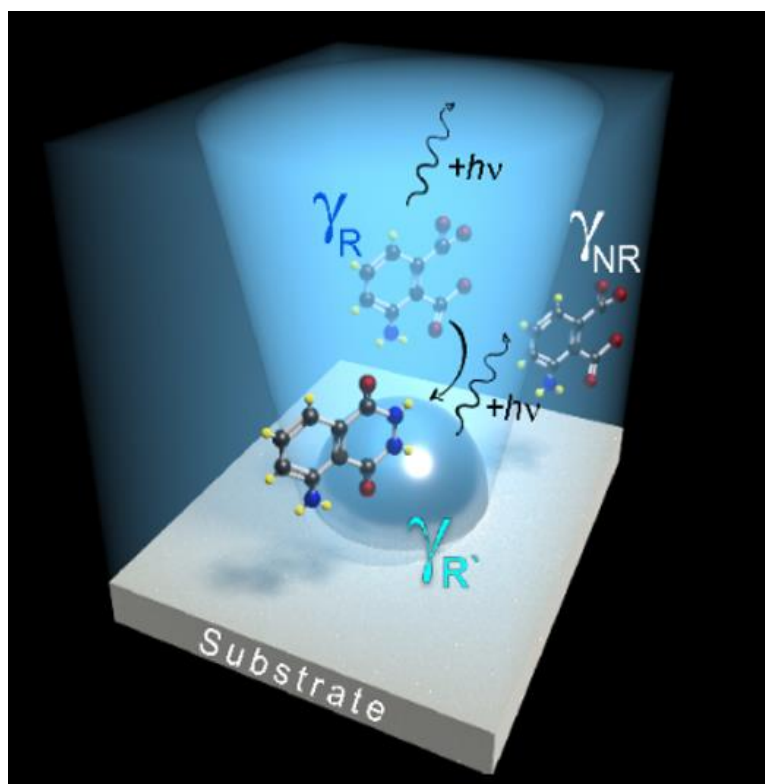


Д.П. Щербинин, Д.Р. Дададжанов, Т.А. Вартамян

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР**



Санкт-Петербург  
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Д.П. Щербинин, Д.Р. Дададжанов, Т.А. Вартамян**  
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ**  
**ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**  
**МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР**

ПРАКТИКУМ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика  
в качестве практикума для реализации основных профессиональных  
образовательных программ высшего образования магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург  
2021

Щербинин Д.П., Дададжанов Д.Р., Вартамян Т.А., Экспериментальные методы исследования оптических свойств металлических наноструктур– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 76 с.

Рецензент(ы):

Мирошниченко Георгий Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор (квалификационная категория "ординарный профессор") факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники, Университета ИТМО.

Содержание практикума направлено на получение навыков и компетенций в области получения металлических наноструктур и анализа их оптических свойств спектральными методами. Рассмотрены методы получения коллоидных растворов металлических наночастиц и тонкопленочных наноструктур. Обсуждаются механизмы формирования и роста наночастиц в процессе лазерной абляции. Рассматриваются процессы, приводящие к росту островковых и сплошных металлических тонкопленочных структур. Описываются экспериментальные методы исследования оптических свойств металлических наноструктур. Особое внимание уделено подходам, позволяющим модифицировать оптические свойства ансамблей металлических наночастиц.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2021

© Щербинин Д.П., Дададжанов Д.Р., Вартамян Т.А., 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

	Список обозначения и сокращений	4
	Введение	6
1	Получение и свойства металлических наночастиц	7
1.1	Коллоидные наночастицы, полученные методом химического синтеза	9
1.2	Коллоидные наночастицы, полученные методом лазерной абляции	17
1.3	Островковые пленки, полученные испарением в вакууме	26
2	Список лабораторных работ	32
2.1	Оптические свойства островковых металлических пленок. Влияние термического отжига на их спектральные характеристики	32
2.2	Определение скорости релаксации локализованных поверхностных плазмонов методом выжигания постоянных спектральных провалов	39
2.3	Исследование оптических свойств металлических наночастиц, полученных методом лазерной абляции	52
2.4	Влияние показателя преломления окружающей среды на спектральное положение плазмонного резонанса металлических наночастиц	58
2.5	Исследование плазмон-усиленной хемилюминесценции	63
	Список источников	73

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЙ

$\gamma$  – скорость релаксации

$\gamma_0$  – скорость релаксации, определяемая объемными свойствами вещества

$\gamma_R$  – скорость радиационной релаксации

$\gamma_{NR}$  – скорость безызлучательной релаксации

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость

$\varepsilon_D$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрической среды

$\varepsilon_{inf}$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость

$\varepsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость металлического слоя

$\eta$  – квантовый выход люминесценции

$\lambda$  – длина волны

$\sigma$  – сечение экстинкции

$\omega$  – частота падающего излучения

$\omega_{pl}$  – плазменная частота

$\Omega$  – частота лазера

$A$  – безразмерный коэффициент

$B$  – безразмерный коэффициент

$D$  – оптическая плотность

Nd:YAG – алюмо-иттриевый гранат («YAG»,  $Y_3Al_5O_{12}$ ), легированный ионами неодима (Nd)

$P$  – продукт реакции

PVP – Polyvinylpyrrolidone, поливинилпираллидон

$S$  – сечение экстинкции ансамбля нанчастиц

$S_{NP}$  – чувствительность нанчастиц к изменению показателя преломления окружающей среды

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

$a$  – радиус наночастицы

$f(\omega_p)$  – функция распределения частиц по резонансным частотам

$i$  – мнимая единица

$n$  – показатель преломления

$n_{NP}$  – поверхностная плотность числа частиц на подложке

$n_s$  – концентрация зародышей наночастиц

$n^+$  – концентрация ионов

$v_F$  – скорость Ферми

ЛА – лазерная абляция

LIBS – лазерная оптико-эмиссионная спектроскопия (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

## ВВЕДЕНИЕ

Практикум по экспериментальному исследованию оптических свойств металлических наноструктур предназначен для реализации магистерской программы «Физика и технология наноструктур» по направлению подготовки 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика.

Содержание практикума направлено на получение навыков и компетенций в области получения металлических наноструктур и анализа их оптических свойств спектральными методами. Рассмотрены методы получения коллоидных растворов металлических наночастиц и тонкопленочных наноструктур. Обсуждаются механизмы формирования и роста наночастиц в процессе лазерной абляции. Рассматриваются процессы, приводящие к росту островковых и сплошных металлических тонкопленочных структур. Описываются экспериментальные методы исследования оптических свойств металлических наноструктур. Особое внимание уделено подходам, позволяющим модифицировать оптические свойства ансамблей металлических наночастиц.

Практикум включает обзор литературы, необходимый для прохождения лабораторного практикума, задания для лабораторных работ, описания экспериментальных установок. Для выполнения предлагаются пять лабораторных работ, посвященных исследованию оптических свойств островковых металлических пленок и влиянию на них термического отжига и воздействия лазерного излучения. Обсуждается способ синтеза наночастиц методом лазерной абляции. Анализируется влияние свойств окружающей среды на спектральные характеристики коллоидных растворов наночастиц. Описывается применение металлических наночастиц для усиления люминесценции.

## 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Интерес к наноструктурам из благородных металлов обусловлен широкими возможностями их использования. В последние годы в научной литературе обсуждается использование металлических наноструктур для адресной доставки лекарств, в фотодинамической терапии раковых опухолей, в лечении кожных заболеваний, в качестве биоцидных дезинфицирующих средств, в качестве вспомогательных материалов при визуализации пораженных тканей. Чувствительность оптических свойств наночастиц благородных металлов к изменениям диэлектрической проницаемости окружающей среды используется при разработке химических и биологических сенсоров. [1]

Наночастицы благородных металлов используются для усиления комбинационного рассеяния и люминесценции различных веществ [2-8]. Показана возможность реализации наноразмерных источников стимулированного излучения [9]. На их основе разрабатываются новые оптические устройства для обработки данных, а также для хранения данных с высокой плотностью записи [10]. Благородные металлы используются для улучшения характеристик фотоприемников и солнечных батарей [11]. Наноструктуры благородных металлов активно используются в качестве элементов для разработки метаматериалов [12]. Были предприняты попытки использовать их в нелинейной оптике: для генерации второй гармоники [13], для генерации терагерцового излучения [14], а также для изучения гибридных состояний, таких как плекситоны (плазмон-экситоны) [15]. Наночастицы благородных металлов использовались для модификации фотоиндуцированных изменений в молекулярных слоях [4, 16], а также в качестве оптических наноантенн, служащих для изменения скорости радиационных процессов (эффект Перселла) [17].

Основной особенностью наночастиц благородных металлов является наличие полос поглощения в оптическом спектральном диапазоне. Резонанс в видимой области спектра является следствием возбуждения коллективных колебаний электронов проводимости. Возбуждение плазмонного резонанса сопровождается резким увеличением амплитуды электрического поля внутри и вокруг наночастиц. Оптические свойства металлических наночастиц, такие как спектральное положение резонанса, ширина резонансной полосы и ее интенсивность, зависят от множества параметров, в том числе от размера и формы наночастиц; свойств материала, из которого изготовлены наночастицы; свойств окружающей среды. Для широкого применения плазмонных наноструктур возникает необходимость вариации оптических свойств, которая может быть осуществлена путем изменения условий синтеза наночастиц.



Методы синтеза частиц часто разделяются в соответствии с фундаментальным принципом их создания. Подход «сверху вниз» подразумевает создание наночастиц путем дробления больших частей материала. Примером такого метода является лазерная абляция. В методах, основанных на принципе «снизу вверх», наночастицы, напротив, создаются непосредственно из атомов или молекул. Так же необходимо различать физические подходы, такие как осаждение из газовой фазы или лазерная абляция, и химические подходы, основанные на химических реакциях, происходящих преимущественно в жидкостях. Стоит отметить, что в литературе описан еще один подход к созданию наночастиц, который не входит в подобную классификацию. Данный метод может быть назван биологическим и основан на создании наночастиц микроорганизмами [18]. Ниже будут рассмотрены основные методы получения наноструктур.

## 1.1 КОЛЛОИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

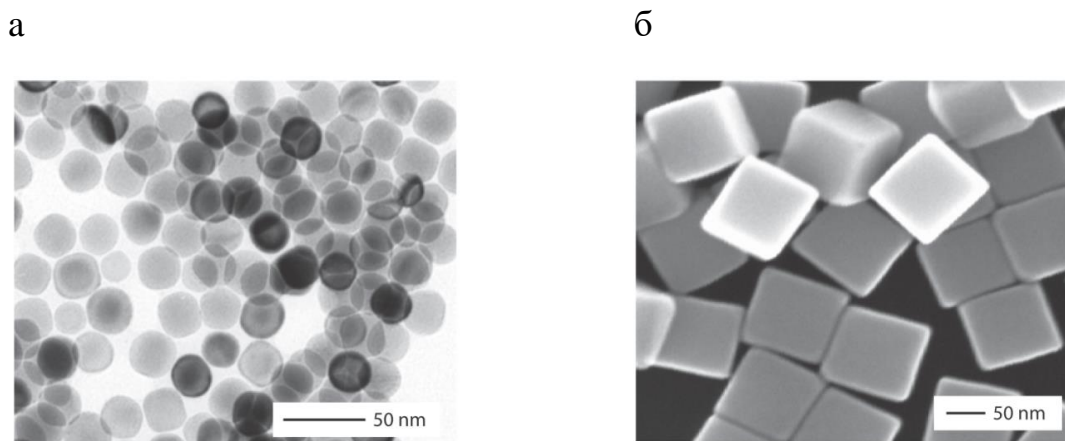
В прошедшем десятилетии было разработано множество методов получения наночастиц благородных металлов с различными формами. Согласно теореме Вульфа, монокристаллические наночастицы из благородных металлов должны принимать форму усеченного октаэдра (многогранник Вульфа) в связи с равновесностью такой формы для веществ с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой в инертном газе [19-22]. Однако при синтезе в жидкой фазе, продукты реакции часто принимают форму, отличающуюся от многогранника Вульфа, из-за анизотропного взаимодействия различных граней с лигандами и растворителем, образования двойных структур и/или проведения реакции при повышенной температуре [23].

Одними из наиболее популярных методов химического синтеза являются: цитратное восстановление в водной среде, где цитраты выполняют функцию как восстановителя, так и стабилизатора; восстановление с применением  $\text{NaBH}_4$ , при котором требуется присутствие стабилизатора в растворе; двухфазный метод Брюста-Шифрина, позволяющий получить тиол-стабилизированные золотые наночастицы в органических растворителях [24].

При этом критическую роль играет процесс образования зародышей, предопределяющий будущую форму наночастиц. При синтезе небольшие кластеры атомов металла могут быть монокристаллическими или двойниковыми [25]. Из-за вариации морфологии малых кластеров на начальном этапе роста в результате синтеза обычно генерируется смесь наночастиц с различными формами. Для синтеза наночастиц с одинаковой формой необходимо разделять кластеры с разной структурой на различные фракции.

Этот подход был использован для синтеза серебряных нанокубов с использованием полиольного метода. В этом методе  $\text{AgNO}_3$  восстанавливается в этиленгликоле, а PVP (polyvinylpyrrolidone, поливинилпирролидон) служит полимерным укупорочным средством [26-28]. В процессе синтеза вводятся ионы  $\text{Cl}^-$  путем добавления  $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$ . При этом образующиеся двойниковые частицы растворяются в результате окислительного травления. Таким образом, после определенного времени реакции в растворе преобладают монокристаллические зародыши (кластеры) сферической формы (рис. 1а). При увеличении времени реакции кубооктаэдрические зародыши превращаются в нанокубы (рис. 1б). На спектрах экстинкции нанокубов в водной среде наблюдается несколько отчетливых плазмонных резонансов (рис. 1в). Для 90-нанометровых нанокубов наиболее интенсивный резонансный пик приходится на 600 нм. В

общем, число наблюдаемых пиков коррелирует с количеством способов, которыми наночастица может быть поляризована [29].



в

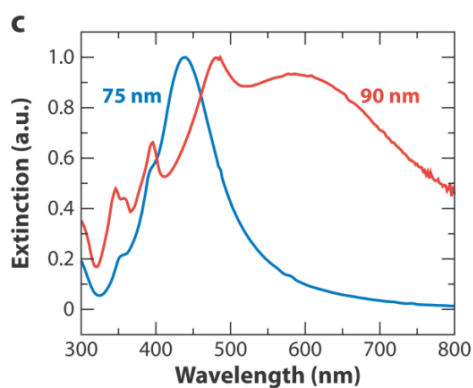


Рисунок 1. а – монокристаллические зародыши (кластеры) со сферическим профилем; б – нанокубы, полученные при увеличении времени реакции; в – нормированные спектры экстинкции нанокубов с размерами 75 и 90 нм в водной среде [29]

Вариация процесса окислительного травления, используемого для синтеза нанокубов, может быть использована для получения наночастиц с другими формами. Например, если используется менее агрессивный окислитель (такой как  $\text{Br}^-$  вместо  $\text{Cl}^-$ ), удаляются только самые реакционноспособные двойниковые зародыши. Таким образом, после травления остаются как монокристаллические зародыши, так и двойные структуры [30]. Полученные образцы исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2а приведено ПЭМ изображение двойникового зародыша в образце продукта реакции через 1.5 часа после начала синтеза. При увеличении времени реакции подобные структуры могут

вырасти в правильные бипирамиды. На фигуре 2б показано СЭМ изображение бипирамид с размером 150 нм, полученных при времени реакции 5 часов. На рисунке 2в показаны нормированные спектры экстинкции бипирамид с длинами ребер 75 и 150 нм. С увеличением длины ребра пирамиды наиболее интенсивный пик смещается от 530 до 742 нм [29].

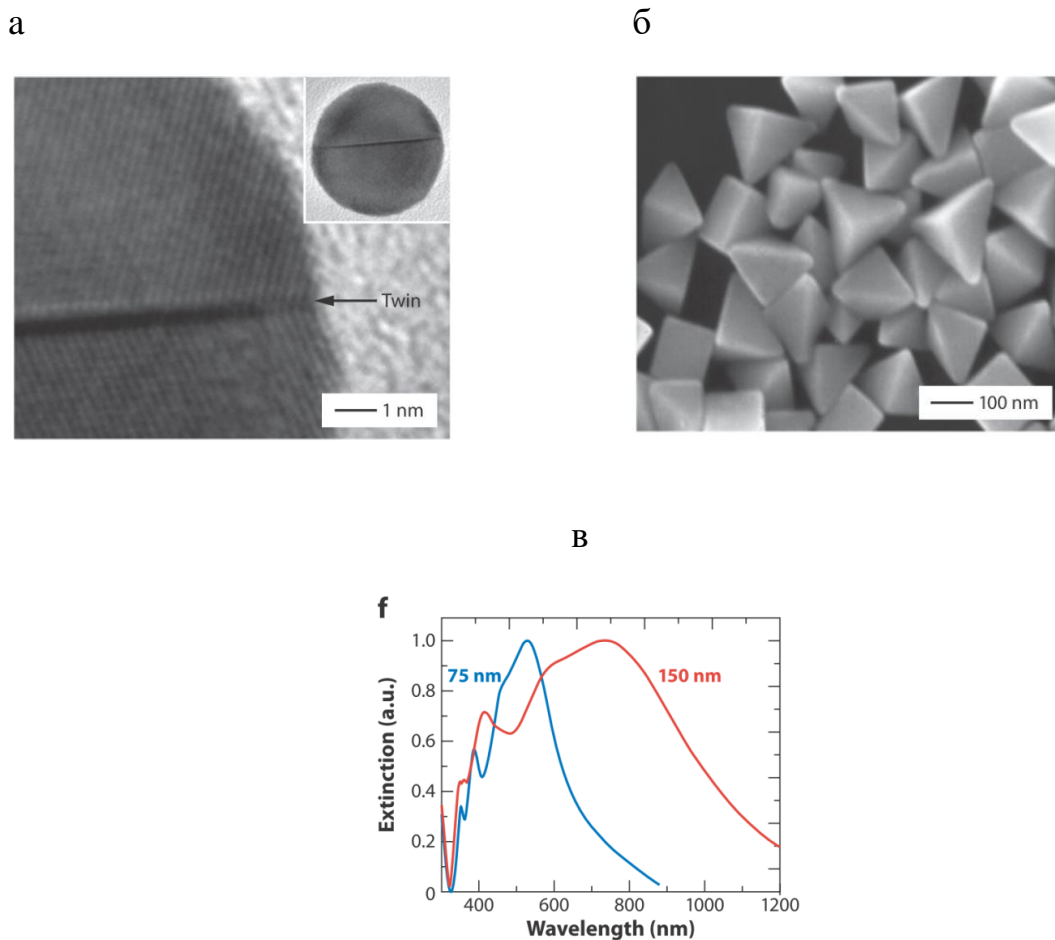
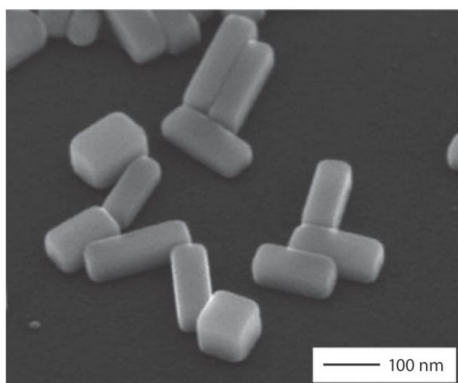


Рисунок 2. а – ПЭМ изображение зародыша с двойной морфологией; б – СЭМ изображение нанокубов, полученных при времени реакции 5 часов; в – нормированные спектры экстинкции бипирамид с длинами ребер 75 и 150 нм [29]

Концентрация анионов также играет важную роль в определении формы растущих наночастиц Ag. При увеличении молярного отношения  $\text{Br}^-$  к Ag от 1:850 до 1:425 вместо нанокубиков образуются монокристаллические нанопараллелепипеды с прямоугольными боковыми гранями (рисунок 3а). Спектры таких наночастиц с различными аспектными отношениями показывают два резонансных пика с одним поперечным плазмонным резонансным пиком в синей области на длине волны  $\sim 460$  нм и одним продольным плазмонным резонансным пиком в видимой или ближней

инфракрасной области (рисунок 3б). Расположение продольного пика плазмонного резонанса зависит от соотношения длин ребер наночастицы [31].

а



б

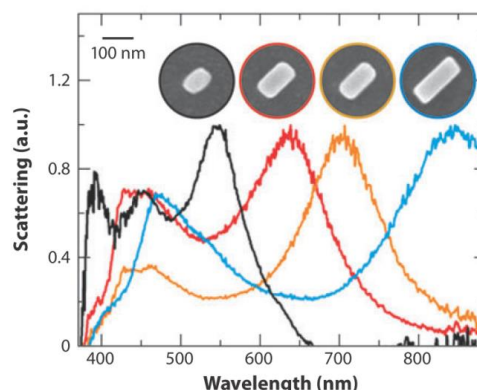
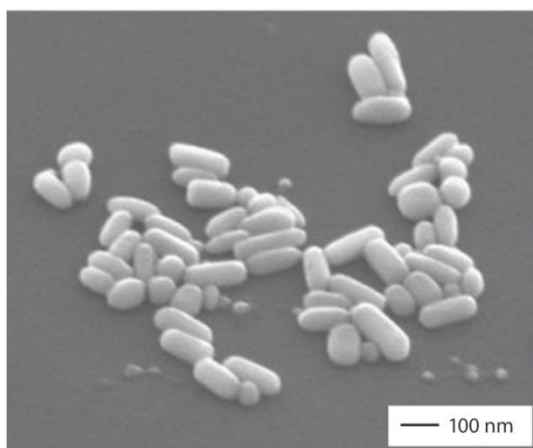


Рисунок 3. а - SEM изображение монокристаллических нанопараллелепипедов с прямоугольными боковыми гранями, б – нормированные сечения рассеяния нанопараллелепипедов с различными аспектными отношениями [31]

Преобразование нанопараллелепипедов в нанорисинки может быть осуществлено при их хранении в водном растворе PVP в течение 1 недели (рис. 4 а). Изменение формы приводит к гипсохромному сдвигу полос плазмонных резонансов как для поперечной, так и для продольной моды (рис. 4 б) [31].

