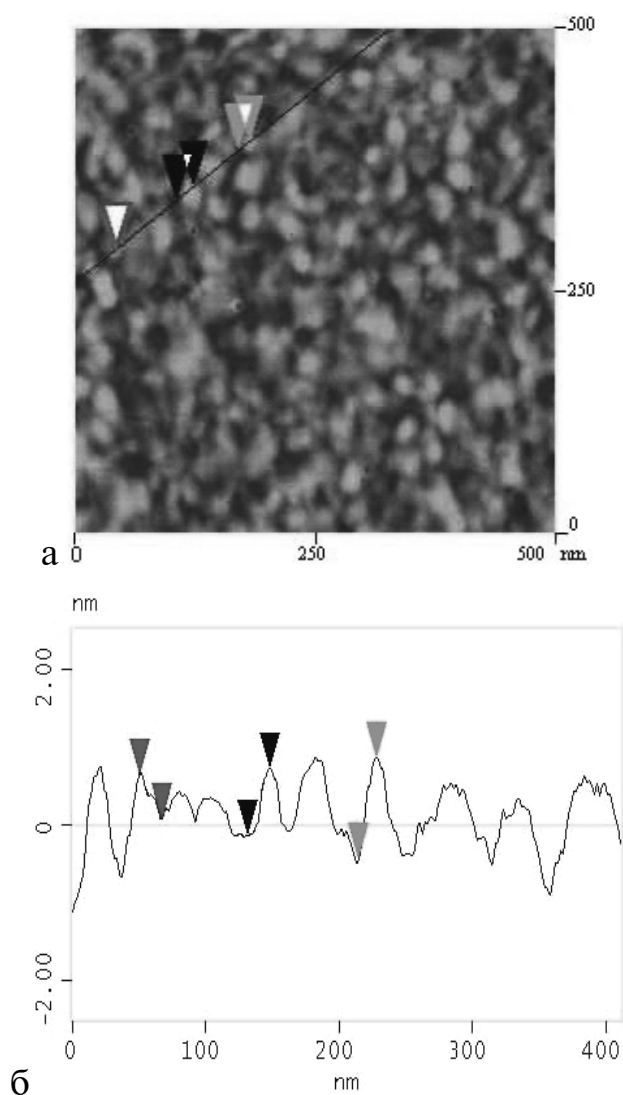


Рис. 2. АСМ зображення (а) та переріз (б) відпаленої при $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ плівки Au товщиною $250\text{ }\text{\AA}$ з адгезійним шаром хрому

шорсткістю $\text{AKF}(0)=\delta=\text{RMS}^2$. Довжина кореляції σ — довжина вздовж осі X, де функція автоковаріації вперше перетинає нуль.

Вихідна поверхня скла достатньо гладка, тому рельєф утворений переважно напиленими на поверхню індивідуальними острівцями або шорсткістю плівки золота. Тому розрахувавши АКФ поверхні, можна отримати усереднені геометричні параметри індивідуальних нерівностей поверхні металу.

Використовуючи АСМ зображення поверхонь золота, виділяли 50 зерен на кожній поверхні, через них проводили переріз, з якого також визначали висоту і ширину виступів рельєфу, які потім усереднювали. Наприклад, на Рис.2 наведено АСМ зображення та переріз, який проведений через зерна відпаленої при

$T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ плівки Au товщиною $250\text{ }\text{\AA}$ з адгезійним шаром хрому. Для цієї підкладки середня висота шорсткості золотої поверхні — $12\text{ }\text{\AA}$ та діаметр — $801\text{ }\text{\AA}$, що добре корелює з параметрами $\delta=11,2\text{ }\text{\AA}$ та $\sigma=844,2\text{ }\text{\AA}$, визначеними з аналізу АКФ (Табл.1). Аналіз топології поверхні показав, що окремі нерівності рельєфу (або острівці) мають еліпсоїдальну форму з розмірами півосей значно меншими довжини хвилі світла.

2. Результати та обговорення

2.1. Оптична характеристика наноструктурованих поверхонь.

