

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА
ВЕЛИКОГО

На правах рукописи



Червинский Семен Дмитриевич

Нанокompозитные структуры для оптики и плазмоники

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук
Липовский А.А.

Санкт-Петербург – 2016

Оглавление

Введение	4
Глава 1.	
Экспериментальные методики	17
1.1. Методики изготовления и модификации образцов	17
1.1.1. Ионный обмен	17
1.1.2. Отжиг.....	24
1.1.3. Полинг	25
1.1.4. Атомно-слоевое осаждение.....	27
1.1.5. Лазерная модификация	28
1.1.6. Изготовление золотых наноструктурных плёнок	31
1.2. Методы характеризации	32
1.2.1. Микроскопия	32
1.2.2. Спектроскопия поглощения.....	33
1.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния	34
1.2.4. Генерация высших оптических гармоник.....	36
1.3. Заключение первой главы	39
Глава 2.	
Изготовленные наноструктуры и наноконструкции	40
2.1. Наноструктурные плёнки	40
2.2. Частицы в объёме	47
2.3. Двумерные структуры из наноструктурных плёнок	48
2.4. Заключение второй главы	56
Глава 3.	
Результаты экспериментального исследования полученных наноструктур ..	57

3.1. Спектральные характеристики: nanoостровковые плёнки и наночастицы в объёме	57
3.1.1. Спектры немодифицированных образцов.....	57
3.1.2. Исследование серебряных наноструктур, покрытых высокопреломляющим диэлектриком.....	63
3.1.3. Влияние лазерной модификации на спектральные характеристики наночастиц в объёме стекла	72
3.2. Комбинационное рассеяние, усиленное островковыми пленками.....	89
3.3. Генерация оптических гармоник серебряными наноструктурами.....	95
3.3.1. Генерация второй оптической гармоники островковыми плёнками	95
3.3.2. Микроскопическая генерация второй и третьей оптических гармоник уединёнными наночастицами и малыми группами частиц	100
3.4. Заключение третьей главы.....	104
Заключение.....	106
Список литературы.	107

Введение

Металлические наноструктуры и нанокомпозиты на основе частиц металлов в диэлектрических матрицах в настоящее время являются объектами широких исследований благодаря своим свойствам, наибольший интерес из которых представляют явления, связанные с плазмонным резонансом. Плазмоны, являющиеся коллективными колебаниями электронов, возникают при облучении границы раздела металл-диэлектрик или полупроводник-диэлектрик светом с определённой (резонансной) длиной волны. В случае благородных металлов – золота, серебра и меди, длины волн, соответствующих резонансным частотам, лежат в оптическом диапазоне. Различают два типа плазмонных возбуждений – локализованные и бегущие (плазмон-поляритоны). Существование локализованных плазмонов обусловлено резонансным возбуждением электронов в наночастицах металла, проявляющимся в резонансном поглощении и рассеянии электромагнитных волн, формировании сильных электрических полей вблизи наночастицы и связанными эффектами. Плазмон-поляритоны переносят поглощённую электромагнитную энергию вдоль границы раздела и при определённых условиях могут переизлучать электромагнитную волну. Эти особенности – возможность реализации преобразования свет – волна на поверхности – свет и высокая локализация электромагнитной энергии вблизи поверхности – делают плазмон-поляритоны перспективными для дальнейшей миниатюризации интегральных и оптоэлектронных схем и увеличения их быстродействия. Помимо этого, и локализованные плазмоны, и плазмон-поляритоны представляют интерес для различного рода интегральных датчиков, основывающихся на том, что на возбуждение плазмона-поляритонов и резонансную частоту локализованных плазмонов влияет окружающий металл диэлектрик (диэлектрическая постоянная), а электромагнитное поле

возбуждённого плазмона, в свою очередь, может взаимодействовать с его окружением. Ярким примером такого использования является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (SERS – surface-enhanced Raman spectroscopy), заключающаяся в измерении спектров комбинационного рассеяния аналитов, нанесённых на наноструктурированную подложку, обладающую плазмонными свойствами (чаще всего из золота или серебра, но исследуются и другие варианты [1]). При использовании этой методики электромагнитные поля возбуждённых лазером плазмонов повышают эффективность комбинационного рассеяния в анализе на много порядков – в теории до 10^{12} - 10^{14} , характерное наблюдаемое в экспериментах повышение $\sim 10^7$ [2]. Такая чувствительность спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет детектировать даже следовые количества веществ. Таким образом, плазмонные структуры являются крайне привлекательными для использования в сенсорике в качестве чувствительных элементов датчиков химических соединений и биологических объектов. Аналогичным образом высокие значения локальных электрических полей плазмонов усиливают люминесценцию [3], поглощение света [4], нелинейно-оптические эффекты [5], а также повышают эффективность фотокатализа и расширяют его спектральную область [6]. Эффективное поглощение и рассеяние света плазмонами в металлических наночастицах определяет перспективность их применения в фотовольтаике и солнечных элементах [7, 8].