а



б

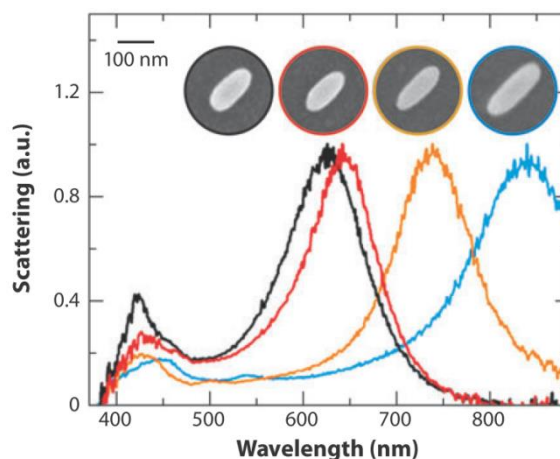
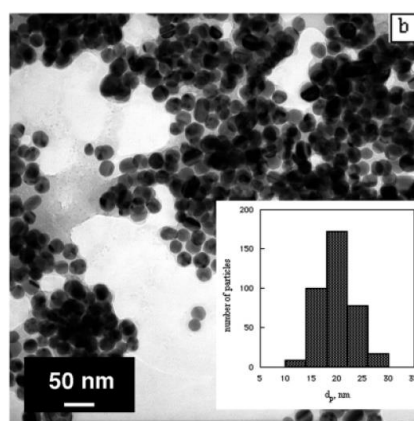
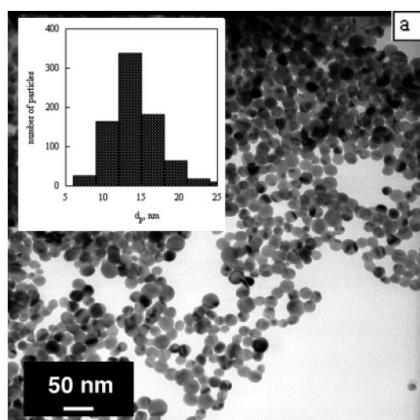


Рисунок 4. а – SEM изображение нанорисинки, полученных при хранении образцов нанопараллелепипедов в водном растворе PVP в течение 1 недели, б – нормированные сечения рассеяния нанорисинки [31]

Совместное использование химического метода и лазерной обработки позволило варьировать размеры серебряных наночастиц, полученных в ходе многоступенчатого синтеза в интервале 10 – 80 нм [32]. На первом этапе синтеза коллоид серебряных наночастиц, полученный с использованием нитрата серебра и цитрата натрия, подвергали облучению Nd:YAG (алюмоиттриевый гранат, легированный ионами неодима) лазером. В результате на первом этапе получался раствор наночастиц с малым разбросом по размерам в пределах 8 – 10 нм. На втором этапе полученный раствор использовали в качестве затравочного и добавляли нитрат серебра. На рисунке 5 представлены ПЭМ изображения наночастиц, полученных вышеописанным способом. Изменение соотношения концентрации зародышей ( $n_s$ ) и ионов серебра ( $n^+$ ) в диапазоне 3,6 – 45 приводило к вариации размеров и форм наночастиц. С увеличением размера наночастиц наблюдался слабый батохромный сдвиг и уширение плазмонной полосы (рисунок 6).

а

б



в

г

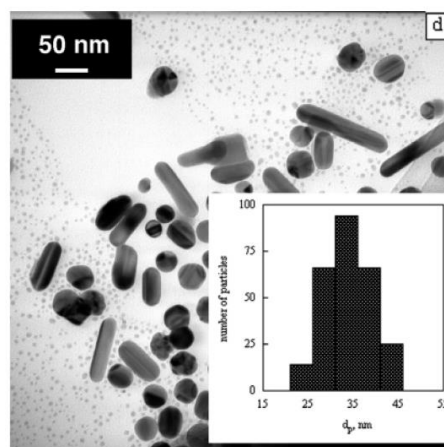
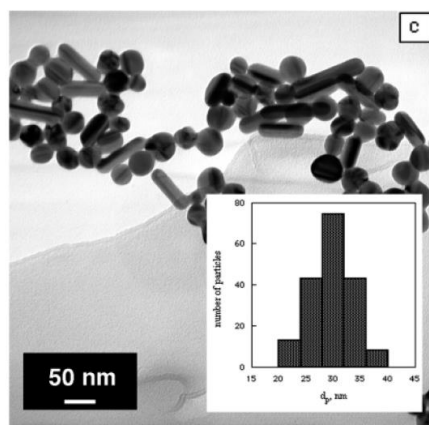


Рисунок 5. ТЕМ изображения наночастиц, полученных при соотношении  $n^+/n_s$  3.6 (а); 18.9 (б), 32.4 (в), 45(г) [32]

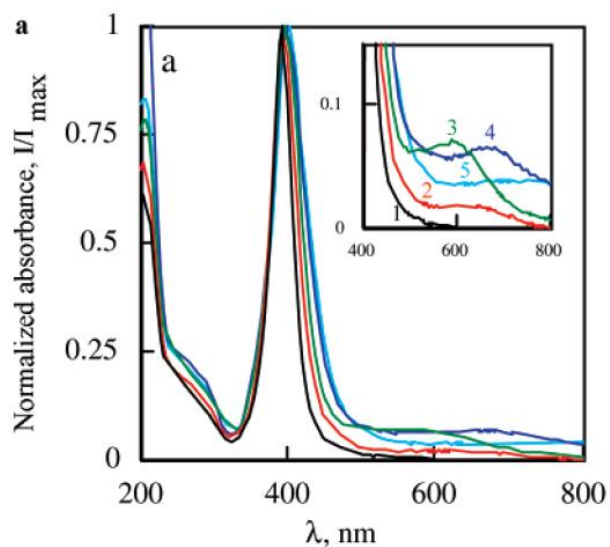
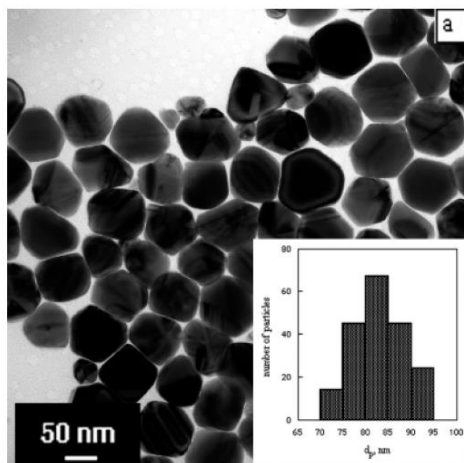


Рисунок 6. Нормированные спектры поглощения серебряных наночастиц, полученных при синтезе с  $n^+/n_s$  3.6 (1); 18.9 (2), 32.4 (3), 45(4), 90(5) [32]

Для получения более крупных наночастиц процедуры синтеза и лазерной обработки повторяли несколько раз (рисунок 7). При этом лазерное облучение приводило к формированию наночастиц правильной сферической формы.

а



б

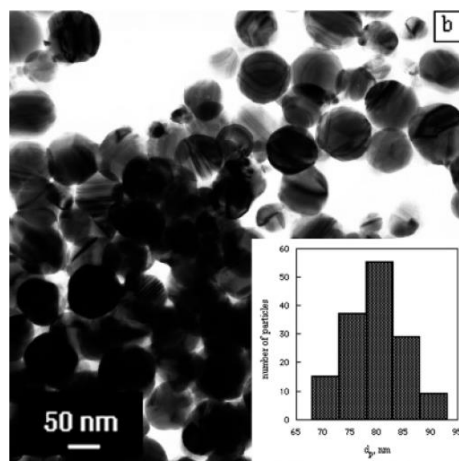
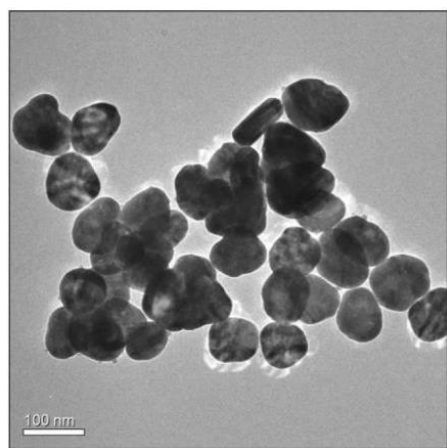


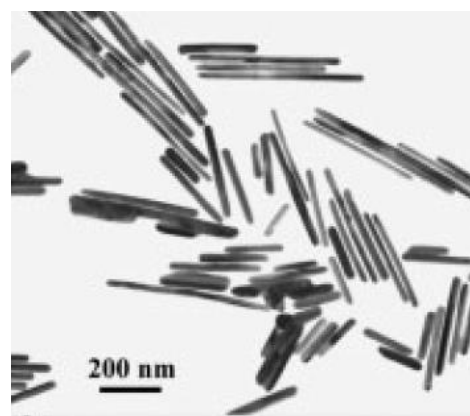
Рисунок 7. ПЭМ изображения наночастиц со средним размером около 80 нм до (а) и после (б) лазерной обработки [32]

В литературе так же можно встретить описание методов, позволяющих получать нанопластинки [33] (рисунок 8 а), нанонити (рисунок 8 б) [34], а также наночастицы более сложной формы как, например, нанозвезды [35] (рисунок 8 в).

а



б



в

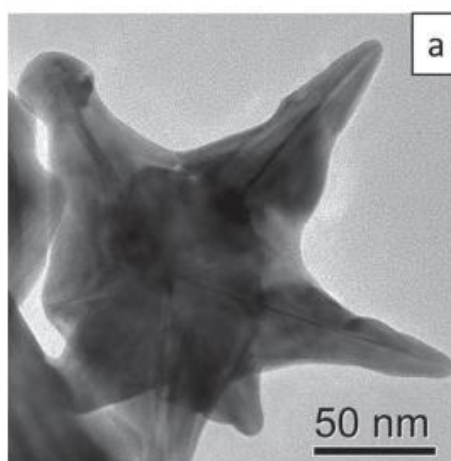


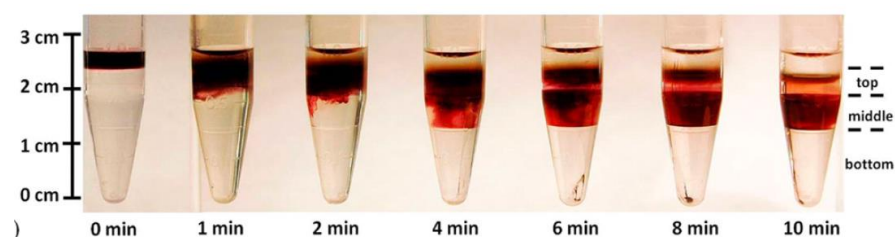
Рисунок 8. Изображения наночастиц различных форм: а – нанопластинки [33], б – нанонити [34], в – нанозвезды [35]

В процессе синтеза могут образовываться наночастицы различных форм. Поэтому их сегрегация является одним из этапов обработки полученных коллоидов. Существует множество способов разделения наночастиц, таких как центрифугирование, высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез, диафильтрация или эксклюзионная хроматография и т.д. [1]. Рассмотрим наиболее простой и понятный способ. В работе [36] был продемонстрирован способ скоростного зонального центрифугирования для разделения наночастиц разных форм и размеров. В ходе синтеза была получена трехфазная система, разделение

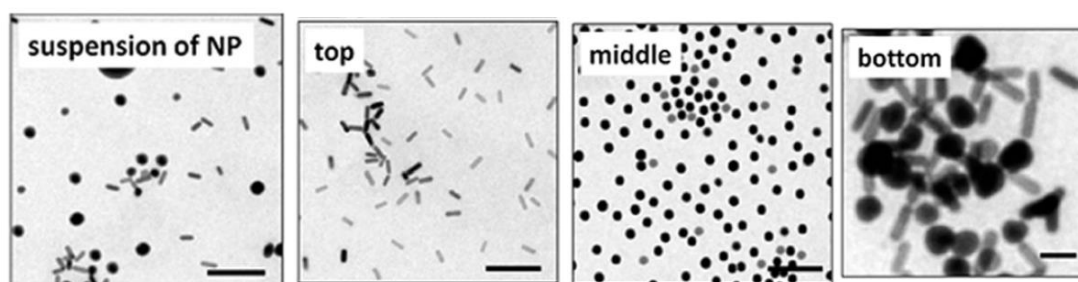


фракций которой происходило в течении 10 минут при использовании настольной центрифуги. На рисунке 9 а продемонстрирован процесс разделения фаз в микропробирке в зависимости от времени обработки коллоида. После центрифугирования система оставалась стабильной, что облегчало процесс селективного сбора наночастиц. ПЭМ изображения наночастиц из разных фаз, а также их спектры представлены на рисунке 9 [36].

а



б



в

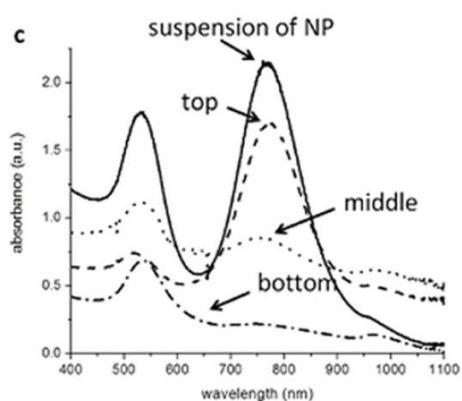


Рисунок 9. а – разделение фаз при обработке суспензии, б – ПЭМ изображения наночастиц, собранных из разных фаз, в – спектры поглощения наночастиц, собранных из разных фаз [36]

## 1.2 КОЛЛОИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Метод лазерной абляции (ЛА) в растворе позволяет получать коллоидные наночастицы. Метод лазерной абляции основан на удалении вещества с поверхности объемного материала при достижении определенной плотности мощности. При использовании данного метода наночастицы получают путем конденсации плазменного факела, возникающего при абляции объемной металлической мишени, погруженной в жидкую среду. Метод ЛА позволяет получать наночастицы золота, серебра, меди, платины и других металлов в воде и органических растворителях [37].

Экспериментальные установки для лазерной абляции обычно состоят из импульсного лазера, фокусирующей оптики и сосуда, содержащего металлическую мишень (рисунок 10). При этом длительность импульса лазера, длина волны излучения и частота следования импульсов являются важными параметрами установки.

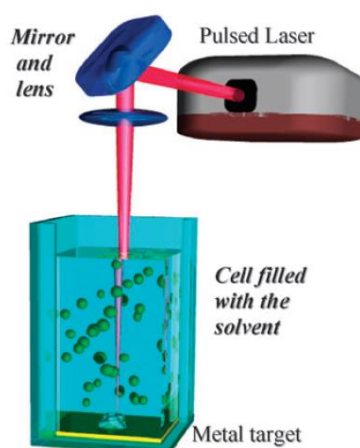


Рисунок 10. Принципиальная схема установки для синтеза металлических наночастиц методом лазерной абляции [37]

Синтез методом ЛА имеет такие преимущества, как простота, минимальное количество необходимых операций, простые материалы, необходимые для синтеза (в отличие от химического синтеза), минимальное количество отходов. В то же время метод имеет ряд ограничений: затрудненный контроль среднего размера наночастиц и их разброса по размерам; выход наночастиц в ходе такого синтеза мал для коммерческих целей (1-5 мг/ч); дорогостоящее оборудование [37].

На сегодняшний день вопрос о том, как именно происходит формирование наночастиц при абляции, остается открытым, что связано с

множеством возможных механизмов [37-39]. Однако можно заключить, что формирование наночастиц с помощью метода ЛА связано с эволюцией образующегося плазменного факела. На рисунке 11 приведена схема эволюции плазменного факела для случая облучения наносекундным лазером [40].

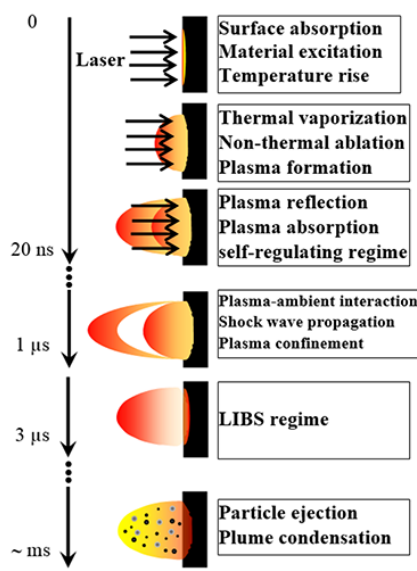


Рисунок 11. Схема эволюции плазменного факела, образующегося при облучении мишени наносекундным лазером [40]

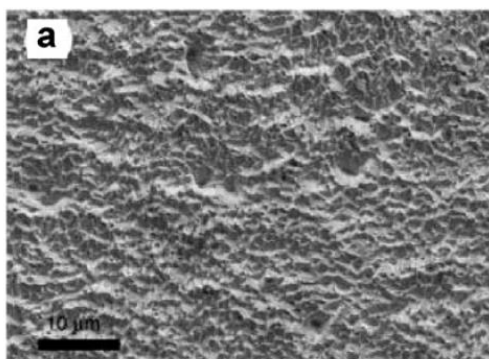
В случае облучения мишени лазерными импульсами наносекундной и большей длительности доминируют тепловые механизмы абляции. Это может быть объяснено в рамках взаимодействия падающих фотонов как с колебательными, так и с электронными модами материала мишени. При поглощении переднего фронта лазерного импульса происходит быстрый рост температуры в облучаемой области, приводящий к её поверхностному кипению и испарению [38]. Испарённые компоненты образуют паровой шлейф, который постепенно расширяется и взаимодействует со средой. Одновременно происходит распространение газа от мишени и его пространственное ограничение за счёт внешнего давления. При этом продолжается нагрев компонентов шлейфа лазерным излучением, так как длительность наносекундного импульса существенно больше времени формирования шлейфа. Когда температура парового шлейфа достигает критической, происходит его ионизация и превращение в плазменный факел.

Плазменный факел состоит в основном из ионизированных компонентов мишени и свободных электронов, а также небольшого количества нейтральных атомов. Наблюдается одновременный рост концентрации компонентов факела, его объема и температуры, что приводит к отталкиванию факела от поверхности мишени.

Жидкость препятствует расширению факела, так как оказывает на него давление. Это приводит к росту давления в факеле, увеличивая вероятность агрегации наночастиц. В процессе расширения факела вокруг него образуются пустоты – кавитационные пузырьки [39, 41]. Расширение кавитационных пузырьков происходит до тех пор, пока их внутреннее давление превышает давление жидкости, после чего они схлопываются, вызывая ударную волну. Действие ударной волны приводит к перераспределению вещества.

Вынос материала с поверхности мишени и действие ударной волны приводят к образованию кратеров в облучённой зоне (рисунок 12). На последнем этапе эволюции происходит охлаждение факела и конденсация его компонентов, образование наночастиц. Движущей силой нуклеации в плазменном факеле является перенасыщение, определяемое отношением фактического давления пара  $p$  к равновесному при температуре системы. В процессе роста свободные атомы металла конденсируются на поверхности зародышей. Зародыши так же коалесцируют между собой.

а



б

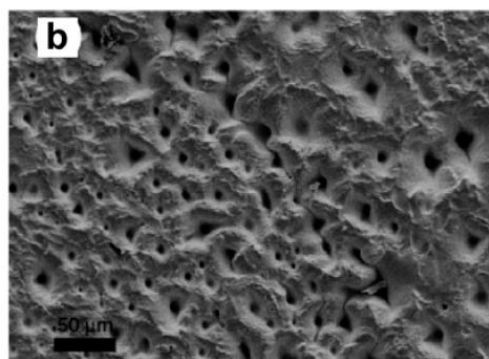


Рисунок 12. СЭМ изображение платиновой мишени после абляции с использованием наносекундных импульсов на длине волны а – 355 нм (15 минут, 14 Дж/см<sup>2</sup>), б – 1064 нм (15 минут, 42 Дж/см<sup>2</sup>) [42]

Необходимо подчеркнуть, что в случае облучения поверхности твердой мишени импульсами меньшей длительности основную роль играют иные процессы формирования плазменного факела. Использование наносекундных лазерных импульсов повышает эффективность абляции, а более короткие импульсы позволяют достигать меньшего размера синтезируемых наночастиц и предоставляют более широкие возможности в выборе параметров образующихся наночастиц [38].

В процессе синтеза методом ЛА формируются сферические или близкие по форме к сферическим наночастицы. При этом, как правило, формируются наночастицы с поликристаллической морфологией [43-46.] (рисунок 13).

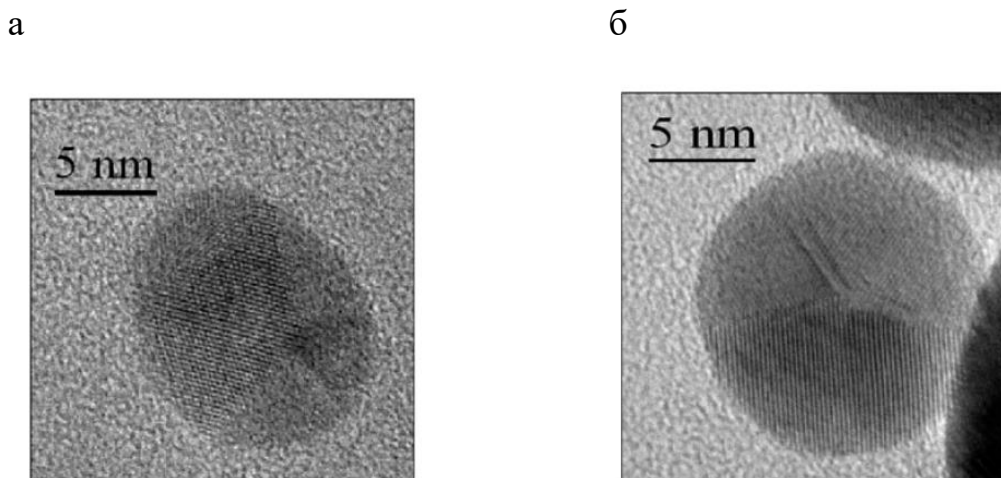


Рисунок 13. ТЭМ изображения серебряной (а) и золотой (б) наночастиц, полученных методом лазерной абляции [37]

На геометрические параметры получаемых наночастиц и их спектральные характеристики влияет ряд факторов, таких как параметры лазерного излучения и свойства окружающей среды. В работе [47] исследовались коллоиды золотых наночастиц, получаемых путем лазерной абляции с использованием излучения наносекундного Nd:YAG лазера на основной длине волны (1064 нм) и второй гармонике (532 нм). Исследования проводились с использованием различных жидкостей: хлороформа, этанола и толуола. На рисунке 14 представлены спектры коллоидных растворов золотых наночастиц в хлороформе (14 а), толуоле (14 б) и этаноле (14 в).