Відомо [15,16], що внаслідок термічного відпалу змінюється не лише гранулярна структура металевих плівок, а й оптичні константи металу. Вище показано, що для поверхонь, які використовуються нами для дослідження ефекту SEIRA, індивідуальні елементи шорсткості поверхні мають відмінну від сферичної форму ближчу до еліпсоїдної з розмірами півосей набагато меншими довжини хвилі світла. Оптичні властивості наноструктурних металів мають особливості порівняно з масивними металами. Наприклад, внаслідок збудженням ПЕМ, пропускання диспергованого металу збільшується в ГЧ — діапазоні на протигагу масивному металу [17]. Слід зазначити, що поверхневі плазмонні моди можуть збуджуватись не лише в металах, але й у напівпровідниках. Для металів значення $\epsilon'(\omega) < 0$ аж до радіодіапазону частот. У напівпровідниках область ПЕМ складається з двох підобластей. При чому одна з них обмежена за частотою з двох боків, $\omega_p > \omega > E_g/\hbar$ (де E_g — енергія забороненої зони напівпровідника), на протигагу металам, де вона обмежена зверху лише частотою об'ємного плазмону. Внаслідок радіаційної природи власних коливань в малих частинках діелектриків і провідників (поверхневих фононів та плазмонів) виникає підсилення локального поля при їхньому збудженні [17,18]. Це призводить до підсилення поверхнею як лінійних, так і нелінійних оптичних процесів на наноструктурованій поверхні металу [6,7,19].

Оптичні спектри золотих плівок, які використовувались нами в експериментах SEIRA, приведено на Рис. 3. Спектри поглинання та пропускання золотих плівок вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-2000 у діапазоні від 300 до 1000 нм.

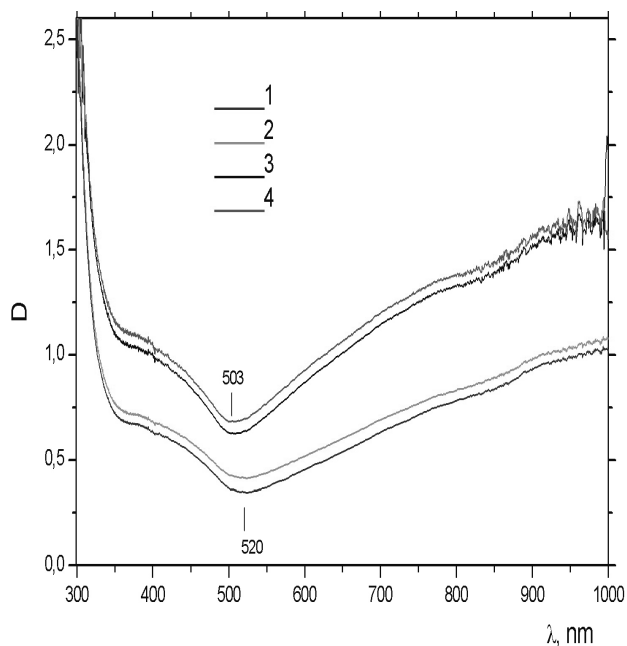


Рис. 3. Спектри оптичної густини острівцевих та шорстких плівок: 1- Au170Å/Cr/SiO₂, 2 — Au250Å/Cr/SiO₂, 3 — Au350Å/Cr/SiO₂, 4 — Au450Å/Cr/SiO₂

Проведено виміри спектрів поглинання, відбивання та пропускання золотих плівок за допомогою спектрофотометра СФ-2000 у діапазоні довжин хвиль від 300 до 1000 нм.