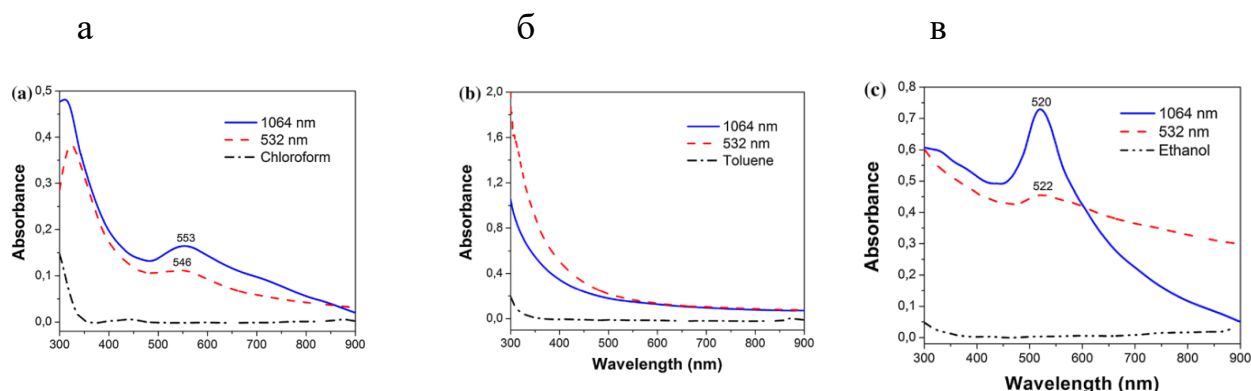
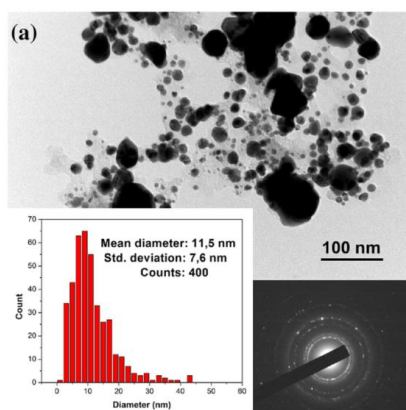
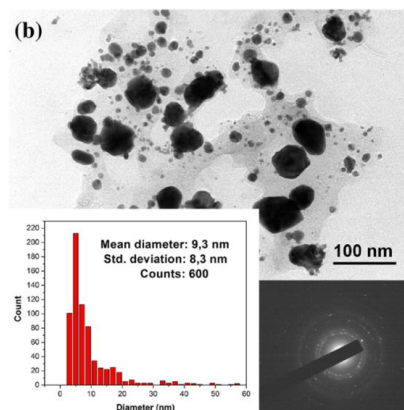


Рисунок 14. Оптическая плотность коллоидных растворов золотых наночастиц, полученных методом ЛА на длинах волн 1064 и 532 нм в хлороформе (а), толуоле (б), этаноле (в) [47]

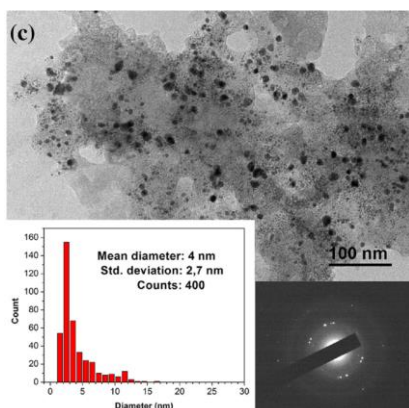
а



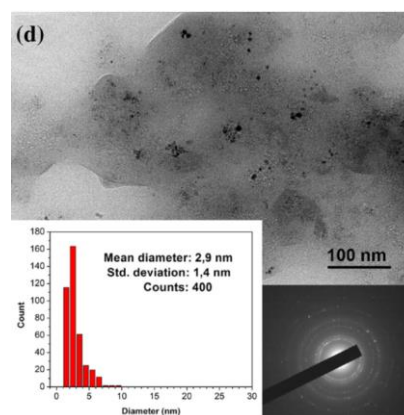
б



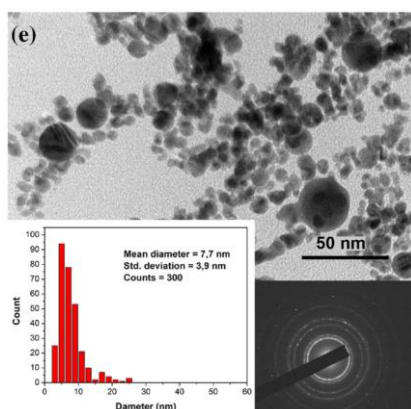
в



г



д



е

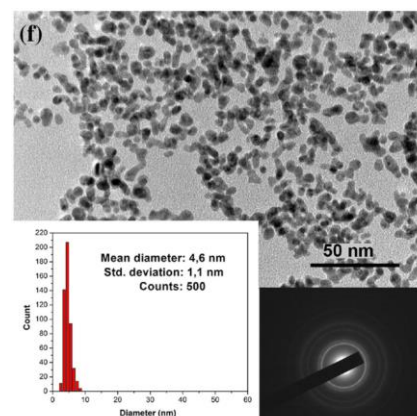


Рисунок 15. ТЭМ изображения золотых наночастиц, полученных методом лазерной абляции на длинах волн 1064 нм (а, в, д) и 532 нм (б, г, е) в хлороформе (а, б), толуоле (в,г), этаноле (д,е) и гистограммы их распределений по размерам [47]

В случае хлороформа абляция на длине волны 1064 нм привела к получению наночастиц со средним размером 11.5 нм. В то же время абляция с использованием второй гармоники способствовала получению наночастиц со средним размером 9.3 нм. На рисунках 15 а и б заметна оболочка вокруг наночастиц. Данная оболочка возникает из-за пиролиза органических молекул, проходящего во время абляции и приводящего к образованию углеродных оболочек вокруг наночастиц. Уменьшение размера наночастиц с уменьшением длины волны абляции привело к синему сдвигу и уменьшению интенсивности плазмонной полосы.

При синтезе в толуоле получались частицы со средним размером 4 нм и 2.9 нм при абляции на длинах волн 1064 и 532 нм соответственно. Малые размеры наночастиц объяснялись быстрым формированием плотных углеродных оболочек, которые препятствовали росту наночастиц. Разница в плотности и толщине формирующихся оболочек в случае толуола и хлороформа объясняется их разной реакционной способностью. На спектрах наночастиц, синтезированных в толуоле, плазмонная полоса не наблюдается.

В случае синтеза в этаноле абляция на длине волны 1064 нм привела к формированию сферических наночастиц со средним диаметром 7.7 нм, в то время как под действием излучения второй гармоники образовались наночастицы удлинённой формы. Из-за изменения формы спектральная полоса плазмонного резонанса наночастиц, синтезированных при использовании второй гармоники, была уширена и незначительно смещена в красную сторону.

В случае медных наночастиц формирование оболочки из аморфного углерода во время лазерной абляции в органических растворителях позволяло предотвратить рост оксидного слоя [48]. На рисунке 16 приведены спектры поглощения коллоидов медных наночастиц, полученных методом лазерной абляции в воде и различных органических растворителях. Для проведения синтеза методом лазерной абляции использовался наносекундный Nd:YAG лазер. Облучение мишени проходило на длине волны 1064 нм при плотности мощности  $2.86 \text{ Дж/см}^2$  в течении 15 минут. Как видно из рисунка, в случае коллоида медных наночастиц в воде плазмонная полоса намного слабее по сравнению с коллоидами, образовавшимися в других жидкостях. В работе [48] показано, что синтез в воде приводит к образованию более крупных частиц с размером около 36 нм, в то время как формирование оболочки из аморфного углерода при синтезе в органических растворителях ограничивает размер наночастиц до 13.9, 14.2 и 25.1 в случае спирта, гликоля и ацетона соответственно. Кроме того, в случае с наночастицами, синтезированными в водной среде, на их поверхности была обнаружена оксидная пленка, приводящая к сильному поверхностному затуханию плазмонного возбуждения.

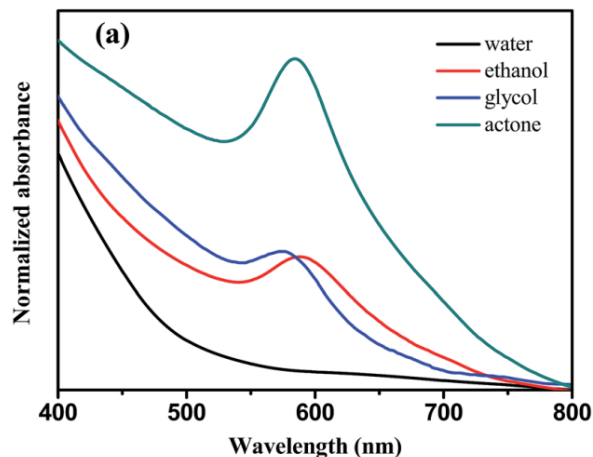


Рисунок 16. Спектры поглощения коллоидов медных наночастиц, полученных методом лазерной абляции в воде и различных органических растворителях [48]

Альтернативным подходом для предотвращения формирования оксидной пленки на поверхности медных наночастиц в водной среде было добавление в раствор лаурилсульфата натрия. При этом было показано, что с увеличением концентрации лаурилсульфата натрия происходит уменьшение оксидной оболочки, при этом уменьшался и размер наночастиц. Уменьшение размера наночастиц приводило к батохромному сдвигу плазмонной полосы, в то время как уменьшение оксидного слоя к увеличению интенсивности полосы (рисунок 17). ПЭМ изображения исследованных образцов приведены на рисунке 18.

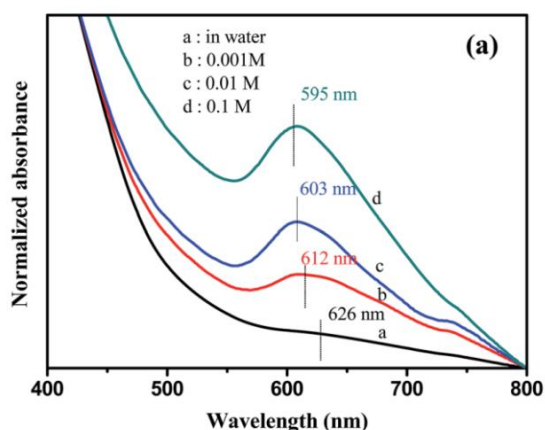
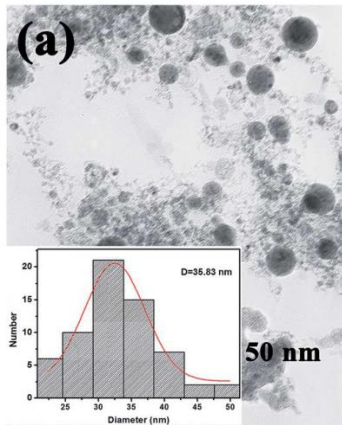


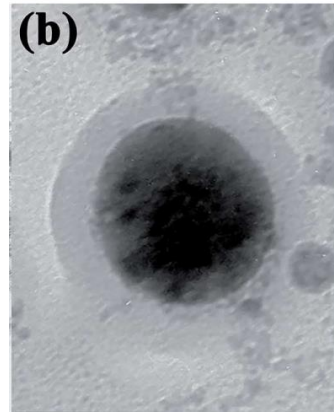
Рисунок 17. Спектры поглощения медных наночастиц, полученных методом лазерной абляции в водном растворе с добавлением лаурилсульфата натрия с различными концентрациями [48]



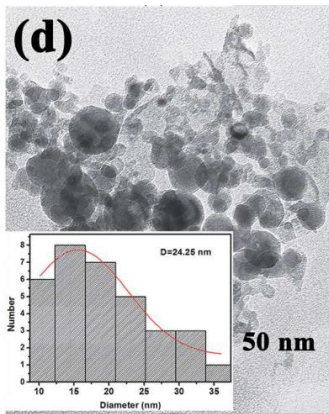
а



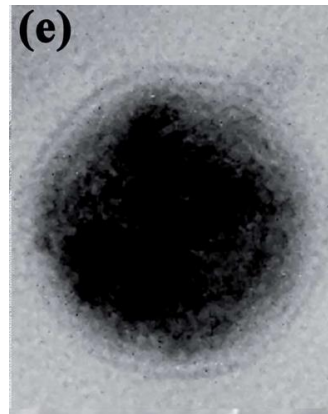
б



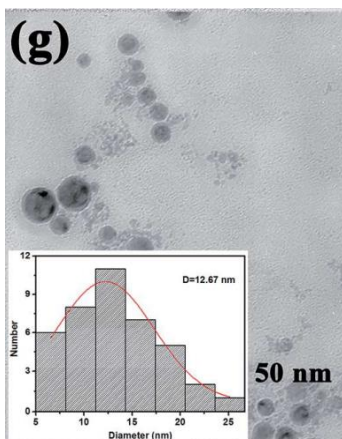
в



г



д



е



Рисунок 18. ПЭМ изображения медных наночастиц, полученных методом лазерной абляции в водном растворе с добавлением лаурилсульфата натрия с концентрациями (а, б) 0.001 М; (в, г) 0.01 М; (д, е) 0.1 М [48]

Наночастицы образуются под действием не только наносекундных лазерных импульсов. Для создания коллоидных растворов наночастиц успешно применяются пико- и фемтосекундные лазерные источники. Их высокая мощность приводит к быстрому увеличению энергии свободных электронов в металле вследствие лавинной фотоионизации и обратного тормозного поглощения. Из-за более высокой скорости передачи энергии излучения электронной подсистеме механизм абляции металлической мишени в этом случае отличается от того, что происходит под воздействием наносекундных импульсов. Важное отличие состоит в том, что лазерный импульс заканчивается до того, как его энергия будет передана из электронной подсистемы в колебания решетки. Эта передача происходит за время порядка единиц пикосекунд независимо от длительности лазерного импульса. Быстрый нагрев мишени сопровождается переходом в газовую фазу, минуя жидкое состояние.

### 1.3 ОСТРОВКОВЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

Для получения гранулированной пленки серебра, состоящей из отдельных наночастиц, диэлектрическая подложка помещается в вакуумную камеру, а серебро нагревается в специальном тигле, испаряется и затем конденсируется на подложке.

Общий вид вакуумной камеры высоковакуумной установки и упрощенная схема ее внутреннего устройства показаны на рисунках 19 и 20, соответственно.



Рисунок 19. Общий вид установки Kurt J Lesker для нанесения тонких пленок методом физического напыления в вакууме.

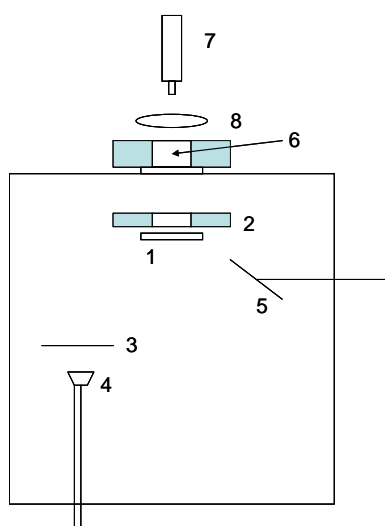


Рисунок 20. Схема установки для нанесения тонких пленок методом физического напыления в вакууме. 1 – образец, 2 – нагреватель образца, 3 – заслонка, 4 – тигель, 5 – кварцевые микровесы, 6 – кварцевое окно, 7 – непрерывный полупроводниковый лазер, 8 – фокусирующая линза

Рост тонких пленок обычно происходит по одному из трех сценариев, названных по именам исследователей, которые их предложили.

1. Если рост пленки происходит послойно, то есть сперва образуется монослой адсорбированных атомов, который затем покрывается следующим слоем толщиной в один атом, то говорят о послойном или двумерном росте по механизму Франка – ван дер Мерве.

2. В противоположность этому, механизм Фольмера – Вебера предполагает возникновение и рост трехмерных металлических островков, в то время как часть поверхности подложки остается свободной от адсорбированных атомов

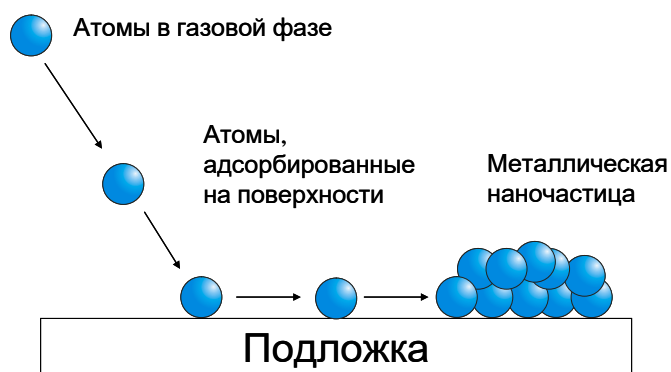


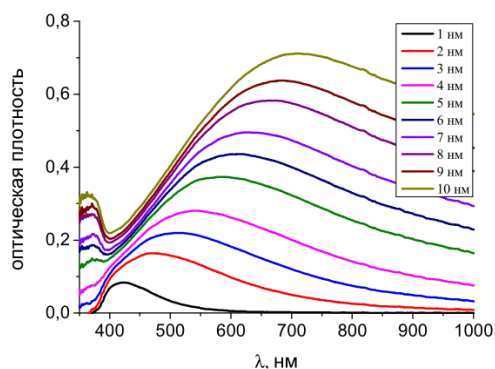
Рисунок 21. Рост металлической наноструктуры по механизму Фольмера-Вебера

3. Механизм Странского – Крастанова представляет собой промежуточный случай, когда сильное взаимодействие с подложкой первых из осажденных атомов приводит к образованию монослоя, но в дальнейшем поверх монослоя растет пленка из трехмерных островков.

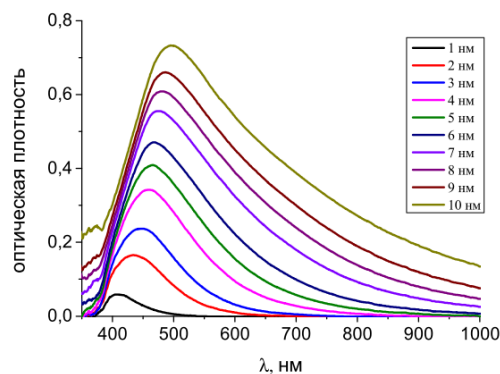
Рассмотрим основные оптические свойства островковых металлических пленок. Оптические свойства таких структур существенно зависят от гравиметрической толщины пленки, скорости осаждения материала и температуры подложки. Гравиметрической толщиной гранулированной пленки называют толщину, которую бы имела сплошная однородная пленка с той же массой на единицу площади, что и реально осажденная пленка.

На рисунке 22 представлены спектры серебряных островковых пленок, полученных термическим распылением в вакуумной камере PVD75 (Kurt J Lesker). На рисунке представлены спектры пленок с разной гравиметрической толщиной, осажденных на сапфировую подложку при комнатной температуре (а), температуре 100 °С (б) и 200 °С (в) [49].

а



б



в

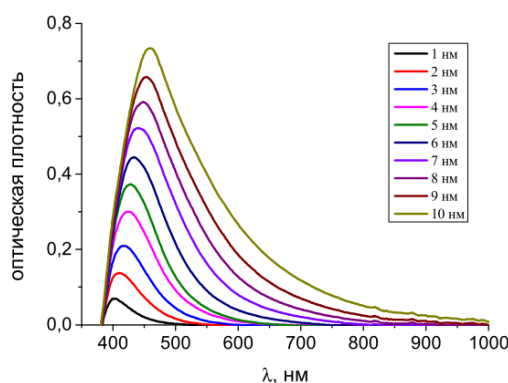


Рисунок 22. Спектры оптической плотности гранулированных пленок серебра, напыленных на поверхность сапфировых подложек при комнатной температуре (а), и при температуре 100 °С (б) и 200 °С (в) [49]

Из рисунка 22 видно, что увеличение гравиметрической толщины островковых пленок приводит к красному смещению плазмонного резонанса, увеличению интенсивности и ширины спектральной полосы для всех рассмотренных случаев (а, б и в). Можно сказать, что максимум оптической плотности в спектрах экстинкции пропорционален количеству осажденного серебра. При повышении температуры подложки резонансы смещаются в коротковолновую область спектра, при этом формируются более узкие полосы плазмонного поглощения.

Для качественного описания спектров экстинкции гранулированных металлических пленок, полученных в результате осаждения металла на поверхность прозрачной диэлектрической подложки, форма частиц, расположенных на поверхности подложки, может быть аппроксимирована сплюснутыми трехосными эллипсоидами. В данном случае при нормальном

падении излучения в пленках возбуждаются колебания электронов в плоскости, параллельной плоскости подложки, что соответствует длинноволновой моде. Коротковолновая мода, ориентированная перпендикулярно поверхности подложки, в этих условиях не возбуждается. Такое приближение подходит для описания спектров экстинкции пленок, осажденных на горячую подложку, так как при этом образуются гранулированные пленки, состоящие из отдельных частиц (рисунок 23 а). Спектры экстинкции таких пленок состоят из одной узкой полосы поглощения, что говорит о незначительном разбросе частиц по размерам и формам. Уменьшение температуры подложки при напылении приводит к значительному уширению спектра экстинкции пленки из-за образования более сложных структур. Так, при напылении на подложку при комнатной температуре образуются большие фрактальные структуры различных форм и размеров (рисунок 23 б).

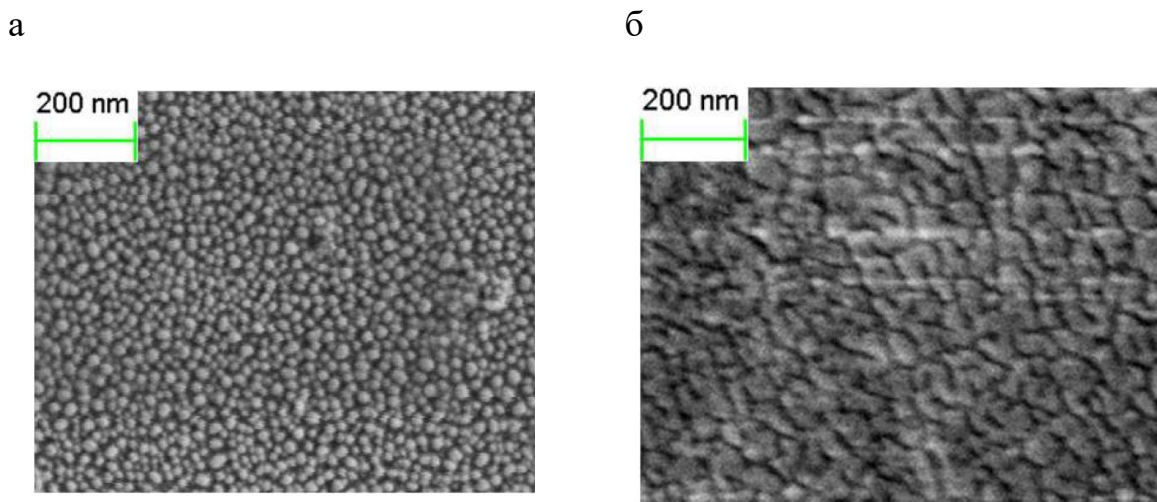


Рисунок 23. СЭМ изображения гранулированных пленок серебра толщиной около 5 нм, полученные при напылении на сапфировую подложку при 200 °С (а) и при комнатной температуре (б) [49]

При глубоком отжиге металлических пленок на поверхности прозрачных диэлектриков происходит обособление островков из-за их автокоалесценции. При этом значительно меняется морфология пленки, что позволяет изменять спектральное положение плазмонных полос поглощения. На рисунке 24 представлены фотографии серебряной пленки, напыленной на подложку при комнатной температуре, до и после отжига в течение 20 минут при температуре 200 °С [49].