Як бачимо з Рис. 3, зміна товщини золотої плівки суттєво не впливає на зміну положення частоти поверхневого плазмону. Спостерігається незначний зсув у довгохвильову область частоти ППР зі зменшенням товщини металевого шару. Водночас, для шорстких поверхонь спостерігається неоднорідне уширення смуги поглинання. Це може бути пов'язано з відмінністю індивідуальних форм шорсткості поверхні від сферичної форми та розкидом розмірів півосей еліпсоїда, до яких наближається форма шорсткості. Тому, можуть виникати декілька частот локальних поверхневих мод, які визначаються співвідношенням осей еліпсоїда через фактор деполаризації. У праці [17, 20–22] проводився розрахунок розмірної залежності частоти поверхневих плазмонів за допомогою гідродинамічної моделі плазми (коли зіткнення електронів не враховуються), теорії випадкових фаз (RPA) (коли міжелектронні зіткнення відіграють вирішальну роль), а також з врахуванням розмиття поверхні — плавного переходу від частинки до матриці. Остання модель передбачає зсув частоти поглинання в червону область спектру зі зменшенням розміру частинок, перші дві моделі — зсув у синю область.

При різних товщин Au ми спостерігали деякі відмінності в ІЧ спектрах для острівцевих та шорстких золотих плівок в геометрії на відбивання (рис.4).

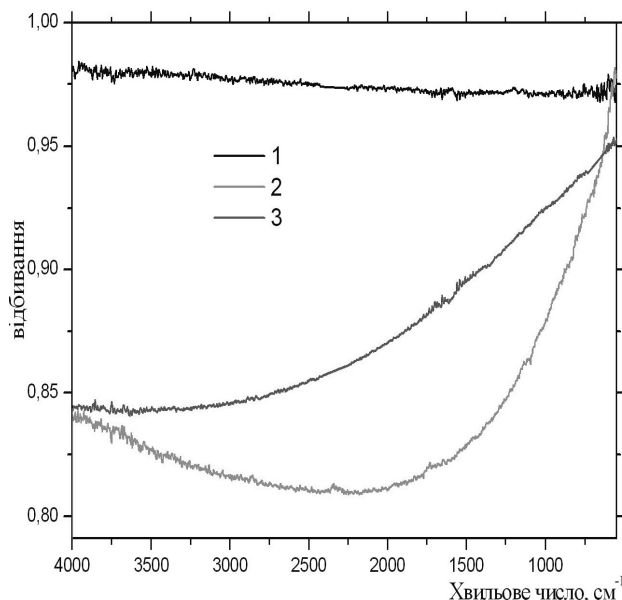


Рис. 4. ІЧ спектри острівцевих та шорстких плівок, які відпалювались при T=240–250 °C впродовж 30 хв.: 1 — Au450Å/Cr/SiO₂, 2 — Au 250Å/SiO₂, 3 — Au 170Å/Cr/SiO₂

2.2. Вплив топології поверхні металу на коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання α-Gly.

Нами досліджено вплив топології поверхні золота на підсилення ІЧ поглинання молекул α-Gly (рис.5), цим ми хотіли підтвердити існування електромагнітного механізму підсилення в ефекті SEIRA. Для цього молекули α-Gly з водного розчину концентрацією 0,5 мг/мл по 5 мкл осаджували на різні поверхні золота та нейтральну CaF₂ підкладку без напиленого шару Au. Вимірювання ІЧ спектрів α-Gly проводили за допомогою серійного фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 (Німеччина) в області 400–4000 см⁻¹ у геометрії на відбивання і пропускання. Обробку спектрів здійснено за допомогою програми Opus-5.5, що входить до складу Bruker IFS-66 та програми OMNIC. Експериментальний коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання в ефекті SEIRA знаходився як відношення інтегральної інтенсивності смуги поглинання відповідної молекулярної групи на металевій поверхні до інтенсивності смуги поглинання цієї молекулярної групи на нейтральній підкладці CaF₂ — $g_{exc} = I_m(\omega) / I_{CaF_2}(\omega)$.

У таблиці 1 наведено значення коефіцієнта підсилення ІЧ поглинання $g_{\text{екс}}$ молекулами α -Gly для частоти NH валентного коливання на 3169 см^{-1} та середні параметри шорсткості поверхні золота [23].

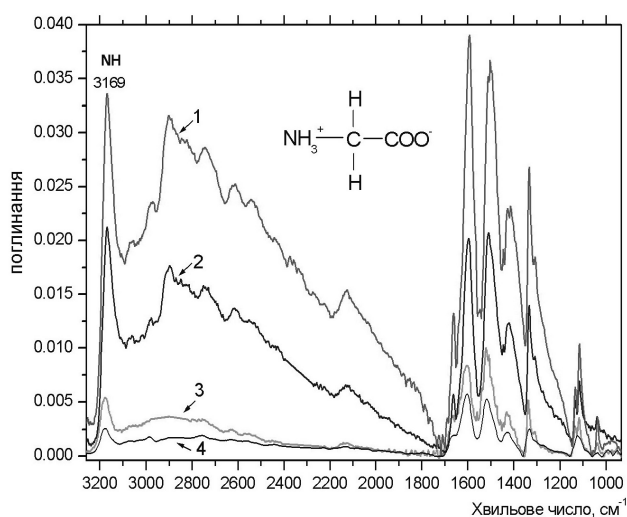


Рис. 5. ІЧ спектри поглинання α -Gly на острівцевих та шорстких плівках, які відпалювались при $T=240\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.: 1 — Au 250Å/SiO₂, 2 — Au 170Å/Cr/SiO₂, 3 — Au 450Å/Cr/SiO₂, 4- CaF₂ підкладка без Au

З Табл.1. видно, що найкраще підсилюють ІЧ поглинання молекул α -Gly острівцеві та шорсткі поверхні золота товщиною 170–250 Å, відпалені при $T=240\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв. Оскільки, внаслідок термічного відпалу змінюється гранулярна структура металевих плівок, а відповідно, і оптичні константи металу. Зокрема, зменшується ϵ'' , тому зростає $|\epsilon'/\epsilon''|$, до якого пропорційне g . Після відпалу нанорельєф плівки характеризується середньою висотою шорсткості (або острівця) 10–20 Å і протяжністю 200–900 Å. Слід також зазначити, що найбільше підсилення ІЧ поглинання молекул α -Gly спостерігається на плівках золота без адгезійного шару хрому (Табл.1). Можна припустити, що саме такі плівки мають структуру наближену до острівцевих плівок. Це узгоджується з результатами отриманими авторами роботи [7], які спостерігали гігантське збільшення рефракції саме на острівцевих плівках золота без адгезійного шару хрому. Можна припустити, що нерезонансний ефект підсилення рефракції буде діяти і на частотах ІЧ діапазону, що може також зумовити підсилення ІЧ поглинання біологічними молекулами адсорбованих на такі плівки золота.

Таблиця 1

Середні геометричні параметри (δ , σ) шорсткості (або острівців) золотої поверхні та коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання ($g_{\text{екс}}$) молекул α -Gly для групи NH.

№	Назва підкладки		Відпал впродовж 30 хв.	RMS (нм)	δ (Å)	σ (Å)	$g_{\text{екс}}$ на ($\nu=3169\text{см}^{-1}$)
	Скло	Метал					
1	K8	Cr + Au (170 Å)	-	0,65	4,2	300,9	3,1
2	K8	Cr + Au (170 Å)	$T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	0,76	5,8	694,9	6,2
3	K8	Au (250 Å)	$T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	1,13	13,0	668,6	12,5
4	K8	Cr+ Au (250 Å)	-	0,77	5,9	931,4	6,7
5	K8	Cr+Au (250 Å)	$T=240 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	1,06	11,2	844,2	8,0
6	K8	Cr+Au (350 Å)	-	0,62	3,8	278,9	2,2
7	K8	Cr+Au (350 Å)	$T=240 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	0,53	2,9	572,9	1,9
8	K8	Cr+Au (450 Å)	$T=120 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	0,88	7,7	314,2	2,5
9	K8	Cr + Au (450 Å)	$T=240 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	0,61	3,8	203,2	1,8
10	K8	Au (350 Å)	$T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	0,64	5,5	400,5	3,9
11	K8	Au (450 Å)	$T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв.	0,55	3,1	200,0	2,2