На рисунке 25 представлены спектры экстинкции пленок серебра, полученные в процессе их прогрева (отжига) при температуре 190 °С. Время прогрева указано в минутах рядом с кривыми. Каждой температуре

соответствует свое конечное состояние пленки, то есть формы частиц ее составляющих. В пленке, прогретой при 190 °С, конечный спектр экстинкции (соответствует 40 минутам прогрева) – самый узкий. Стоит отметить, что при глубоком отжиге оптические спектры пленки практически не отличаются от спектров пленок такой же толщины, напыленных на горячую подложку.

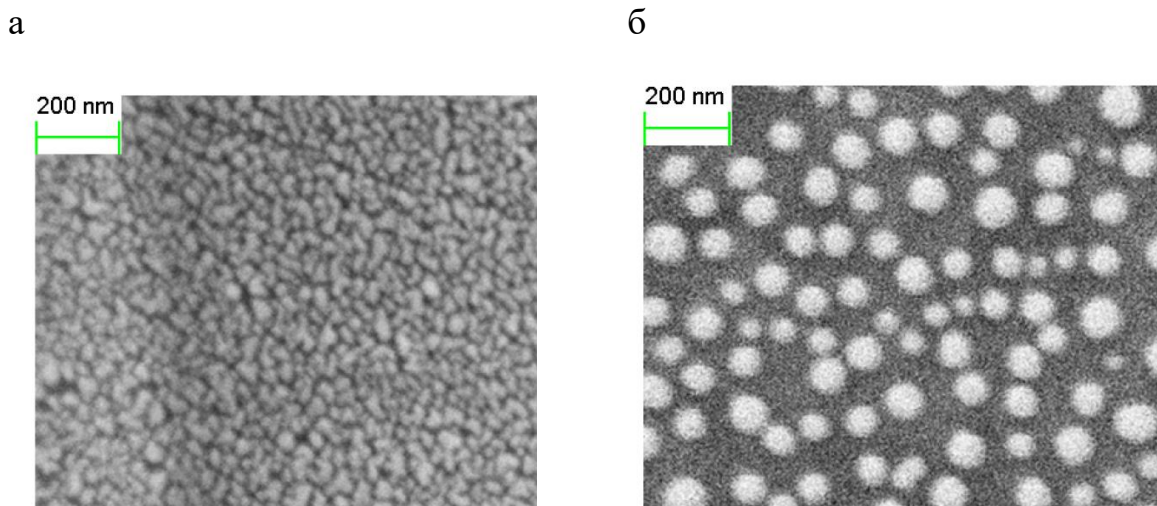


Рисунок 24. СЭМ изображения гранулированной пленки серебра на поверхности сапфира после напыления (а) и после термического отжига в вакууме (б) при температуре 200 °С в течение 20 минут [49]

Как видно из представленных выше данных положение максимума резонанса и ширина резонансной полосы связаны с формой наночастиц, образующих пленку. Форма наночастиц становится более рельефной и приближается к сферической при отжиге, а также при осаждении на горячую подложку.

Изменение формы наночастиц связано с процессом термически активированного перераспределения атомов. Перераспределение атомов обуславливается двумя факторами: диффузией атомов и поверхностными натяжениями. Повышение температуры в процессе отжига или напыление на горячую подложку приводит к увеличению энергии теплового движения атомов серебра и, как следствие, к ускорению процессов релаксации формы наночастиц к равновесной.

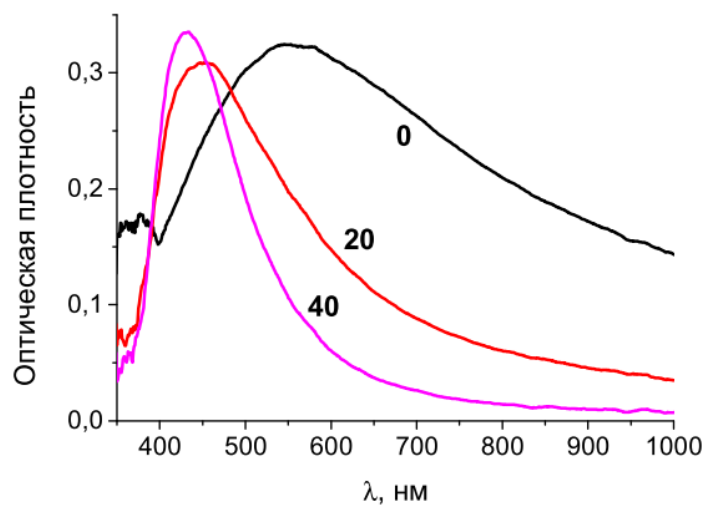


Рисунок 25. Отжиг пленок толщиной около 5 нм при температуре 190 °С. Цифры около кривых показывают время, прошедшее от начала отжига [49]



## 2. СПИСОК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### 2.1 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

#### *Цели работы*

- изучить методы создания островковых металлических плёнок на поверхности прозрачных диэлектрических подложек
- провести измерения спектров оптической плотности образцов островковых пленок до и после термического отжига
- исследовать влияние температуры отжига на спектральные характеристики образцов

#### *Оборудование и материалы*

- Спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия)
- Сушильный шкаф ЛОИП (Россия)
- Прозрачная подложка с нанесенной островковой пленкой

#### *Краткие теоретические сведения*

Коллективные электронные возбуждения в твердых телах, которые принято называть плазмонами, хорошо описываются в рамках классической электродинамики сплошной среды.

Рассмотрим простейший случай – сферическая наночастица, размеры которой существенно меньше длины волны падающего излучения. В таком случае можно считать, что внешнее поле однородно. Данное приближение называют квазистатическим. Смещение электронной плотности приводит к появлению у частицы дипольного момента, который может эффективно взаимодействовать с внешним однородным полем. В сферических наночастицах возбуждается именно эта дипольная мода. Резонансная частота локализованного плазмона сферической наночастицы не зависит от направления колебаний электронной плотности. Поэтому локализованный плазмон в этом случае, в соответствии с трехмерностью физического пространства, оказывается трехкратно вырожденным. При понижении симметрии наночастицы вырождение плазмонных мод снимается. В

частности, у сфероидальных наночастиц только две моды колебаний остаются вырожденными, а третья – отщепляется. У вытянутых сфероидов это длинноволновая мода, а у сжатых сфероидов – коротковолновая. У частиц эллипсоидальной формы в общем случае все три моды колебаний электронной плотности, связанные с возбуждениями дипольных моментов вдоль неравных осей эллипсоида, различны по частоте. У частиц иных форм, в том числе весьма симметричных, имеется множество мод, и они не носят чисто дипольного характера.

При совпадении частоты падающего на частицы излучения с частотой собственных колебаний электронной плотности амплитуда поля в наночастицах резонансно возрастает, и поглощение излучения на таких частотах резко усиливается. Кроме того, ускоренное движение электронов при возбуждении коллективных колебаний приводит к излучению вторичных волн – рассеянию света. Рассеяние также резко увеличивается на резонансных частотах. Экспериментально разделить вклад поглощения и рассеяния довольно трудно, поэтому целесообразно ввести понятие экстинкции как совокупности всех факторов, приводящих к ослаблению интенсивности света прошедшего через образец.

В эксперименте измеряется оптическая плотность пленки  $D$ , равная

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего на образец света,  $I$  – интенсивность света, прошедшего через образец. Если поверхностная плотность числа частиц на подложке  $n_{NP}$  мала, то частицы не влияют друг на друга. В этом случае интенсивность прошедшего света можно найти по формуле

$$I = I_0(1 - n_{NP}\sigma), \quad (2)$$

где  $\sigma$  – сечение экстинкции отдельной частицы. При условии, что  $n\sigma$  мало, оптическая плотность выражается непосредственно через сечение экстинкции по следующей формуле

$$D = -\lg(1 - n_{NP}\sigma) \approx 0,43n_{NP}\sigma. \quad (3)$$

Числовой множитель связан с тем обстоятельством, что в формуле для оптической плотности принято использовать десятичный, а не натуральный логарифм.

В свою очередь сечение экстинкции зависит от ряда факторов, таких как форма и размер наночастицы, диэлектрические свойства материала из

которого сделаны наночастицы, диэлектрические свойства окружения наночастиц.

В экспериментальных условиях всегда имеется ансамбль наночастиц с разными формами и размерами. Для описания спектров экстинкции ансамблей наночастиц удобно ввести функцию распределения частиц по резонансным частотам  $f(\omega_p)$ . Тогда сечение экстинкции всего ансамбля частиц записывается как

$$S(\omega) = \int f(\omega_p) \cdot \sigma(\omega, \omega_p) d\omega_p, \quad (4)$$

где  $\sigma(\omega, \omega_p)$  – сечение поглощения частиц с резонансной частотой  $\omega_p$ . На рисунке 26 представлен пример спектра экстинкции ансамбля наночастиц, а также вклады в него фракций с различными резонансными частотами. Из рисунка видно, что спектр экстинкции ансамбля всегда существенно отличается от спектров экстинкции отдельных фракций. Главное отличие состоит в существенном неоднородном уширении спектра экстинкции ансамбля наночастиц по сравнению с однородными ширинами плазмонных резонансов в частицах определенной формы и размера.

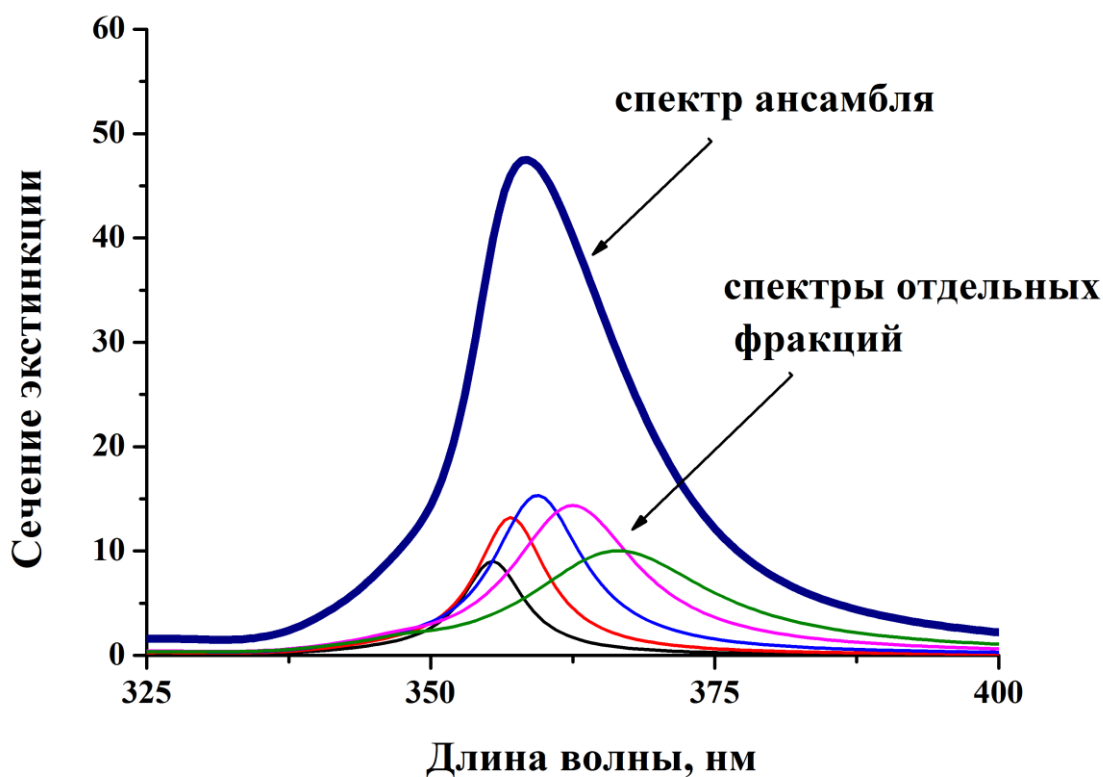


Рисунок 26. Неоднородное уширение плазмонной полосы в ансамбле наночастиц

### **Описание лабораторной установки по напылению островковых пленок**

В лабораторной работе будут исследованы серебряные наночастицы на диэлектрической подложке. Для получения гранулированной пленки серебра, состоящей из отдельных наночастиц, подложка помещается в вакуумную камеру, а серебро нагревается в специальном тигле (лодочке), испаряется и затем конденсируется на подложке. Для успешного напыления островковых пленок остаточное давление в камере не должно превышать  $10^{-6}$  торр. При таком низком давлении остаточных газов в вакуумной камере испаренные атомы серебра не испытывают столкновений и свободно пролетают от лодочки до подложки.

Для достижения вакуума такой глубины необходимо использовать несколько насосов – форвакуумный насос для создания предварительного вакуума и крионасос, для достижения глубокого вакуума. В работе напыление островковых пленок будет выполняться в вакуумной установке PVD75 (Kurt J. Lesker, США). Фотография установки и ее принципиальная схема представлены на рисунке 27.

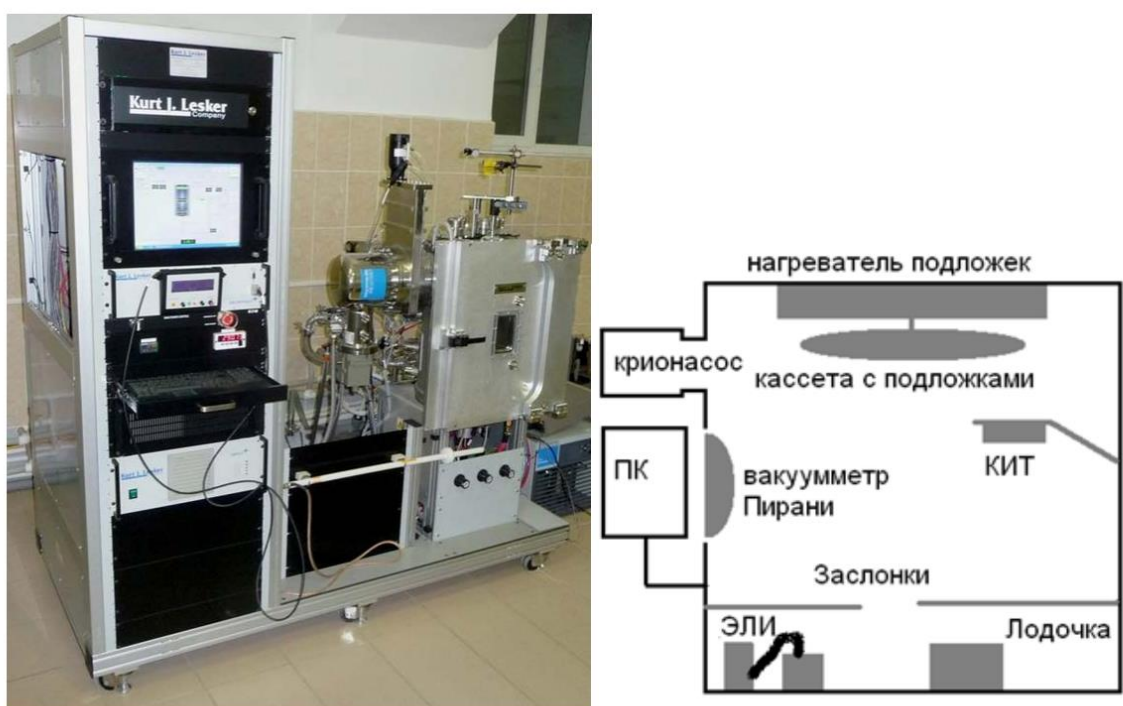


Рисунок 27 – Слева – установка вакуумного термического осаждения PVD-75 (Kurt J. Lesker, США) для создания металлических наноструктур. Справа – принципиальная схема установки. Условные сокращения: ЭЛИ – электроннолучевой испаритель, КИТ – кварцевый измеритель толщины (кварцевые микровесы), ПК – блок управления

На первом этапе напыления пленок отдельные атомы серебра адсорбируются на поверхности подложки, захватываются поверхностным потенциалом притяжения и начинают диффундировать по поверхности. Часть

этих атомов достигает на поверхности центров с более сильным притяжением и закрепляется на них, а другие присоединяются к уже закрепленным атомам. Таким образом, начинается рост металлических наночастиц. Размер и форма образующихся металлических наночастиц определяется длительностью и скоростью напыления. Подробно процесс роста наночастиц при напылении островковых пленок описан в разделе 1.3 "Островковые пленки, полученные испарением в вакууме".

Если бы все металлические наночастицы имели одинаковую форму, то ширина полосы поглощения определялась бы временем жизни плазмона. Такое уширение полосы поглощения называется однородным. В действительности, наночастицы, образующиеся в результате конденсации на подложке, имеют значительный разброс по формам и размерам. Поэтому разные частицы поглощают излучение на разных частотах. Если разброс резонансных частот превышает однородную ширину плазмонного резонанса, то ширина полосы плазмонного поглощения всей гранулированной пленки будет определяться именно разбросом резонансных частот. Такое уширение называют неоднородным.

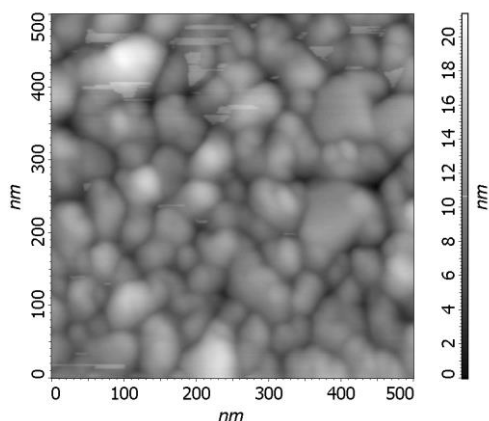
Отжиг подложки с уже нанесенной гранулированной металлической пленкой вызывает диффузию атомов как по поверхности подложки, так и по поверхности уже образовавшихся металлических гранул, что вызывает изменение их формы. Поскольку именно форма частиц определяет резонансные частоты поглощения, за изменением формы частиц можно наблюдать по изменению их спектров экстинкции.

В процессе напыления пленки производится контроль гравиметрической толщины. Гравиметрическая толщина используется для определения количества вещества, осажденного на подложку. Эта величина равна толщине однородной пленки металла при условии его равномерного распределения по поверхности подложки. Гравиметрическая толщина определяется по показаниям кварцевых микровесов, встроенных в вакуумную камеру. Работа кварцевых микровесов основана на пьезоэлектрическом эффекте. При подаче на кварцевую пластинку переменного напряжения в ней возбуждаются механические колебания, причем потери в электрическом контуре, подающем переменное напряжение, резко возрастают при резонансе с механическими колебаниями кварцевой пластинки. Для измерения гравиметрической толщины осажденного слоя металла кварцевая пластинка размещается в вакуумной камере таким образом, чтобы количество осаждающегося на нее металла было пропорционально количеству металла, осажденного на подложку, на которой выращивается гранулированная пленка. В результате осаждения металла на кварцевую пластинку ее масса возрастает, и резонансная частота механических колебаний уменьшается. Чувствительность электронной системы регистрации резонансной частоты достаточна для того, чтобы надежно измерять осаждение слоев металла

порядка одного нанометра. Для каждого вещества необходима отдельная градуировка кварцевых микровесов. Для некоторых веществ градуировка имеется в программном обеспечении установки. Очевидно, что кварцевые микровесы измеряют именно гравиметрическую толщину пленки, а для того, чтобы узнать ее истинное строение необходимо использовать другие средства. На рисунке 28 представлены изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) серебряной островковой пленки с гравиметрической толщиной 10 нм сразу после напыления на кварцевую подложку (а) и после отжига в течении 10 мин при температуре 200° С (б).

Из рисунка 28 видно, что до отжига пленка представляла собой ансамбль тесно примыкающих друг к другу плоских островков неправильной формы с большим разбросом по формам и размерам. Термический отжиг привел к обособлению островков. При этом формы наночастиц стали близкими к полусферам. В результате отжига высота островков увеличилась, равно как и расстояние между ними.

а



б

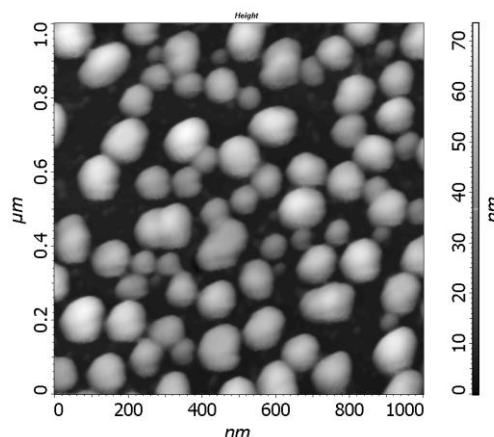


Рисунок 28. АСМ изображения серебряной островковой пленки с гравиметрической толщиной 10 нм сразу после напыления (а) на кварцевую подложку и после отжига в течении 10 мин при температуре 200° С

Изменение морфологии пленки привело к сужению полосы плазмонного резонанса и его синему сдвигу (рисунок 29). Изменение формы наночастиц привело к синему сдвигу полосы плазмонного резонанса, в то время как ее сужение объясняется уменьшением разброса по формам и размерам наночастиц. На рисунке 29 видно появление максимума в коротковолновой части спектра, что можно связать с возбуждением квадрупольной моды в островковых пленках. Исследуемые наночастицы имеют сложную форму, и распределение зарядов по их поверхности при возбуждении плазмонных резонансов не может быть полностью описано в рамках дипольного

приближения. После отжига квадрупольный вклад в спектр оптической плотности становится более заметным в измеряемых спектрах.

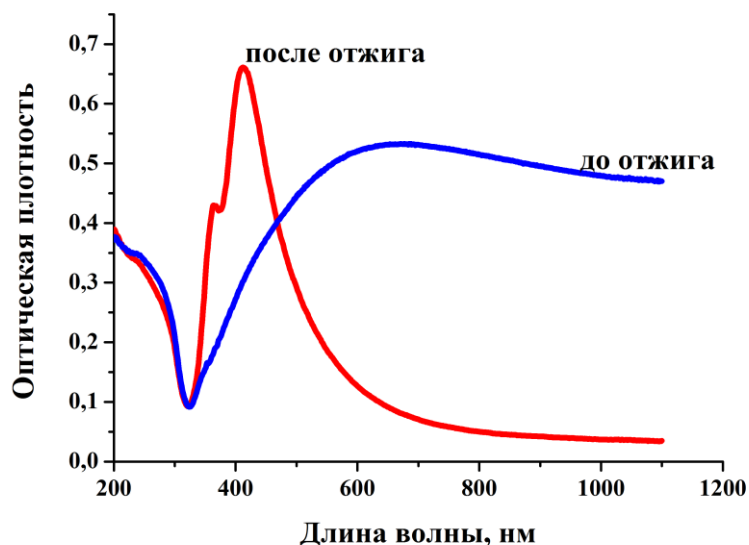


Рисунок 29 Спектры оптической плотности серебряной островковой пленки с гравиметрической толщиной 10 нм до (а) и после отжига в течении 10 мин при температуре 200° С

### ***Порядок выполнения работы и оформление результатов***

1. Подготовить спектрофотометр СФ-56 для проведения исследований: включить СФ-56, выбрать в диалоговом окне программы «СФ-56» вкладку «Подключиться», дать прогреться прибору 15 минут, перейти в режим «Сканирование», поставить пределы измерения от 200 до 1100 нм
2. Провести измерения спектров оптической плотности полученного образца металлической островковой плёнки на диэлектрической подложке
3. Произвести отжиг образца островковой плёнки при температуре 100, 200, 250, 300 градусов.
4. После каждого цикла отжига провести измерение спектров оптической плотности образца.
5. Проанализировать как изменяется положение максимума, его интенсивность и ширина спектральной полосы при увеличении температуры отжига.