Проаналізувавши шорсткі поверхні золота, які використовувались нами у цій роботі, було показано, що вони складається з наночастинок еліпсоїдальної форми, сплюснутих вздовж осі Z, розміри яких набагато менші від довжини хвилі світла. Водночас, для цих шорстких металевих поверхонь спостерігається неоднорідне уширення їхньої смуги поглинання. Це

пов'язано з відхиленням індивідуальних форм виступів рельєфу від сферичної форми та розкидом співвідношення півосей еліпсоїдів, до яких наближається форма неоднорідностей поверхні. На таких поверхнях можуть збуджуватись декілька локальних поверхневих мод, частоти яких визначаються анізотропією осей еліпсоїда через фактор деполаризації. Тому ве-

личина поглинання частинками, однаковими по об'єму, але різними по формі, може зростати на декілька порядків [24].

Внаслідок використання шорсткої золотої поверхні нам вдається розширити спектральний діапазон досліджень, який обмежений поглинанням традиційних ІЧ підкладок (CaF_2 , BaF_2 , SiO_2). До переваг методу SEIRA можна також віднести можливість визначати орієнтацію молекул в орієнтованих зразках та реєстрацію додаткових коливальних станів завдяки порушенню правил відбору на межі метал-молекула. Останнє можна вважати і одним із недоліків цього методу, тому що окремі коливальні стани можуть зменшувати свою інтенсивність, і навіть зникати завдяки новим правилам відбору на поверхні. Досягти високого коефіцієнта підсилення ІЧ поглинання в ефекті SEIRA на шорстких поверхнях золота для багаточастотних плівок біоорганічних молекул не вдалося (зареєстроване підсилення не перевищувало 12 разів), але водночас для них не спостерігається спотворення ІЧ спектру поглинання, яке часто трапляється при резонансному підсиленні в ГКР. У цій роботі визначені умови підготовки металевих поверхонь для отримання максимального підсилення сигналу в ІЧ-спектрах, які у подальшому можна використати при створенні універсальних систем детектування надмалих кількостей біоорганічних молекул на основі ефекту SEIRA.

Висновки

1. Експериментально досліджено вплив топології поверхні золотої плівки (форми та розміру шорсткостей, товщини плівки) на експериментальний коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання в ефекті SEIRA. Визначені умови підготовки металевих поверхонь для отримання максимального підсилення сигналу в ІЧ-спектрах молекул.

2. Максимальне підсилення ІЧ поглинання молекул α -Gly відбувалось на плівках золота товщиною 170–250 Å, з середньою висотою шорсткості 10–20 Å та з протяжністю 200–900 Å (еліпсоїдальної форми).

3. Для тонких плівок золота товщиною 170–250 Å відпал поверхні при 240–250 °C призводить до підвищення коефіцієнта підсилення ІЧ поглинання молекул α -Gly. Це зумовлено зміною не лише структури металевої плівки, а

й зміною оптичних констант металу. Внаслідок відпалу плівка диспергувала і набувала острівцевої структури та змінювались розміри і форма зерен металу.

Автор виражає подяку державному фонду фундаментальних досліджень за фінансову підтримку по гранту (№ GP/F27/0126) Президента України для наукових досліджень молодих учених, а також ст.н.сп. Романюку В. Р. за допомогу в аналізі топології поверхні золота.

Література

1. Дмитрук М. Л., Кондратенко О. С., Коваленко С. А., Мамонтова І. Г. Класичний і топологічний розмірні ефекти в оптичних властивостях тонких плівок золота // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2006. — Т.7, № 1. — С.39–44.
2. Борзяк П. Г., Кулюпин Ю. А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. — К.: Наукова думка, 1980. — 237 с.
3. Harstain A., Kirtley J. R., Tsang J. C. Infrared absorption of the molecular monolayers with thin metal overlayers // *Phys.Rev.Lett.* — 1980. — Vol.45. — P.201–209.
4. Osawa M., Ikeda M. Surface-enhanced infrared absorption of p-nitro benzoic acid deposited on silver island films: contributions of electromagnetic and chemical mechanisms // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol.95. — P.9914–9919.
5. Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy / *Handbook of vibrational spectroscopy*; Eds. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths. — Chichester: Wiley, 2002. — Vol.1. — Bibliogr.: P.785–800.
6. Кособукин В. А. Коллективные эффекты в усилении внешнего электрического поля на поверхности металлов // *Серия физическая*. — 1985. — Т.49, № 6. — С.1111–1120.
7. Борщ А. А., Бродин М. С., Волков В., Ляховецкий В. Р., Федорович Р. Д. Гигантская нелинейная рефракция в островковых пленках золота // *Письма в ЖЭТФ*. — 2006. — Т.84, № 4. — С.248–250.
8. Osawa M., Ataka K. Electromagnetic mechanism of enhanced infrared absorption of molecules adsorbed on metal island films // *Surf. Sci.* — 1992. — Vol.262. — P. L118-L122.
9. Jensen T. R., Duyne R. P., Johnson S. A., Maroni V. A. Surface enhanced infrared spectroscopy: a comparison of metal island films with discrete and nondiscrete surface plasmons // *Appl. Spectrosc.* — 2000. — Vol.54. — P.371–377.
10. Nakao Y., Yamada H. Enhanced infrared ATR spectra of surface layers using metal films // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* — 1987. — Vol.45. — P.189–196.

11. Watayama T., Sakurai T., Ichikawa S., Suetaka W. Charge-transfer enhancement in infrared absorption of thiocyanate ions adsorbed on a gold electrode in the Kretschmann ATR configuration // *Surf. Sci.* — 1988. — Vol.198. — P. L359-L364.
12. Osawa M., Ataka K., Yoshii K., Nishikawa N. Surface-enhanced infrared spectroscopy: the origin of the absorption enhancement and band selection rule in the infrared spectra of molecules adsorbed on fine metal particles // *Appl. Spectrosc.* — 1993. — Vol.47. — P.1497–1502.
13. Osawa M. Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1997. — Vol.70. — P.2861–2880.
14. Suetaka W. Surface infrared and Raman spectroscopy: methods and applications. — New York: Plenum Press, 1995. — 270 p.
15. Aspnes D. E., Kinsbron E., Bacon D. D. Optical properties of Au: sample effects // *Phys. Rev. B.* — 1980. — Vol.21. — P.3290–3299.
16. Дмитрук М. Л., Михайлик Т. А., Романюк В. Р. Морфологія та оптичні властивості острівцевих металевих плівок на поверхні напівпровідників // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2001. — Т.2, № 2. — С.179–187.
17. Венгер Є. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. — К: Наукова думка, 1999. — 347 с.
18. Дмитрук Н. Л., Литовченко В. Г., Стрижевський В. Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. — К.: Наукова думка, 1989. — 375 с.
19. Кособукин В. А. Эффект усиления внешнего электрического поля вблизи поверхности металлов и его проявление в спектроскопии // *Поверхность, физика, химия, механика.* — 1983. — Т.12. — С.5–20.
20. Glick A. J., Yoker E. D. Theory of far-infrared absorption by small metallic particles // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Vol.18, N6. — P.2490–2493.
21. Ruppin R. Far -infrared absorption by small metallic particles // *Phys. Rev. B.* — 1979. — Vol.19, N2. — P.1318–1321.
22. Lushnikov A. A., Maksimenko V. V., Simonov A. J. Electromagnetic surface modes in small metallic particles // *Electromagnetic Surface Modes / Ed. A. D. Boardman. Chichester: Wiley, 1982. — P.304–343.*
23. Fesenko O. M., Dovbeshko G. I., Shirshov Yu. M., Chegel V. I. Enhancement factor in SEIRA spectra of guanine and zwitterionic and monoionic form of — Glycine // *Spectroscopy of Biological molecules (ECSBM): Proc. 11-th European Conf. Aschaffenburg, 3–8 Sept. 2005. — Aschaffenburg (Germany), 2005. — P.134.*
24. Tomchuk P. M., Kulish V. V. Optical conductivity of metal nanoshells // *J. of Phys. Studies.* — 2004. — Vol.8, № .2. — P.127–136.