## 2.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РЕЛАКСАЦИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ МЕТОДОМ ВЫЖИГАНИЯ ПОСТОЯННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ

### *Цели работы*

- изучить методы создания островковых металлических плёнок на поверхности прозрачных диэлектрических подложек
- изучить устройство используемой в работе установки на основе наносекундного импульсного Nd:YAG лазера
- получить навыки определения скорости релаксации локализованных поверхностных плазмонов с использованием метода выжигания постоянных спектральных провалов;
- провести измерения спектров оптической плотности образцов островковой плёнки до и после облучения лазерным импульсом
- определить скорость релаксации локализованных поверхностных плазмонов в наночастицах, входящих в состав островковой металлической плёнки.

### *Оборудование и материалы*

- Импульсный Nd:YAG лазер LQ829 (SOLAR Laser System, Беларусь)
- Спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия)
- Измеритель энергии лазерных импульсов PE50BF-C (Ophir, Israel)
- Оптический фильтр
- Плоско-выпуклая линза ( $f = 50$  мм)
- Оптомеханические элементы
- Прозрачная подложка с нанесённой островковой плёнкой

### *Краткие теоретические сведения*

Взаимодействие излучения с металлами в значительной степени определяется электронами проводимости, и может быть описано с использованием комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Для описания диэлектрических свойств благородных металлов с некоторой точностью можно использовать Друде-модель. В этом случае можно записать, что



$$\varepsilon = \varepsilon_{inf} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (5)$$

где  $\omega_{pl}$  – плазменная частота,  $\gamma$  – скорость релаксации,  $\omega$  – частота падающего излучения,  $i$  – мнимая единица,  $\varepsilon_{inf}$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Необходимо помнить, что Друде-модель это полностью классическая теория, которая рассматривает электроны в металле как идеальных газ, к которому применяется кинетическая теория газов. Считается что все электроны свободны, представляют собой твердые сферы и движутся по прямолинейным траекториям до тех пор, пока не столкнутся друг с другом. При этом скорость релаксации  $\gamma$ , входящая в выражение диэлектрической проницаемости, обратно пропорциональна времени свободного пробега электрона (времени между двумя столкновениями). В случае объемных материалов  $\gamma$  определяется внутренней структурой металла.

При возбуждении локализованного плазмонного резонанса – коллективных колебаний электронов проводимости в металлических наночастицах – спектральная ширина плазмонной полосы определяется, в основном, величиной  $\gamma$ . На рисунке 30 представлены расчетные значения спектров сечения экстинкции сферических наночастиц радиусом 20 нм для некоторых Друде-материалов, отличающихся только величиной  $\gamma$  (в расчетах принималось, что  $\varepsilon_{inf} = 1$ ,  $\omega_{pl} = 8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , наночастицы находятся в вакууме, расчет проводился в рамках квазистатического приближения). Из рисунка видно, что с увеличением параметра  $\gamma$  наблюдается уширение полосы резонанса и падения его интенсивности.

Однако существует также ряд специфических механизмов, приводящих к дополнительному уширению полос плазмонных резонансов, среди них – рассеяние электронов на поверхности, поверхностное химическое затухание и радиационное уширение.

### ***Рассеяние электронов на поверхности наночастицы***

Если размер наночастицы меньше длины свободного пробега электронов, то наряду с рассеянием электронов, обусловленным их взаимодействием с дефектами решетки и фононами, существенную роль начинает играть рассеяние электронов на поверхности наночастицы. В этом

случае размер частицы становится тем максимальным расстоянием, которое электрон может пролететь без рассеяния, что схематически показано на рисунке 31.

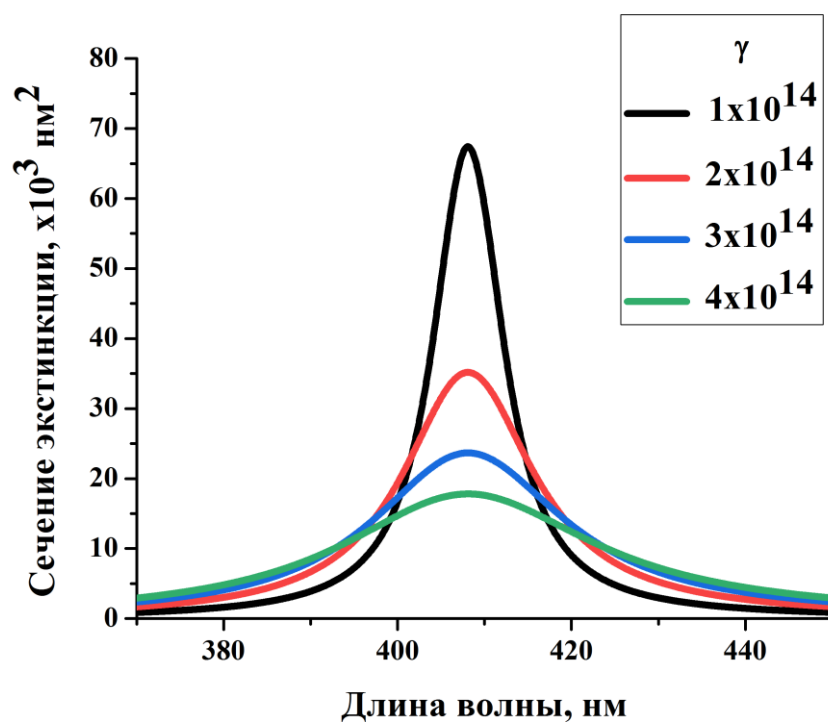


Рисунок 30. Уширение полосы плазмонного резонанса при уменьшении времени релаксации направленного движения электронов.

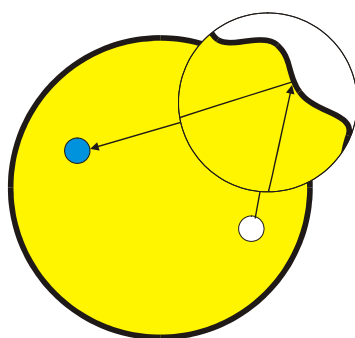


Рисунок 31. Рассеяние электронов на поверхности сокращает максимальную эффективную длину свободного пробега до размеров частицы.

С учетом рассеяния электронов на поверхности частицы представим скорость релаксации  $\gamma$  как

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{a}, \quad (6)$$

где  $\gamma_0$  – скорость релаксации, определяемая объемными свойствами вещества,  $A$  – безразмерный коэффициент, по величине близкий к единице,  $v_F$  – скорость электронов на поверхности Ферми. На рисунке 32 представлен пример расчетных спектров сечения экстинкции сферических наночастиц, сделанных из Друде-материала с размером 4 – 10 нм. Для удобства сравнения на вставке показаны нормированные спектры (в расчетах принималось, что  $\epsilon_{inf} = 1$ ,  $\omega_{pl} = 8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ,  $v_F = 2 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ , наночастицы находятся в вакууме, расчет проводился в рамках квазистатического приближения с учетом рассеяния электронов на поверхности). Из рисунка видно, что с уменьшением размера наночастиц, вследствие рассеяния электронов на их поверхности, происходит падение интенсивности резонанса и его уширение.

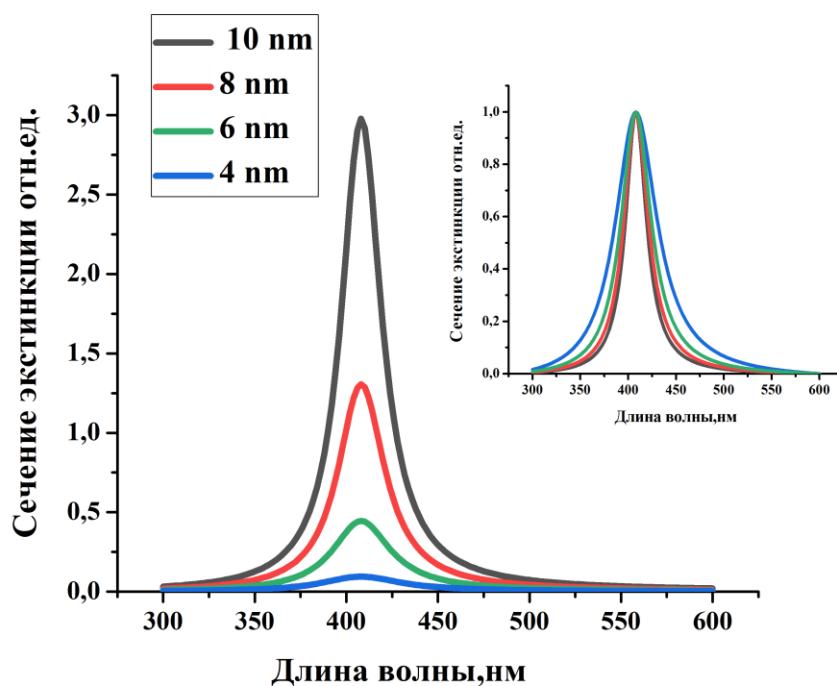


Рисунок 32. Уширение полосы плазмонного резонанса при уменьшении размеров наночастиц до размеров, сопоставимых с длиной свободного пробега электрона.

### *Поверхностное химическое затухание*

Величина параметра  $A$ , входящего в выражение (6), зависит от окружения наночастицы. Это означает, что при рассеянии электронов на свободной поверхности металла плазмонное возбуждение тушится не полностью, в то время как адсорбция посторонних молекул на поверхности

наночастицы, как это показано на рисунке 33, ведет к ускорению затухания плазмонных возбуждений. Такое дополнительное затухание плазмонных резонансов принято называть поверхностным химическим затуханием.

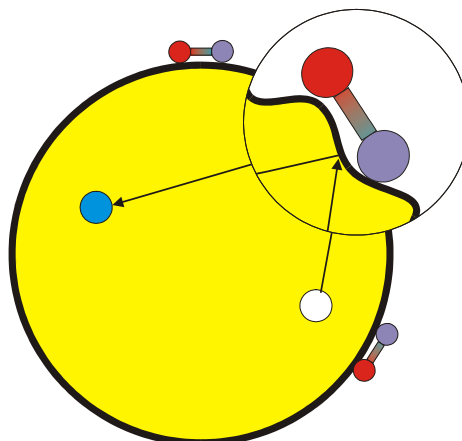


Рисунок 33. Рассеяние электронов на поверхности, покрытой посторонними молекулами, приводит к ускоренному затуханию коллективных электронных возбуждений.

Рассеяние электронов на поверхности и поверхностное химическое затухание приводят к уширению полосы плазмонного резонанса при уменьшении размеров наночастиц. Существенный вклад данные механизмы имеют в случае, когда размеры наночастиц меньше длины свободного пробега электронов (для серебра при размере наночастиц менее 10 нм).

### *Радиационное уширение*

Увеличение размеров наночастиц также может приводить к уширению плазмонного резонанса. В этом случае основной причиной наблюдаемых изменений в спектре является радиационное уширение. Излучение электромагнитных волн колеблющимся диполем при возбуждении локализованного в наночастице плазмона сопровождается уменьшением энергии колебаний на величину энергии, уносимой излученными волнами, как это схематически показано на рисунке 34. При этом наблюдается уширение полосы резонанса и ее красный сдвиг.

В случае, когда размеры наночастиц существенно меньше длины волны падающего излучения, и можно допустить, что наночастицы находятся во внешнем однородном поле, радиационное уширение незначительно. При увеличении размера наночастиц уширение становится более выраженным. Пример уширения полосы плазмонного резонанса в сферических

наночастицах сделанных из Друде-материала при увеличении их радиуса представлен на рисунке 35 (в расчетах принималось, что  $\epsilon_{inf} = 1$ ,  $\omega_{pl} = 8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  наночастицы находятся в вакууме, расчет проводился в рамках улучшенного квазистатического приближения)

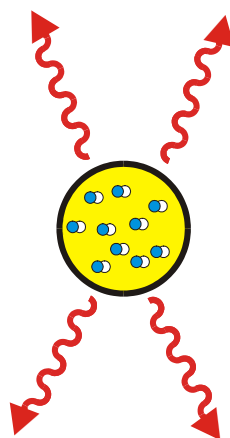


Рисунок 34. Коллективное движение электронов в металлической наночастице создает осциллирующий дипольный момент, который излучает электромагнитные волны.

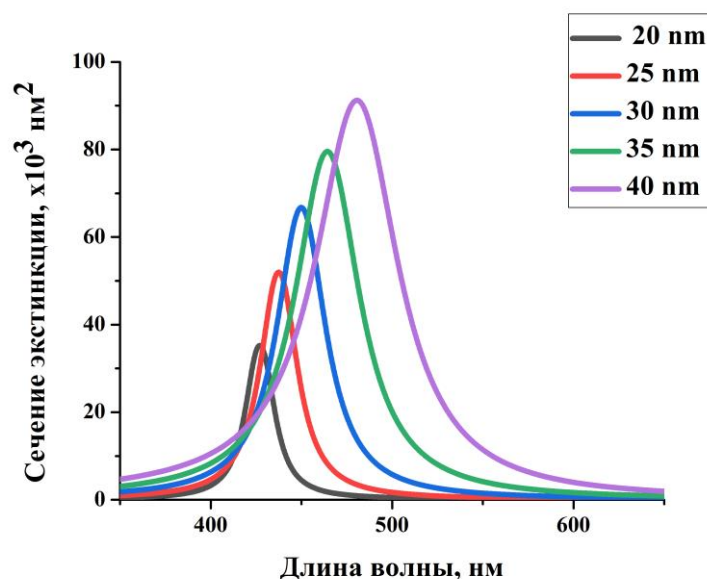


Рисунок 35 Уширение полосы плазмонного резонанса вследствие радиационных потерь при увеличении размеров наночастиц.

### ***Неоднородное уширение***

При экспериментальных исследованиях мы всегда будем иметь неоднородно уширенный спектр, обусловленный распределением частиц по формам и размерам, так как даже у самых маленьких частиц спектральное положение локализованного плазмонного резонанса зависит от их формы. С

нарушением условий применимости квазистатического приближения появляется зависимость и от размеров частиц. Ранее было показано, что спектр ансамбля может быть задан с помощью интегрального выражения (4). При этом будет наблюдаться существенное неоднородное уширение спектра экстинкции ансамбля наночастиц по сравнению с однородными ширинами плазмонных резонансов в частицах определенной формы и размера (рисунок 26).

Исследование скорости релаксации локализованных поверхностных плазмонов в наночастицах является важной научной задачей, так как позволяет исследовать специфические механизмы, происходящие в наноструктурах. Неоднородный характер уширения плазмонных резонансов не позволяет измерять ширины, а следовательно, и скорости затухания индивидуальных плазмонных резонансов, локализованных в металлических наночастицах, непосредственно по их линейным спектрам экстинкции. Существует ряд нелинейно-оптических методов, позволяющих преодолеть это затруднение и измерить однородные ширины индивидуальных резонансов, скрытые неоднородным уширением линейного спектра поглощения. В связи с тем, что времена жизни плазмонных резонансов в металлических наночастицах очень малы, наиболее подходящими в этом случае являются методы, реализующиеся не во временной, а в спектральной области. Ниже будет рассмотрен метод выжигания постоянных спектральных провалов, поскольку он оказался наиболее успешным при исследовании неоднородно уширенных полос плазмонного резонанса островковых металлических пленок.

### ***Реализация метода выжигания постоянных спектральных провалов***

Методика напыления островковых пленок была ранее подробно описана в первой части данного практикума и в лабораторной работе "Оптические свойства островковых металлических пленок. Влияние термического отжига на их спектральные характеристики". Для измерения скорости релаксации локализованных поверхностных плазмонов в наночастицах методом выжигания постоянных спектральных провалов островковые плёнки подвергают воздействию излучения наносекундного Nd:YAG лазера. Параметры используемого лазера приведены в таблице 1.

Используемый в практикуме импульсный Nd:YAG лазер (LQ 829) генерирует излучение на длине волны 1064 нм. Благодаря встроенному в резонатор генератору второй гармоники на нелинейных кристаллах на выходе

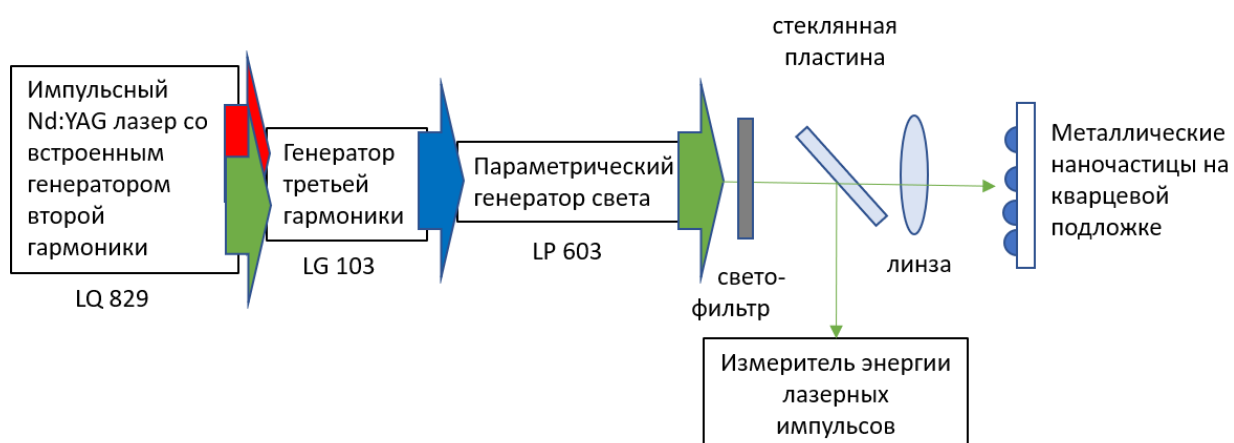
получается также излучение на длине волны 532 нм. В генераторе третьей гармоники, оформленном отдельным блоком (LG 103), также используется нелинейный кристалл, в котором происходит сложение частот первой и второй гармоник, в результате чего получается излучение третьей гармоники на длине волны 355 нм. Излучение третьей гармоники поступает в параметрический генератор света, (блок LP 603). Здесь нелинейные кристаллы используются для того, чтобы развалить один энергичный фотон третьей гармоники на два фотона, энергии которых в сумме равны энергии одного фотона третьей гармоники. При этом пропорция, в которой делится энергия фотонов третьей гармоники между двумя новыми фотонами, зависит от угла поворота нелинейного кристалла относительно плоскости поляризации фотонов третьей гармоники. Таким образом, с помощью параметрического генератора света оказывается возможным получать импульсное излучение, перестраиваемое во всей видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Разумеется, имеется также возможность использовать непосредственно излучение каждой из трех гармоник по отдельности.

Таблица 1. Параметры Nd:YAG лазера

Частота следования импульсов, Гц	10
Выходная энергия, мДж, не менее	
на 1064 нм	1000
на 532 нм	400
на 355 нм	250
Длительность импульса на длине волны 1064 нм, нс	9...12
Диаметр луча на длине волны 1064 нм, мм, не более	9
Расходимость на длине волны 1064 нм, мрад, не более	1,5
Стабильность на длине волны 1064 нм, +/- %, лучше чем	2,5
Джиттер на длине волны 1064 нм, +/- нс	1

В зависимости от выбора длины волны излучения рабочая схема эксперимента будет отличаться. На рисунке 36 представлены схемы, реализуемые в данном практикуме. На рисунке 36 а представлена схема, включающая параметрический генератор, позволяющая использовать импульсы с разными центральными длинами волн. На рисунке 36 б – упрощенная схема, при которой воздействие происходит только на длине волны, соответствующей второй гармонике излучения лазера.

а



б

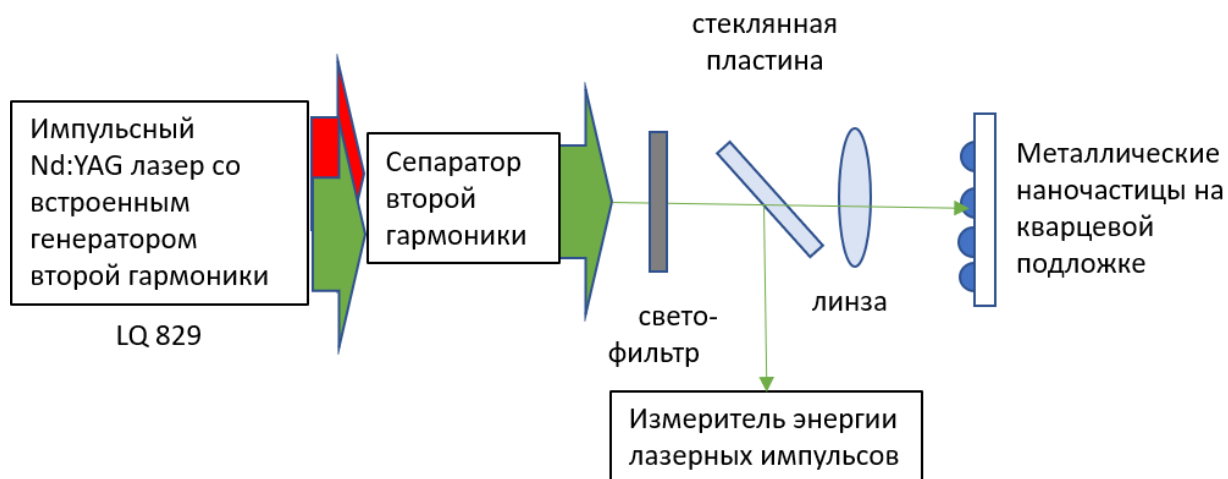


Рисунок 36. а – Схема эксперимента при использовании параметрического генератора света, позволяющего перестраивать длину волны излучения, действующего на гранулированную металлическую пленку; б – схема эксперимента при использовании излучения второй гармоники Nd:YAG лазера.



При действии на гранулированную металлическую пленку лазерных импульсов наночастицы нагреваются. Причем наибольшей температуры достигают те частицы, резонансная частота которых совпадает с частотой лазерного излучения  $\Omega$ . Как следствие, наночастицы могут претерпевать частичное испарение, а также изменение формы. Таким образом, исчезновение частиц, резонансно взаимодействующих с излучением, однозначно соответствующих длине волны лазера, обуславливает появление провала в спектре экстинкции островковой металлической пленки. Выжженный провал в силу монохроматичности лазерного излучения является однородно уширенным, по нему можно определить скорость релаксации  $\gamma$ . Эффект выжигания провалов в спектре экстинкции наблюдается при облучении наносекундными импульсами с плотностью энергии в импульсе от 8 мДж/см<sup>2</sup>.

На рисунке 37 показаны спектры экстинкции серебряной гранулированной пленки до и после лазерного облучения с интенсивностью 8.4 – 25 мДж/см<sup>2</sup>. На рисунке 38 построена разность оптических плотностей, измеренных до и после облучения.

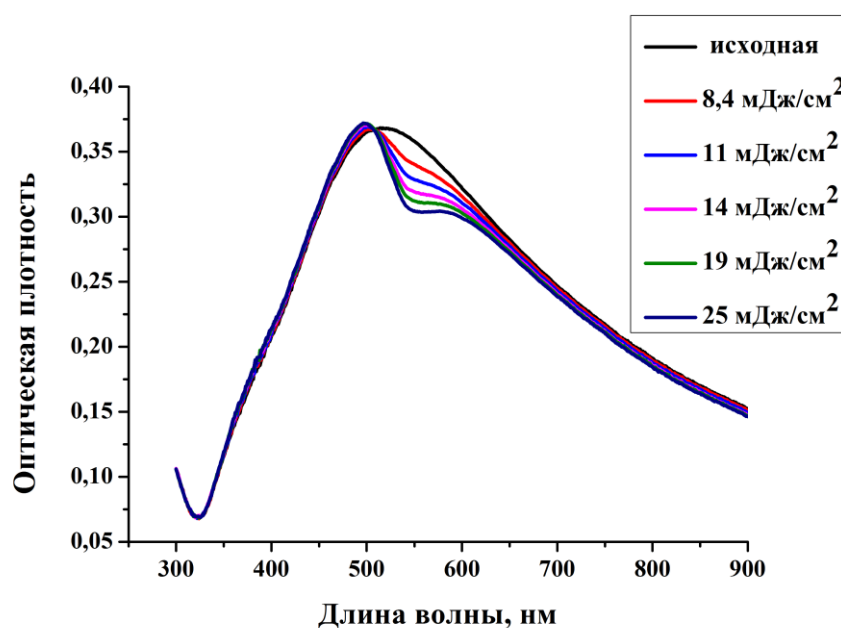


Рисунок 37. Спектры экстинкции гранулированной серебряной пленки, измеренные до и после облучения импульсами второй гармоники Nd:YAG лазера на длине волны 532 нм с различной энергией.

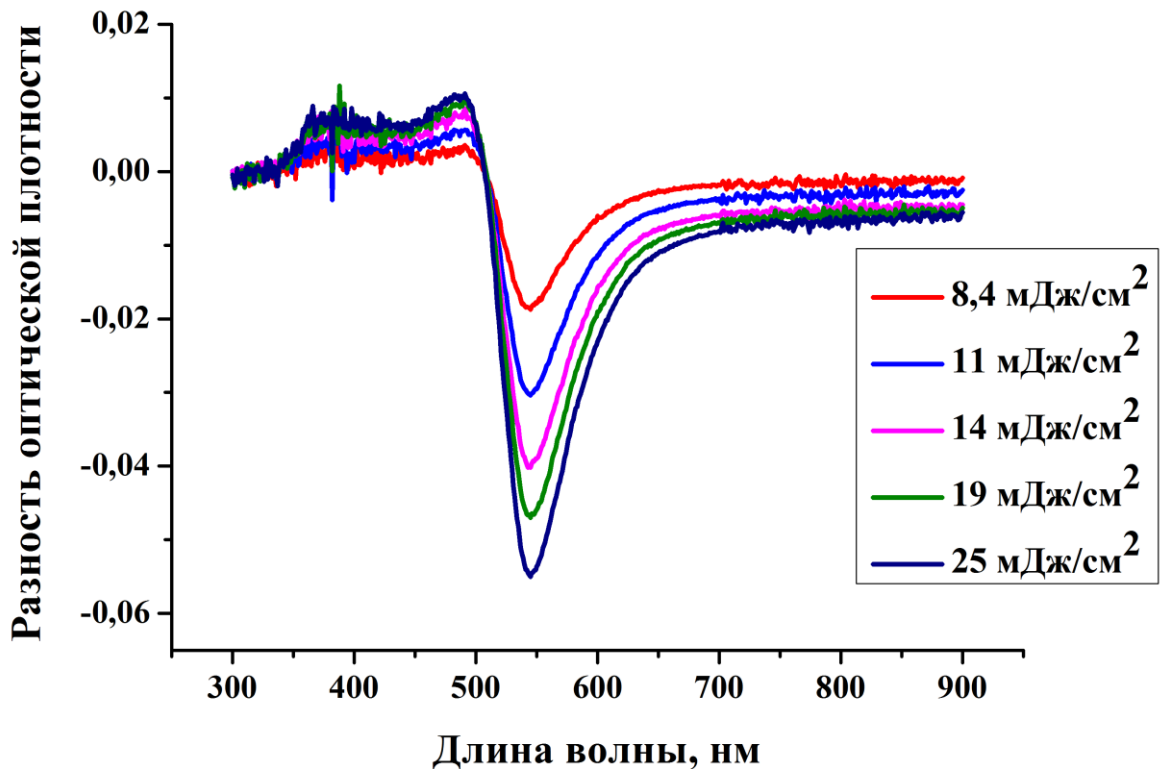


Рисунок 38. Спектры разности оптических плотностей, измеренных до и после облучения

Спектр разности оптических плотностей ( $\Delta D$ ) содержит два вклада, обусловленных изменением объема и изменением формы наночастиц. Уменьшение объема резонансных наночастиц приводит к появлению провала, симметричного по отношению к частоте действующего излучения. Изменение формы наночастиц приводит к появлению антисимметричного по отношению к частоте действующего излучения вклада в разностный спектр. В общем случае с учетом обоих механизмов изменения оптической плотности островковой пленки под действием облучения разностные спектры могут быть описаны функций вида

$$\Delta D(\omega) = -A \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \Omega)^2 + (\gamma/2)^2} + B \frac{(\omega - \Omega)(\gamma/2)^3}{[(\omega - \Omega)^2 + (\gamma/2)^2]^2}, \quad (7)$$

где  $A$  и  $B$  – некоторые константы, а  $\Omega$  – частота лазера.

На рисунке 39 приведен измеренный разностный спектр, его аппроксимация, а также отдельно показан вклад испарения и изменения формы. Аппроксимация выполнена при параметрах  $A=0.0158$ ,  $B=0.055$ ,  $\Omega = 3.61 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Здесь мы использовали наиболее простой

метод анализ разностных спектров. Полное рассмотрение приведено в работе [50].

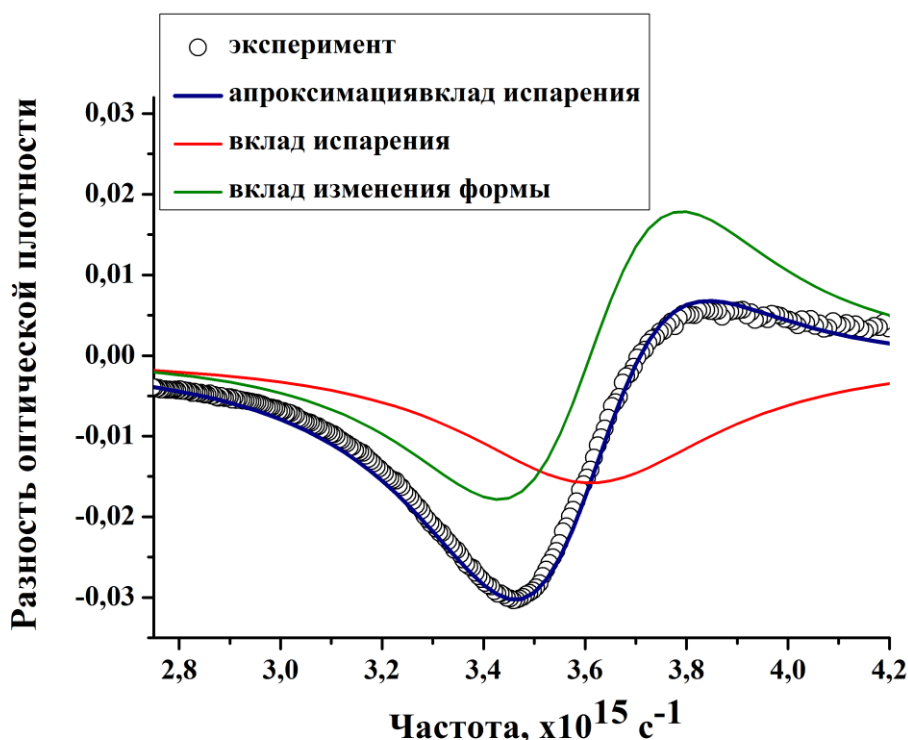


Рисунок 39. Экспериментальный разностный спектр, его теоретическая аппроксимация, вклад испарения и изменения формы. Аппроксимация выполнена при параметрах  $A=0.0158$ ,  $B=0.055$ ,  $\Omega = 3.61 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma_i = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ . В отличие от остальных рисунков здесь по оси абсцисс отложена частота, а не длина волны.

### ***Порядок выполнения работы***

**Важно!** Перед началом проведения работы с лазером студенты должны надеть защитные очки.

1. Подготовить спектрофотометр СФ-56 для проведения исследования: включить СФ-56, выбрать в диалоговом окне программы «СФ-56» вкладку «Подключиться», дать прогреться прибору 15 минут, перейти в режим «Сканирование», поставить пределы измерения от 200 до 1100 нм.

2. Провести измерения спектров оптической плотности полученного образца металлической островковой плёнки на диэлектрической подложке.

3. Собрать оптическую схему, состоящую из источника излучения, оптического фильтра, зеркала, расположенного под углом 45 градусов, фокусирующей линзы, подложки с наночастицами (рисунок 36).

4. Включить лазерный комплекс путем поворота ключа в положение «ON» на блоке управления. После этого происходит автоматическая процедура проверки включения ламп накачки и стабилизации системы

охлаждения. Информацию об успешной проверке можно наблюдать на главном дисплее контроллера в виде индикатора “Ready”. Для переключения длины волны лазерного излучения следует использовать поворотный рычаг П1, размещенный на подвижной системе. Вращать по часовой стрелке. Для ослабления интенсивности лазерного излучения могут быть использованы отдельные оптические фильтры или их сочетания.

5. Выбрать длину волны лазерного излучения 532 нм. Выполнить облучение поверхности образца лазером в присутствии преподавателя, следуя его указаниям по эксплуатации лазера.

6. Измерить спектр облученного образца, сравнить с измеренным ранее, проанализировать.

7. Определить ширину провала и рассчитать скорость затухания ( $\gamma$ ) локализованных плазмонов в наночастицах, частота плазмонного резонанса которых совпадает с частотой лазера.

## 2.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

### *Цели работы*

- Ознакомление с процессом создания металлических наночастиц в жидкости с помощью импульсной лазерной абляции
- Приобретение навыков работы с экспериментальной установкой для абляции металлической мишени в жидкости
- Создание коллоидного раствора металлических наночастиц методом лазерной абляции мишени в жидкости
- Исследование коллоидного раствора металлических наночастиц методами абсорбционной спектроскопии
- Исследование влияния окружающей среды на спектральное положение локализованного плазмонного резонанса металлических наночастиц

### *Оборудование и материалы*

- Импульсный Nd:YAG лазер LQ829 (SOLAR Laser Systems, Беларусь)
- Спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия)
- Измеритель энергии лазерных импульсов PE50BF-C (Ophir, Israel)
- Оптический фильтр
- Плоско-выпуклая линза ( $f = 50$  мм)
- Оптомеханические элементы
- Дистиллированная вода
- Металлическая мишень с высокой степени очистки (99.99%)
- Стеклянная пробирка

### *Краткие теоретические сведения*

#### *Механизм лазерной абляции в жидкости и образование наночастиц*

Одним из перспективных и наименее затратных методов создания наночастиц является лазерная абляция металлической мишени в жидкости.

Лазерная абляция – это процесс высвобождения атомов облучаемого материала в результате нагрева поверхности мишени при температурах близких к критическим значениям. Механизм образования наночастиц при импульсной лазерной абляции зависит как от свойств материала, так и от окружающей среды. Прежде всего при лазерной абляции происходит взаимодействие света с металлической мишенью, которое сопровождается поглощением энергии на определенной длине волны излучения. При воздействии лазерного излучения на мишень импульс с высокой энергией, достаточной для фазового перехода, приводит к созданию плотного плазменного облака вокруг нее, состоящего из ионизированных атомов и электронов. Формирование самих наночастиц можно разделить на несколько этапов:

1) при падении лазерного излучения на мишень происходит поглощение его энергии электронами, за которым следует перенос избыточной энергии в кристаллическую решетку металла, сопровождаемый быстрым расширением испаряемого материала и возникновением ударных волн в жидкости.

2) ультразвуковое и адиабатическое расширение при высоком давлении приводит к охлаждению плазменного факела и образованию металлической кластерной фазы – зародышей наночастиц.

3) после конденсации плазмы из сформированных металлических кластеров образуются наноразмерные частицы.

Стоит отметить, что плазменное облако поглощает часть падающего лазерного излучения. В результате такого экранирования не вся энергия излучения доходит до мишени. Кроме этого, если длина волны излучения близка к резонансным частотам поглощения сформированных наночастиц, поглощение энергии наночастицами может приводить к их дальнейшей трансформации. Более подробно процесс образования наночастиц при использовании метода лазерной абляции мишени в жидкости был рассмотрен в разделе 1.2 «Коллоидные наночастицы, полученные методом лазерной абляции».

### ***Установка для лазерной абляции***

На рисунке 40 представлена экспериментальная установка для лазерной абляции металлической мишени, помещенной в дистиллированную воду. На выходе лазерного комплекса (1) присутствует излучение как в области длин волн видимого (532 нм – вторая гармоника лазерного излучения), так и инфракрасного (1064 нм – основная гармоника) диапазонов. Блок со

встроенным дихроичным зеркальным модулем (2) позволяет пространственно разделить лазерный пучок на излучение основной и второй гармоники. Для контроля интенсивности лазерного излучения используются оптические фильтры (3). Чтобы обеспечить вертикальное облучение металлической мишени и изменить направление распространения лазерного пучка используется поворотное зеркало (4). Затем лазерный луч фокусируется на поверхность мишени с помощью плоско-выпуклой линзы (5). Данная установка позволяет варьировать длину волны лазерного излучения, интенсивность излучения, частоту следования импульсов, что влияет на размеры и оптические свойства наночастиц. Далее в данном практикуме будем считать, что в процессе ЛА формируются наночастицы по форме близкие к сферическим.

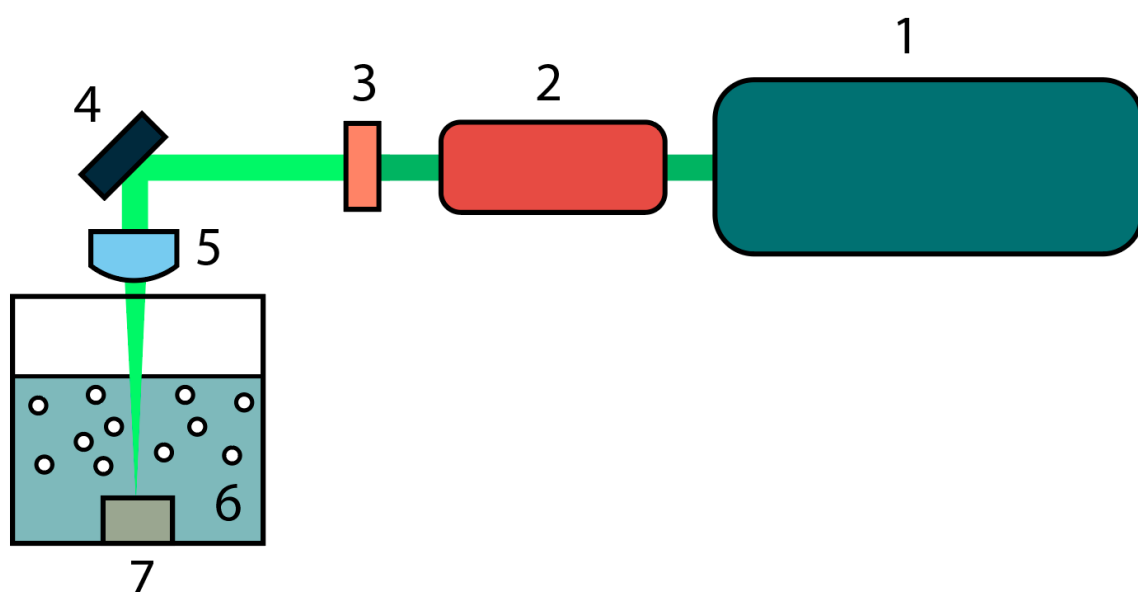


Рисунок 40. Установка для создания металлических наночастиц методом лазерной абляции в жидкости. 1 – Nd:YAG лазер LQ829, 2 – блок для разделения пучков с длинами волн 1064 и 532 нм, 3 – оптический фильтр, 4 – поворотное зеркало, 5 – плоско-выпуклая линза, 6 – емкость с дистиллированной водой, 7 – металлическая мишень.

### ***Анализ спектров оптической плотности коллоидных растворов наночастиц полученных методом лазерной абляции***

Если размеры наночастиц существенно меньше длины волны анализ их спектров может быть произведен с помощью квазистатического приближения. Однако данное приближение не может объяснить изменение спектрального положения полосы при увеличении размеров наночастиц. Как было сказано выше, будем считать, что полученные коллоидные наночастицы имеют

сферическую форму. В таком случае для описания оптических характеристик коллоидов применима теория Ми. Сама по себе теория рассеяния Ми достаточно сложна и ее изучение выходит за рамки практикума. Поэтому для расчетов спектров рекомендуется использовать один из доступных онлайн калькуляторов [51-53]. Теория Ми позволяет рассчитать спектры сечения экстинкции сферических наночастиц с учетом диэлектрических функций материала наночастиц и окружающей среды.

На рисунке 41 производится сравнение спектров оптической плотности серебряных наночастиц, полученных методом ЛА и нормированных спектров сечения экстинкции наночастиц, рассчитанных с помощью теории Ми. Величина оптической плотности пропорциональна значению сечения экстинкции, а следовательно спектры можно сравнивать друг с другом, проведя нормировку.

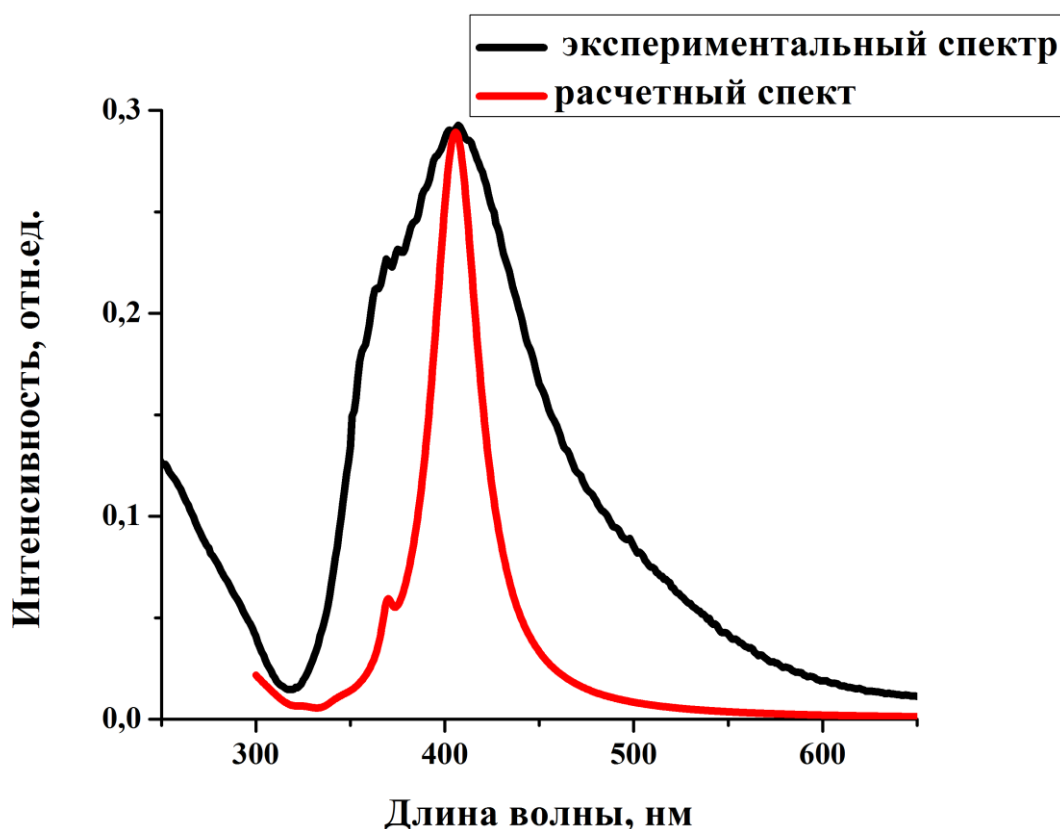


Рисунок 41. Спектры оптической плотности ансамбля серебряных наночастиц, полученных в процессе лазерной абляции, и нормированное сечение экстинкции, рассчитанное с использованием теории Ми. В расчетах принималось, что радиус наночастиц составляет 25 нм, показатель преломления окружающей среды – 1,33.



При проведении анализа с помощью теории Ми размер наночастиц выбирался таким образом, чтобы наблюдалось совпадение максимума оптической плотности и сечения экстинкции. В случае, изображенном на рисунке 41 принималось, что радиус наночастиц составляет 25 нм, показатель преломления окружающей среды 1,33 (соответствует воде), диэлектрические свойства среды соответствуют литературным данным [54].

Из рисунка 41 видно, что ширина плазмонной полосы ансамбля наночастиц, полученных экспериментально, существенно шире расчетного спектра. Это объясняется разбросом наночастиц по размерам. В таком случае мы можем говорить, что определенный нами радиус наночастиц соответствует некому наиболее вероятному в данном ансамбле. И в расчетном, и в экспериментальном спектре наблюдается коротковолновый пик. Его появление объясняется возбуждением квадрупольной моды в сечении поглощения. Однако соотношение основной полосы и коротковолновой разное в расчетных спектрах и экспериментально измеренных. Это может указывать на существование двух фракций наночастиц полученных в результате ЛА.

### ***Порядок выполнения работы***

**Важно!** Перед началом проведения работы с лазером студенты должны надеть защитные очки.

1. Получить у преподавателя металлическую мишень и измерить её вес до облучения с помощью аналитических весов. Подготовить пробирку с дистиллированной водой объемом 3 мл и поместить внутрь металлическую мишень.

2. Собрать оптическую схему, состоящую из источника излучения, оптического фильтра, зеркала, расположенного под углом 45 градусов, фокусирующей линзы, емкости с жидкостью и металлической мишени (рисунок 40).

3. Включить лазерный комплекс путем поворота ключа в положение “ON” на блоке управления. После этого происходит автоматическая процедура проверки включения ламп накачки и стабилизации системы охлаждения. Информацию об успешной проверке можно наблюдать на главном дисплее контроллера в виде индикатора “Ready”. Для переключения длины волны лазерного излучения следует использовать поворотный рычаг П1, размещенный на подвижной системе. Вращать по часовой стрелке. Для ослабления интенсивности лазерного излучения могут быть использованы отдельные оптические фильтры или их сочетания.

4. Включить источник излучения в режиме свободной генерации при частоте 4 Гц и поместить пробирку с мишенью таким образом, чтобы лазерное

излучение было сфокусировано на её поверхность. При использовании 1-ой гармоники получить у преподавателя визуализатор лазерного излучения (люминесцентный экран). Для измерения диаметра пучка, падающего на мишень, необходимо использовать фотопленку и сделать один “выстрел” в режиме модуляции добротности.

5. Выставить на контроллере лазерной системы частоту следования импульсов 4 Гц. Выбрать длину волны лазерного излучения 1064 нм или 532 нм.

6. Воздействовать на металлическую мишень в течение 5 минут в режиме модуляции добротности. По истечении указанного времени выключить режимы модуляции добротности и свободной генерации. Полученный коллоидный раствор изъять из пробирки и поместить в кювету

7. Зарегистрировать спектры поглощения коллоидного раствора в дистиллированной воде в области длин волн от 300 нм до 1100 нм.

8. Повторить действия, описанные в пунктах 6 – 7 при следующих временах облучения: 10, 30, 60 минут.

9. Проанализировать полученные спектры, построить зависимость положения, интенсивности и ширины полосы плазмонного резонанса для ансамблей наночастиц от времени синтеза.

10. Используя один из калькуляторов Ми [51-53], рассчитать средневзвешенные размеры получившихся сферических наночастиц для каждого времени синтеза.

## 2.4 ВЛИЯНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

### *Цели работы*

-Исследование влияния окружающей среды на спектральное положение локализованного плазмонного резонанса металлических наночастиц

-Расчёт показателя преломления растворителя по смещению полосы плазмонного резонанса

### *Оборудование и материалы*

- Спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия)
- Дистиллированная вода
- Коллоидный раствор металлических наночастиц
- Стеклянная пробирка

### *Краткие теоретические сведения*

В силу своих уникальных оптических свойств, таких как усиленное поглощение и высокая чувствительность к изменению диэлектрической проницаемости среды, наночастицы нашли свое применение в качестве безметочных сенсоров, позволяющих детектировать присутствие биологических объектов с высокой точностью.

В случае наночастиц, размеры которых существенно меньше длины волны, для описания их оптических свойств используется квазистатическое приближение. В рамках этого приближения спектры сечения экстинкции  $\sigma$  могут быть рассчитаны с использованием формулы

$$\sigma = \frac{8\pi^2 n_D}{\lambda} \text{Im}(\alpha), \quad (8)$$

где  $n_D$  – показатель преломления окружающей наночастицу среды,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $\alpha$  – поляризуемость наночастицы. Для сферических наночастиц поляризуемость задается соотношением

$$\alpha = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} a^3, \quad (9)$$

где  $\varepsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость материала сферической наночастицы,  $\varepsilon_D$  – диэлектрическая проницаемость окружающей среды,  $a$  – радиус наночастицы. Необходимо помнить, что

$$\varepsilon_D = n_D^2. \quad (10)$$

Из соотношений (8) – (10) видно, что диэлектрические свойства окружающей среды влияют как на положение резонансной полосы, входя в знаменатель поляризуемости, так и на ее интенсивность.

Соотношения (8) – (10) можно использовать, когда размеры наночастиц существенно меньше длины волны, то есть в случае, когда выполняются условия применимости квазистатического приближения. Однако квазистатическое приближение не учитывает изменение положения резонанса при увеличении размера частиц. Это существенно затрудняет анализ спектров реальных ансамблей наночастиц с помощью данного приближения. Так как при получении коллоидных наночастиц методом ЛА можно считать, что наночастицы имеют форму близкую к сферической, для анализа можно применять теорию Ми [51-53]. Теория Ми, основанная на точном решении задачи рассеяния излучения на сферической частице произвольного размера, правильно предсказывает длинноволновое смещение положения плазмонного резонанса в сферических наночастицах как увеличению их размера, так и при увеличении показателя преломления окружающей среды. На рисунке 42 представлена эволюция спектров сечения экстинкции серебряных сферических наночастиц, рассчитанных с помощью теории Ми при увеличении показателя преломления окружающей среды. Расчеты проводились для серебряных наночастиц с радиусами 10, 20 и 30 нм находящихся в средах с показателями преломления 1, 1.25, 1.5 и 1.75.

Из рисунка видно, что с увеличением показателя преломления окружающей среды наблюдается длинноволновый сдвиг полос плазмонного резонанса, уширение полосы и изменение интенсивности. В то же время величина сдвига  $\Delta\lambda$  варьировалась для наночастиц разного размера. Наблюдались так же и разные тенденции изменения интенсивности.

Для практических целей можно ввести чувствительность наночастиц к изменению показателя преломления окружающей среды  $S_{NP}$ , которая определяется как отношение сдвига максимума полосы плазмонного резонанса к вызвавшему его изменению показателя преломлению среды

$$S_{NP} = \frac{\Delta \lambda}{\Delta n}. \quad (11)$$

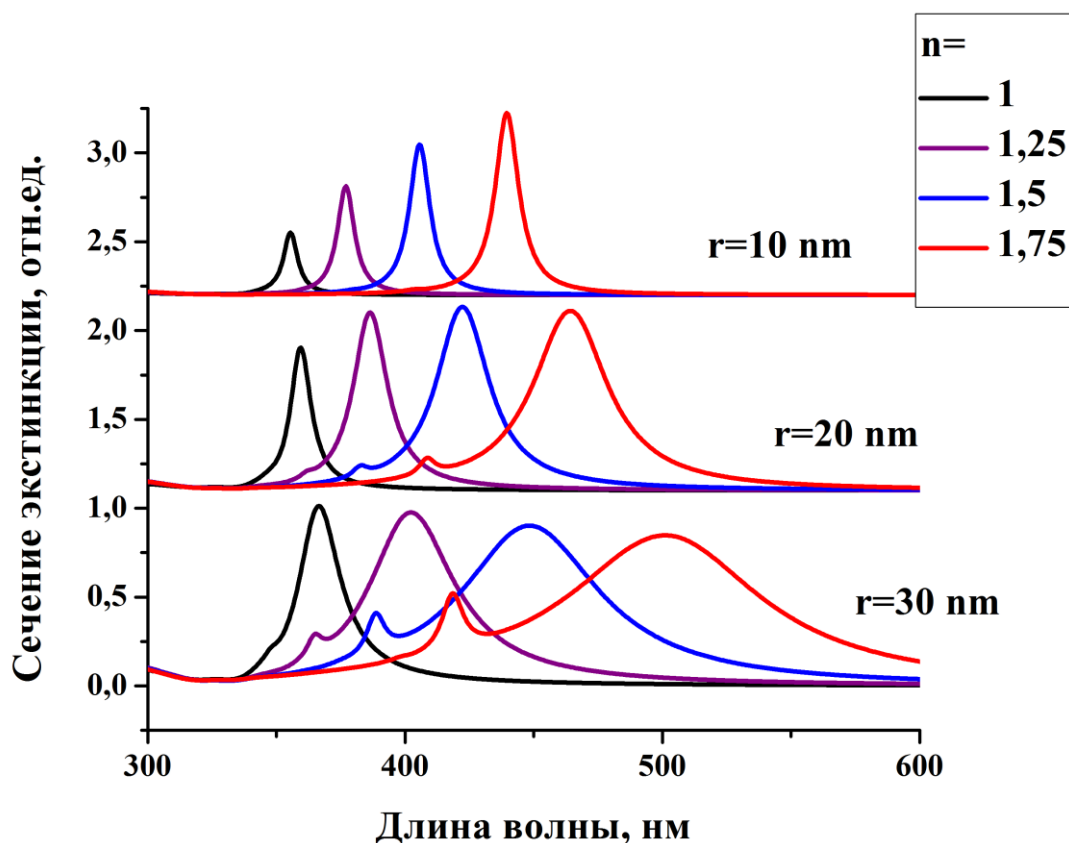


Рисунок 42. Эволюция спектров сечения экстинкции серебряных сферических наночастиц, рассчитанных с помощью теории Ми, при увеличении показателя преломления окружающей среды. Расчеты проводились для серебряных наночастиц с радиусами 10, 20 и 30 нм, находящихся в средах с показателями преломления 1, 1.25, 1.5 и 1.75.

В то же время необходимо помнить, что в связи с отсутствием стабилизаторов на поверхности наночастиц, полученных в процессе ЛА, такие наночастицы склонны к агрегации. Добавление навесок сухих веществ также может повлиять на скорость агрегации наночастиц, что в результате сказывается на чувствительности таких сенсоров к изменению показателя преломления.

В качестве простого примера практической реализации данного явления, на рисунке 43 показано влияние концентрации молекул сахарозы в воде на спектральное положение плазмонного резонанса золотых наносфер разного диаметра. Как видно из спектров экстинкции золотых наночастиц, небольшое увеличение массовой доли сахарозы в растворе приводит к заметному длинноволновому сдвигу плазмонной полосы поглощения наночастиц.

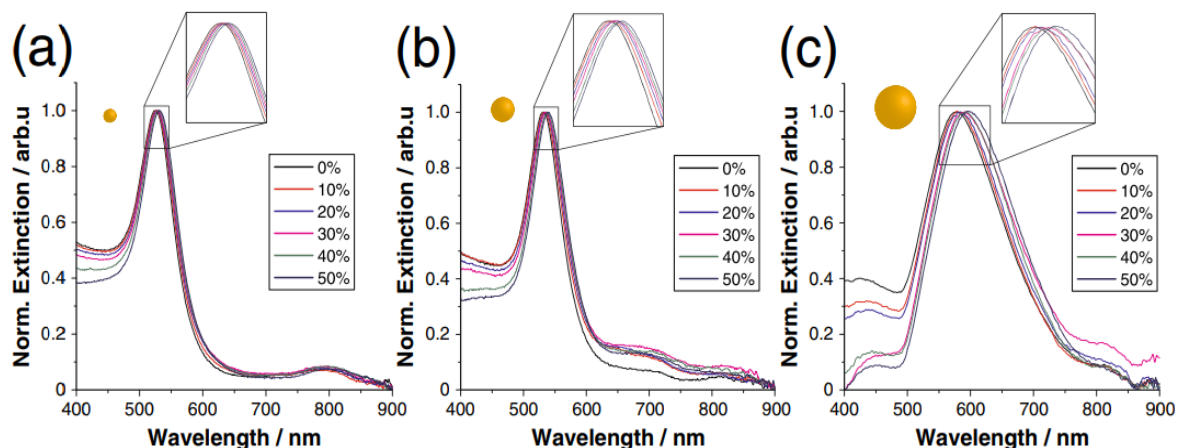


Рисунок 43. Спектры экстинкции золотых наночастиц разных диаметров в сахарном растворе (0-50%): а - 25 нм, б - 50 нм, с - 100 нм. [55]

### *Порядок выполнения работы*

1. Получить коллоидный раствор металлических наночастиц (лабораторная работа «Исследование оптических свойств металлических наночастиц, полученных методом лазерной абляции»)
2. Приготовить серию кювет с сахарными растворами с массовыми долями сахара 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (смотреть таблицу 2). После этого следует зарегистрировать спектры поглощения раствора.
3. Добавить в каждую кювету с сахарным раствором, содержащую определенную массовую долю сахара, а также в кювету с дистиллированной водой 10 мкл коллоидного раствора металлических наночастиц
4. Зарегистрировать спектры поглощения смесей с различной концентрацией сахара и в дистиллированной воде.
5. Зная зависимости показателя преломления подготовленных сахарных растворов (таблица 2), построить экспериментальную зависимость положения основного максимума от показателя преломления раствора.
6. Зная размер наночастиц и показатели преломления используемых растворов, рассчитать с помощью теории Ми спектры сечения экстинкций металлических наночастиц в использованных сахарных растворах. Дисперсией показателя преломления раствора пренебречь. Построить расчётную зависимость положения основного резонанса используемых сферических наночастиц от показателя преломления использованных растворов.
7. Проанализировать как изменяются спектры металлических наночастиц при увеличении показателя преломления окружающей среды. Сравнить зависимости полученные в пункте 5 и 6. Определить величину  $S_{NP}$ .

Таблица 2. Зависимость показателя преломления раствора от концентрации сахара (показатель преломления при температуре 20 °С на длине волны 589.29 нм).

Массовая доля, %	Показатель преломления, <i>n</i>	Массовая доля, %	Показатель преломления, <i>n</i>
14.00	1.3541	50.00	1.4201
16.00	1.3573	52.00	1.4243
18.00	1.3606	54.00	1.4286
20.00	1.3639	56.00	1.4330
22.00	1.3672	58.00	1.4374
24.00	1.3706	60.00	1.4419
26.00	1.3741	62.00	1.4465
28.00	1.3776	64.00	1.4511
30.00	1.3812	66.00	1.4558
32.00	1.3848	68.00	1.4606
34.00	1.3885	70.00	1.4654
36.00	1.3922	72.00	1.4703
38.00	1.3960	74.00	1.4753
40.00	1.3999	76.00	1.4803
42.00	1.4038	78.00	1.4854
44.00	1.4078	80.00	1.4958
46.00	1.4118	82.00	1.4958
48.00	1.4159		

## 2.5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОН-УСИЛЕННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

### *Цели работы*

- Ознакомление с явлением хемилюминесценции на примере люминола
- Приобретение навыков по созданию гибридных структур хемилуминофор/металлическая наночастица
- Исследование влияния ближнего поля серебряных наночастиц на интенсивность хемилюминесценции люминола (эффект Парселла)

### *Оборудование и реактивы*

- Спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия)
- Цифровой фотоаппарат
- Гипохлорит натрия (NaOCl)
- Гранулы гидроксида натрия (NaOH)
- Люминол
- Стеклянные пробирки
- Предметное стекло
- Дистиллированная вода
- Механический зажим для стеклянных подложек

### *Краткие теоретические сведения*

#### *Хемилюминесценция*

Хемилюминесценция – это нетепловое излучение света, возникающее при протекании специфических химических реакций. Механизм хемилюминесценции состоит из двух этапов [56]. На первом этапе в результате химической реакции происходит переход молекул люминофора из основного состояния в возбуждённое электронное состояние. На втором этапе возбуждённая молекула возвращается в основное состояние с излучением фотона в диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра.

При более подробном рассмотрении выделяют три основных стадии хемилюминесцентной реакции:



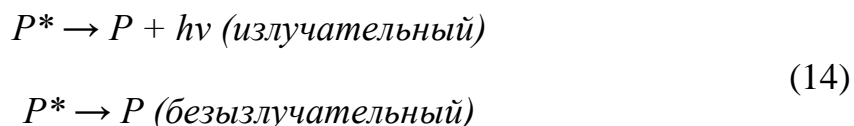
1) Переход исходных реагентов в некоторое промежуточное состояние ( $M$ ), предшествующее возникновению возбуждённого состояния молекулы:



2) Возникновение возбуждения, в результате которого промежуточное вещество  $M$  превращается в следующий продукт реакции  $P$ , часть из которого переходит в возбуждённое состояние  $P^*$ :



3) Переход в равновесное состояние продукта реакции, который может происходить как с излучением фотона (излучательный канал), так и без излучения (безызлучательный канал)



Однако, большинство хемилюминесцентных реакций характеризуются низким квантовым выходом, что является причиной возникновения слабого и плохо детектируемого сигнала. Низкая интенсивность хемилюминесценции накладывает определённые ограничения при проведении различных качественных и количественных анализов. В настоящее время известен ряд веществ, которые способны усиливать хемилюминесценцию в десятки или даже в сотни раз. Такие вещества обычно называют активаторами хемилюминесценции. Использование активаторов обеспечивает усиленную хемилюминесценцию в результате каталитических свойств – ускорения химической реакции. Другим методом увеличения сигнала является использование металлических наночастиц, которые отличаются уникальными оптическими, в частности, усиленным ближнем полем вокруг наночастицы [57].

Одними из самых часто используемых в прикладных задачах хемилюминофоров являются *люминол* и *люцигенин*. Люминол способен реагировать с различными свободными радикалами, включая супероксид-анион, гидроксильный радикал и пероксид водорода. Кроме этого, химическая реакция, возникающая в результате окисления молекул люминола, характеризуется очень коротким периодом полураспада, что позволяет получить быстрый отклик и проводить хемилюминесцентный анализ в режиме реального времени. Также, в отличие от люцигенина, люминол способен

измерять как внутриклеточные, так и внеклеточные радикалы, что существенно расширяет область его применения. Используемый в данной работе хемилюминофор – люминол – лучше всего проявляет свои хемилюминесцентные свойства в щелочных средах с  $pH \sim 11$  [58]. Рассмотрим теперь сам процесс появления свечения люминола, который в свою очередь можно разбить на несколько стадий (рисунок 44). Добавление гидроксида натрия в водный раствор приводит к увеличению концентрации гидроксид-ионов за счёт диссоциации молекул воды. Затем, при добавлении люминола в щелочной раствор происходит взаимодействие молекул люминола с гидроксид-ионами и образуется дианион аминокфталевой кислоты, который впоследствии взаимодействует с атомами кислорода. А уже при окислении молекул люминола (например, перекисью водорода или гипохлоритом натрия) происходит испускание фотонов в следствие перехода крайне нестабильных молекул 3-аминофталата из синглетного электронно-возбуждённого состояния  $S1$  в основное состояние  $S0$ .

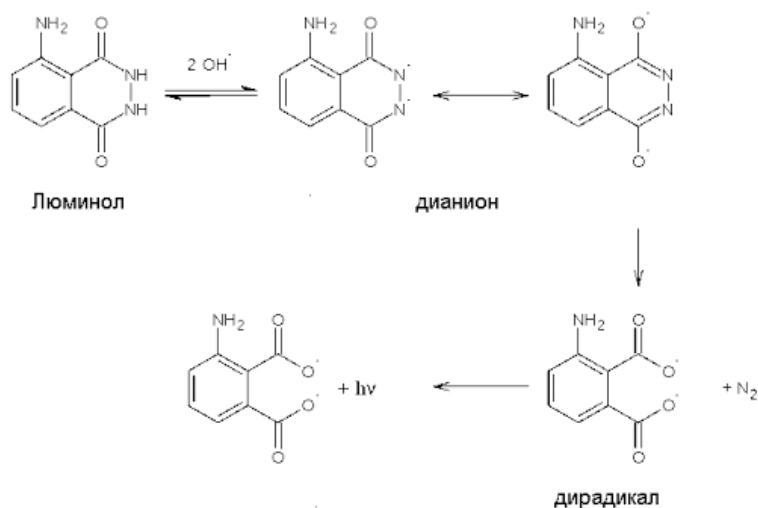


Рисунок 44. Схема химической реакции окисления люминола, приводящее к испусканию кванта света.

Благодаря высокой чувствительности и быстрому отклику, хемилюминесценция стала основой для создания сенсоров, которые применяются в исследованиях влияния различных факторов на состояние окружающей среды, в клинической диагностике, фармацевтике и контроле качества пищевых продуктов.

## ***Механизм усиления хемилюминесценции люминола с помощью металлических наночастиц***

Механизм усиления хемилюминесценции иллюстрирует рисунок 44. После возбуждения люминола в ходе химической реакции с окислителем происходит его релаксация по двум конкурирующим путям: излучательному и безызлучательному (рисунок 45 а). Влияние плазмонных наночастиц на излучение люминола показано на рисунке 45 б. Ожидаемое усиление хемилюминесценции происходит из-за эффекта Парселла [59,60], который состоит в изменении условий излучения в присутствии других тел.

Особенно сильное влияние на излучение оказывают находящиеся поблизости металлические наночастицы, обладающие плазмонным резонансом в той же спектральной области, что и излучающая молекула. В присутствии таких наночастиц увеличивается плотность фотонных состояний и процесс хемилюминесценции ускоряется. Этот эффект достигает максимума в непосредственной близости от наночастиц и исчезает на больших расстояниях. В то же время известно, что прямой контакт с поверхностью металла вызывает тушение люминесценции. Квантовый выход люминесценции  $\eta$  определяется конкуренцией радиационных и безызлучательных процессов распада электронного возбуждения, происходящих со скоростями  $\gamma_R$  и  $\gamma_{NR}$ , соответственно.

Когда  $\gamma_{NR}$  больше или того же порядка величины, что и  $\gamma_R$ , рост  $\gamma_R$  приводит к существенному увеличению квантового выхода люминесценции при условии, что  $\gamma_{NR}$  растёт не так быстро, как  $\gamma_R$ . Этот вывод следует естественным образом из выражения для квантового выхода хемилюминесценции в присутствии металлических наночастиц:

$$\eta = \frac{\gamma_R'}{\gamma_R' + \gamma_{NR}'} \quad (15)$$

где  $\gamma_R'$  и  $\gamma_{NR}'$  - модифицированные присутствием металлических наночастиц скорости радиационного и безызлучательного распада, соответственно. Таким образом, интенсивность хемилюминесценции может быть увеличена за счёт плазмонных наночастиц (рисунок 45с).

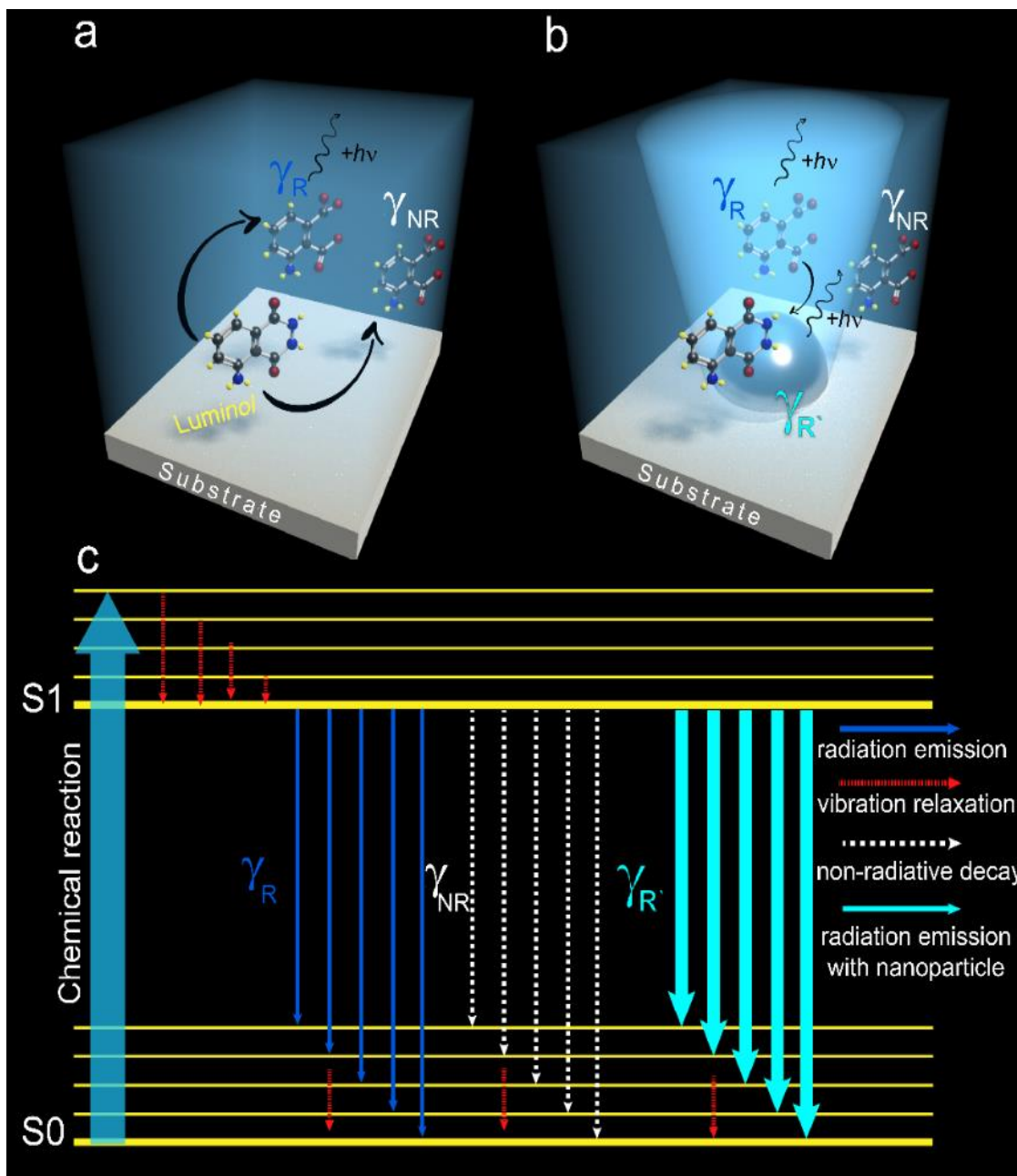


Рисунок 45. Иллюстрация механизма хемилюминесценции и её усиления в присутствии металлической наночастицы. (а) В результате окисления люминола приводит к образованию конкурирующим процессам радиационного распада (испускание фотона) и безызлучательного распада (выделение тепла). Излучение в синей области спектра связана с эмиссией люминола. (б) Механизм усиленной металлом хемилюминесценции в присутствии наночастиц серебра. (с) Общая диаграмма уровней энергии Яблонского, модифицированная для излучения хемилюминесценции в присутствии наночастиц серебра. Переход молекулы из электронно-возбуждённого **S1** в основное электронное состояние **S0** приводит к испусканию фотонов и выделению тепла [60].

Чтобы максимизировать взаимодействие молекул хемилюминофоров с наночастицами, необходимо выполнить два условия: 1) полоса поглощения плазмона и полоса излучения хемилюминесценции должны перекрываться

(Рисунок 46, слева) и 2) молекулы хемилюминофора должны находиться в непосредственной близости от металлических наночастиц. (Рисунок 46, справа). На рисунке 46 (слева) представлены спектры поглощения серебряных наночастиц с максимумом плазмонного резонанса на длине волны 482 нм. В свою очередь, молекулы люминола обладают двумя полоса хемилюминесценции на длинах волн 452 нм и 489 нм. Такое хорошее спектральное перекрытие полос достигается путём настройки положения плазмонной полосы путём термической обработки серебряной плёнки (см. лабораторную работу 2.1), сопровождаемое образованием ансамбля наночастиц.

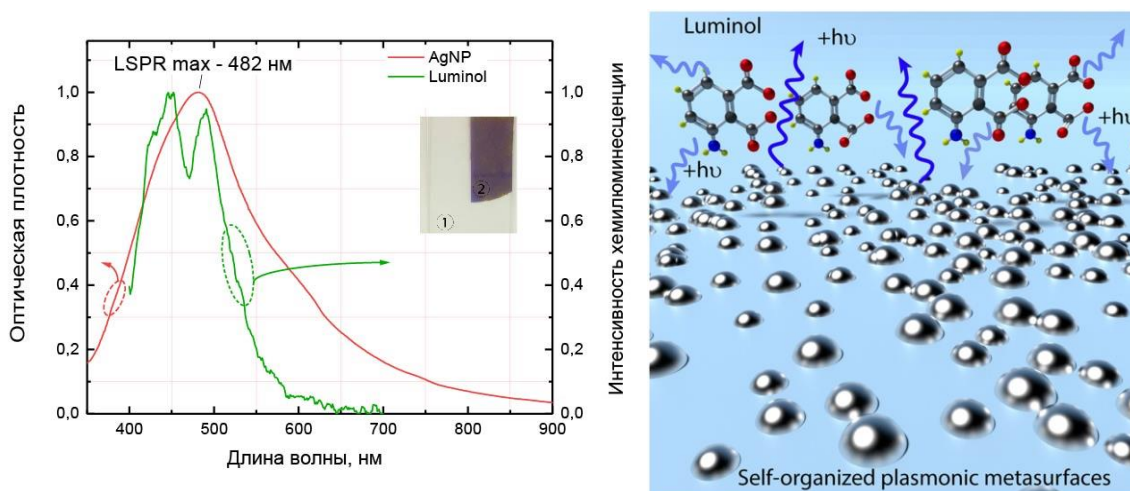


Рисунок 46. (слева) перекрытие спектра поглощения наночастиц серебра со спектром хемилюминесценции люминола и (справа) иллюстрация взаимного расположения молекул люминола и металлических наночастиц на поверхности подложки [60].

Таким образом, крайне важным является выбор оптимальной формы и материала частиц, необходимый для обеспечения перекрытия плазмонной полосы поглощения с полосой излучения других широко используемых хемилюминофоров. Исходя из этого, квантовый выход хемилюминесценции можно дополнительно улучшить с помощью специально разработанных поверхностей.

## Описание лабораторной установки

На рисунке 47 представлена экспериментальная установка для изучения влияния ближнего поля металлических наночастиц на интенсивность хемилюминесценции молекул люминола. Ручной механический зажим, представленный на фото, необходим для прижатия друг к другу двух предметных стёкол. Геометрическое совмещение стёкол требуется для запуска химической реакции между раствором люминола (6) и тонким слоем окислителя, нанесённого поверх стекла 3 (розовый слой). После того как два стекла будут прижаты возникнет хемилюминесцентное свечение в видимом диапазоне с максимумом около 490 нм. Для регистрации хемилюминесцентного свечения под основанием (2) следует расположить фотокамеру.

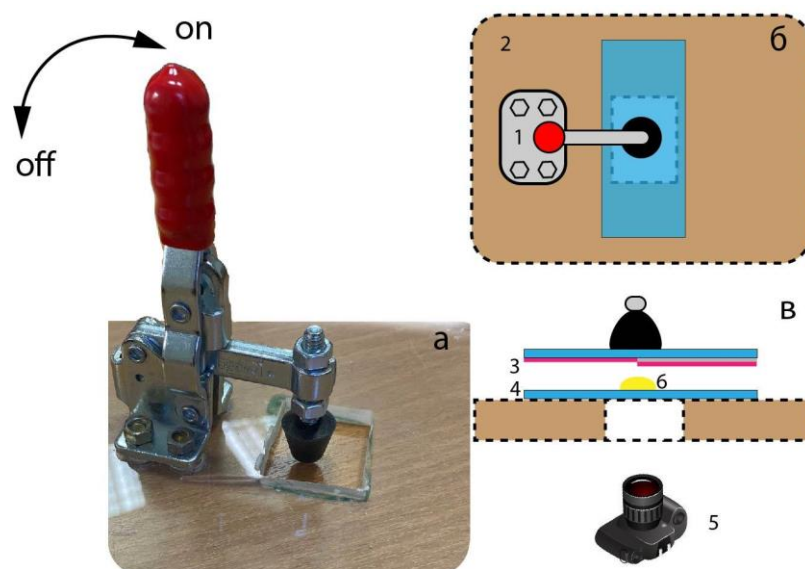


Рисунок 47. Лабораторная установка для изучения усиленной в присутствии металлических наночастиц хемилюминесценции. а - фотография механического зажима в вертикальном положении (без предметных стекол), б – схема установки (вид сверху), б – схема установки (вид сбоку). 1 – механический зажим, 2 – основание, 3 – предметное стекло с двумя исследуемыми областями (с наночастицами серебра и без них) и с тонким слоем гипохлорита натрия, 4 – предметное стекло, 5 – фотокамера, 6 – люминол.

При последующей обработке хемилюминесцентных изображений и построении профиля интенсивности хемилюминесцентного сигнала можно увидеть отличие между областью без серебряных наночастиц и с ними, как представлено на рисунке 48.

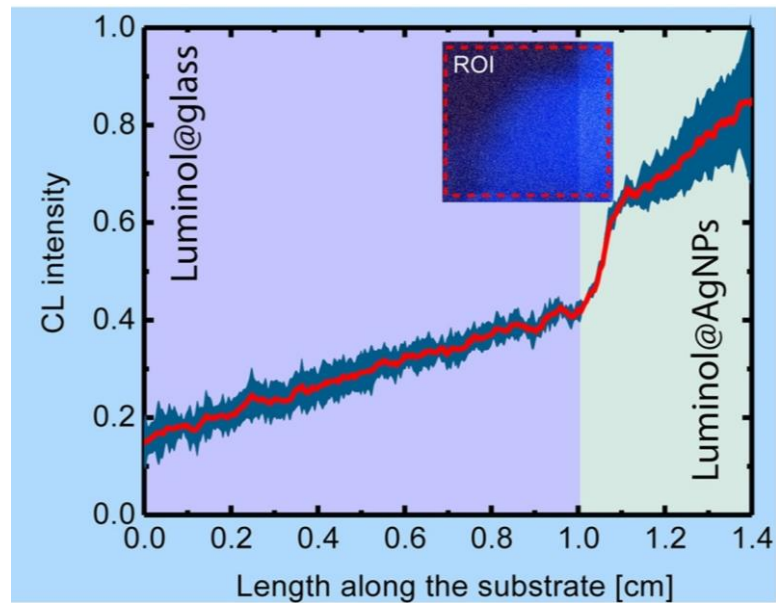


Рисунок 48. Профиль интенсивности хемилюминесцентного сигнала люминола, полученный от области без наночастиц серебра (слева) и в их присутствии (справа) [60].

Чтобы выявить влияние серебряных наночастиц обычно оценивают фактор усиления, определяемый как отношение среднего значения интенсивности хемилюминесценции люминола с наночастицами и без них. Для удобства можно использовать бесплатное программное обеспечение ImageJ (рисунок 49), с помощью которого можно построить профиль интенсивности хемилюминесцентного изображения (на панели программы выбрать *Analyze-Plot Profile*), а также рассчитать среднее значение интенсивности для определённой области.

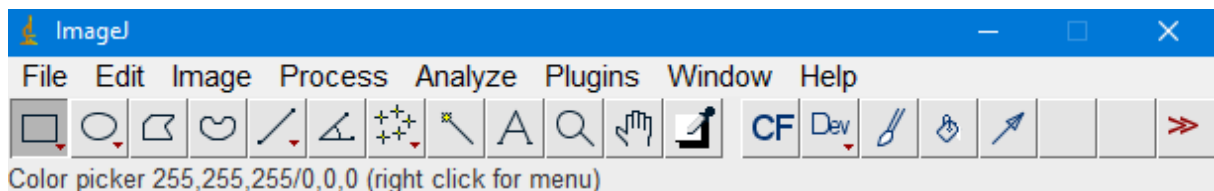


Рисунок 49. Окно программы ImageJ.

## ***Порядок выполнения работы***

### **Подготовка к измерениям**

1. Получить у преподавателя две подложки, на которых расположены островковые плёнки с серебряными металлическими наночастицами с полосой поглощения, совпадающей с максимумом полосы хемилюминесценции люминола, а также полосами поглощения, не перекрывающимися с полосами излучения люминола.
2. Подготовить стоковый раствор 3-аминофталгидразида (люминола) с концентрацией  $2,8 \times 10^{-5}$  М в деонизированной воде и гидроксидом натрия (NaOH) с концентрацией 1 мМ. В качестве окислителя использовать 5% раствор гипохлорита натрия (NaOCl). Хемилюминесцентное излучение в этом случае возникнет в результате химической реакции между молекулами люминола и гипохлорита натрия.
3. Подготовить растворы окислителя с тремя различными концентрациями. Затем нанести 20 мкл раствора окислителя с определённой концентрацией на предметное стекло, частично покрытое серебряными наночастицами. Высушить полученные образцы на лабораторной печи или в естественных условиях.

### **Проведение измерений**

1. Зарегистрировать спектры поглощения островковых плёнок с различным положением полос поглощения
2. Закрепить предметное стекло с наночастицами на держателе механического зажима. Другое предметное стекло закрепить на основании установки и нанести 20 мкл раствора люминола.
3. Перед измерениями обязательно требуется сфокусироваться на образец с помощью фотокамеры и установить режим высокой выдержки и погасить свет.
4. Перевести рычаг зажима в положение “On” и заснять полученное хемилюминесцентное свечение.
5. Повторно провести эксперимент с дополнительной подложкой с серебряными наночастицами и с заданной концентрацией окислителя



6. Получить хемилюминесцентные изображение при использовании подложки с серебряными наночастицами с полосами поглощения, не перекрывающимися с полосами излучения люминола.

### **Анализ результатов**

1. Оценить соотношение среднего значения интенсивности люминесценции в присутствии наночастиц и без них
2. Сравнить полученные профили интенсивности хемилюминесценции в зависимости от концентрации окислителя
3. Проанализировать влияние спектральных характеристик серебряных наночастиц на коэффициент усиления хемилюминесценции

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Toropov N., Vartanyan T. Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties. – 2019.
2. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode //Chemical physics letters. – 1974. – Т. 26. – №. 2. – С. 163-166.
3. Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode //Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry. – 1977. – Т. 84. – №. 1. – С. 1-20.
4. Kamaliev A. et al. Plasmon-assisted aggregation and spectral modification of the layered rhodamine 6G molecules //Optical and Quantum Electronics. – 2016. – Т. 48. – №. 12. – С. 562.
5. Bakanov A. G., Toropov N. A., Vartanyan T. A. Optical properties of planar nanostructures based on semiconductor quantum dots and plasmonic metal nanoparticles //Optics and Spectroscopy. – 2016. – Т. 120. – №. 3. – С. 477-481.
6. Konshina E. A. et al. Multi-fold plasmon-enhanced photoluminescence of aC: H thin films //Diamond and Related Materials. – 2019. – Т. 98. – С. 107470.
7. Shmagina E. G. et al. Photoluminescence enhancement of carbon dots by Ag nanoparticles in thin-film hybrid structures //Surface Engineering. – 2020. – С. 1-8.
8. Konshina E. A., Shcherbinin D. P., Abboud M. M. Enhancement of Photoluminescence and Raman Scattering in Hybrid Thin-Film Structures of aC: H with Silver Nanoparticles //Optics and Spectroscopy. – 2020. – Т. 128. – С. 410-416.
9. Noginov M. A. et al. Demonstration of a spaser-based nanolaser //Nature. – 2009. – Т. 460. – №. 7259. – С. 1110-1112.
10. Mansuripur M. et al. Plasmonic nano-structures for optical data storage //Optics Express. – 2009. – Т. 17. – №. 16. – С. 14001-14014.
11. Atwater H. A., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices //Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. – 2011. – С. 1-11.
12. Luk'yanchuk B. et al. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials //Nature materials. – 2010. – Т. 9. – №. 9. – С. 707-715.
13. Butet J., Brevet P. F., Martin O. J. F. Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: from fundamental principles to advanced applications //ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 11. – С. 10545-10562.
14. Polyushkin D. K. et al. Mechanisms of THz generation from silver nanoparticle and nanohole arrays illuminated by 100 fs pulses of infrared light //Physical Review B. – 2014. – Т. 89. – №. 12. – С. 125426.

15. Manuel A. P. et al. Plexcitonics—fundamental principles and optoelectronic applications //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 7. – C. 1821-1853.
16. Toropov N. A., Parfenov P. S., Vartanyan T. A. Aggregation of cyanine dye molecules in the near fields of plasmonic nanoparticles excited by pulsed laser irradiation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – T. 118. – №. 31. – C. 18010-18014.
17. Krasnok A. E. et al. An antenna model for the Purcell effect //Scientific reports. – 2015. – T. 5. – C. 12956
18. Gericke M., Pinches A. Microbial production of gold nanoparticles //Gold bulletin. – 2006. – T. 39. – №. 1. – C. 22-28.
19. Wulff G. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces //Z. Kristallogr. – 1901. – T. 34. – №. 5/6. – C. 449.
20. Pimpinelli A., Villain J. Physics of crystal growth. – 1999. – C. 400.
21. Marks L. D. Experimental studies of small particle structures //Reports on Progress in Physics. – 1994. – T. 57. – №. 6. – C. 603.
22. Venables J. Introduction to surface and thin film processes. – Cambridge University Press, 2000.
23. Lu X. et al. Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles //Annual review of physical chemistry. – 2009. – T. 60. – C. 167-192.
24. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology //Chemical reviews. – 2004. – T. 104. – №. 1. – C. 293-346.
25. Smith D. J. et al. Dynamic atomic-level rearrangements in small gold particles //Science. – 1986. – T. 233. – №. 4766. – C. 872-875.
26. Wiley B. et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver //Chemistry—A European Journal. – 2005. – T. 11. – №. 2. – C. 454-463.
27. Wiley B. et al. Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures //Mrs Bulletin. – 2005. – T. 30. – №. 5. – C. 356-361.
28. Im S. H. et al. Large-scale synthesis of silver nanocubes: the role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44. – №. 14. – C. 2154-2157.
29. Wiley B. J. et al. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. – 2006.
30. Wiley B. J. et al. Right bipyramids of silver: a new shape derived from single twinned seeds //Nano letters. – 2006. – T. 6. – №. 4. – C. 765-768.
31. Wiley B. J. et al. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice //Nano letters. – 2007. – T. 7. – №. 4. – C. 1032-1036.

32. Pyatenko A., Yamaguchi M., Suzuki M. Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 22. – C. 7910-7917.
33. Lu L. et al. Silver nanoplates with special shapes: controlled synthesis and their surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering properties //Chemistry of Materials. – 2006. – T. 18. – №. 20. – C. 4894-4901.
34. Hu J. Q. et al. A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires //Advanced Functional Materials. – 2004. – T. 14. – №. 2. – C. 183-189.
35. Sau T. K. et al. One-step high-yield aqueous synthesis of size-tunable multispiked gold nanoparticles //Small. – 2011. – T. 7. – №. 15. – C. 2188-2194.
36. Akbulut O. et al. Separation of nanoparticles in aqueous multiphase systems through centrifugation //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 8. – C. 4060-4064.
37. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles //Physical chemistry chemical physics. – 2009. – T. 11. – №. 20. – C. 3805-3821.
38. Yang G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals //Progress in Materials Science. – 2007. – T. 52. – №. 4. – C. 648-698.
39. Podagatlapalli G. K. et al. Effect of oblique incidence on silver nanomaterials fabricated in water via ultrafast laser ablation for photonics and explosives detection //Applied surface science. – 2014. – T. 303. – C. 217-232.
40. Hamad A. H. Effects of different laser pulse regimes (nanosecond, picosecond and femtosecond) on the ablation of materials for production of nanoparticles in liquid solution //High Energy and Short Pulse Lasers. – 2016. – C. 305-325.
41. Amendola V., Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – T. 15. – №. 9. – C. 3027-3046.
42. Nichols W. T., Sasaki T., Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions //Journal of Applied Physics. – 2006. – T. 100. – №. 11. – C. 114911.
43. Amendola V., Polizzi S., Meneghetti M. Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization //Langmuir. – 2007. – T. 23. – №. 12. – C. 6766-6770.
44. Compagnini G., Scalisi A. A., Puglisi O. Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes //Journal of applied physics. – 2003. – T. 94. – №. 12. – C. 7874-7877.
45. Amendola V., Polizzi S., Meneghetti M. Laser ablation synthesis of gold nanoparticles in organic solvents //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110. – №. 14. – C. 7232-7237.

46. Compagnini G. et al. Synthesis of gold colloids by laser ablation in thiol-alkane solutions //Journal of materials research. – 2004. – T. 19. – №. 10. – C. 2795-2798.
47. Nikov R. G. et al. Laser-assisted fabrication and size distribution modification of colloidal gold nanostructures by nanosecond laser ablation in different liquids //Applied Physics A. – 2017. – T. 123. – №. 7. – C. 490.
48. Liu P. et al. Localized surface plasmon resonance of Cu nanoparticles by laser ablation in liquid media //Rsc Advances. – 2015. – T. 5. – №. 97. – C. 79738-79745.
49. Leonov N. B. et al. Evolution of the optical properties and morphology of thin metal films during growth and annealing //Optics and spectroscopy. – 2015. – T. 119. – №. 3. – C. 450-455.
50. Vartanyan T. et al. Theory of spectral hole burning for the study of ultrafast electron dynamics in metal nanoparticles //Applied Physics B. – 2001. – T. 73. – №. 4. – C. 391-399.
51. <https://physics.itmo.ru/ru/mie>
52. <https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator>
53. <https://saviot.cnrs.fr/miecoat/index.en.html>
54. McPeak K. M. et al. Plasmonic films can easily be better: rules and recipes //ACS photonics. – 2015. – T. 2. – №. 3. – C. 326-333.
55. Martinsson E. et al. Optimizing the refractive index sensitivity of plasmonically coupled gold nanoparticles //Plasmonics. – 2014. – T. 9. – №. 4. – C. 773-780.
56. Garcia-Campana A. M. Chemiluminescence in analytical chemistry. – CRC Press, 2001.
57. Kadir Aslan and Chris D. Geddes. Metal-enhanced chemiluminescence: advanced chemiluminescence concepts for the 21st century // Chem. Soc. Rev., 2009, V. 38. V. 2556–2564.
58. Chen H. et al. Chemiluminescence of luminol catalyzed by silver nanoparticles //Journal of colloid and interface science. – 2007. – T. 315. – №. 1. – C. 158-163.
59. Alina Karabchevsky et al. Tuning the chemiluminescence of a luminol flow using plasmonic nanoparticles // Light: Science & Applications. 2016. V. 5. P. e16164; doi:10.1038/lsa.2016.164
60. Daler R. Dadadzhanov et al. Self-organized plasmonic metasurfaces: The role of the Purcell effect in metal-enhanced chemiluminescence (MEC) // Sensors and Actuators: B. Chemical. 2021. V. 333. P. 129453.

Щербинин Дмитрий Павлович  
Дададжанов Далер Рауфович  
Вартанян Тигран Арменакович

**Экспериментальные методы исследования  
оптических свойств металлических наноструктур**

**Практикум**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А