Стоит отдельно упомянуть возможность изменения резонансных свойств наноструктур посредством варьирования их конфигурации. Простейшим случаем является получение наночастиц различной формы, что влияет на длину волны плазмонного резонанса [9]. При определённых условиях на структурных неоднородностях, таких как шероховатость поверхности, неоднородность формы наноструктур, или зазор между наночастицами, электромагнитные поля

плазмонов могут достигать особенно высокой интенсивности, образуя так называемые «горячие точки». Эти области представляют интерес, в частности, потому, что упомянутые эффекты усиления комбинационного рассеяния/люминесценции/оптической нелинейности будут проявляться намного сильнее[10].

К настоящему моменту разработано и продолжает разрабатываться множество способов получения разнообразных плазмонных наноструктур, что обуславливается постоянно расширяющимся списком их возможных применений, и, соответственно, всё более различными требованиями к получаемым наноструктурам. Все эти способы можно условно разделить на две группы – так называемые «снизу-вверх» и «сверху-вниз» [12, 13]. К первой относятся способы, основанные на росте структур сразу в соответствии с неким образом заранее заданными параметрами формы, а ко вторым – когда эти параметры задаются в процессе формирования наноструктур. К методикам «снизу-вверх» относятся способы получения наноструктур, основывающиеся на самоорганизации, в том числе рассматриваемый в данной работе способ роста частиц на поверхности и в объеме стёкол. Примерами методик «сверху-вниз» являются использование литографических способов для структурирования металлических плёнок или модификация их при помощи лазерного пучка.

Для ряда применений плазмонных наноструктур важна возможность получения этих структур с характерными размерами порядка нанометров [10, 14]. Для большинства литографических методик «сверху-вниз» такие размеры являются практически недостижимыми, в частности, из-за неизбежного разрушающего механического воздействия на наноструктуры, с которыми необходимо работать. Стоит также отметить, что достижение столь малых характерных размеров наноструктур (размеров частиц и расстояний между ними)

обычно связано с существенным удорожанием необходимого оборудования и материалов, что ограничивает практическую применимость таких методов.

В то же время методики, основанные на самоорганизации, в большинстве случаев предлагают не очень высокую степень адгезии наноструктур к поверхности подложки, на которой они формируются.

Таким образом, актуальным в настоящее время является разработка новых эффективных методик формирования структур на основе наночастиц и nanoостровков металлов, основанных на самоорганизации и, в то же время, обеспечивающих воспроизводимый рост наночастиц с характеристиками, необходимыми для применений в оптике и плазмонике.

В рамках данной работы представлено использование простых и дешёвых методик, таких как ионный обмен и отжиг в восстановительной атмосфере, для получения серебряных наноструктур с характерными размерами от единиц до сотен нанометров.

Цель работы

Разработка новых способов получения и модификации наноструктур и нанокомпозитов на основе металлических наночастиц для оптики и плазмоники, исследование сформированных структур и композитов и демонстрация их применимости в нелинейной оптике и сенсорике.

Задачи работы

1) Совершенствование метода получения серебряных nanoостровковых плёнок на поверхности натрий-силикатных стёкол за счёт восстановления и обратной диффузии серебра после ионного обмена и разработка способа структурирования таких плёнок при помощи электрополевой модификации.

2) Исследование способов модификации плазмонных характеристик полученных наноструктур посредством воздействия лазерным излучением и при помощи нанесения диэлектрических покрытий.

3) Проверка применимости сформированных структур в датчиках, основанных на эффекте комбинационного рассеяния света.

Методы исследования

Методы формирования и модификации наноструктур включали ионный обмен, отжиг в восстановительной атмосфере, электрополевою и лазерную модификацию, а также атомно-слоевое осаждение. Для исследования полученных структур были использованы такие методы, как спектроскопия оптического поглощения и комбинационного рассеяния, а также генерация второй оптической гармоники, атомно-силовая, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.

При выполнении работы частично использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях».

Научная новизна

- Впервые продемонстрирован самоорганизованный рост наноструктур в соответствии с использованным шаблоном на поверхности ионнообменных стёкол. Показано, что размеры и форму получаемых наноструктур можно контролировать не только изменением используемого шаблона, но и другими параметрами процесса

- Показана применимость выращиваемых методом обратной диффузии серебряных наноструктур (островковых плёнок) в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

- Продемонстрировано управление положением плазмонного резонанса наноструктур при помощи диэлектрического покрытия, получаемого методом атомно-слоевого осаждения

- Выявлены закономерности, определяющие связь между параметрами лазерной модификации стеклометаллических композитов и структурными характеристиками модифицированных структур

- Продемонстрирована генерация второй и третьей оптических гармоник сформированными серебряными наноструктурами, впервые исследована зависимость эффективности генерации от сдвига длины волны второй гармоники падающего излучения относительно плазмонного резонанса

Практическая ценность

Показана применимость методов ионного обмена для простого изготовления плазмонных наноструктур; доступность необходимого оборудования и материалов позволяет легко развернуть производство даже вне лабораторных условий. Показана применимость таких структур для сенсорики, в частности в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Используемый набор методов модификации плазмонных характеристик наноструктур расширяет область их применений, позволяя подстраивать резонансные свойства этих наноструктур под появляющиеся новые требования для различных применений.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) Отжиг ионнообменных стёкол в восстановительной атмосфере позволяет, в зависимости от параметров процесса, получить как наночастицы серебра и структуры из них на поверхности стекла, так и наночастицы в объёме.
- 2) Применение электрополевой модификации ионнообменного стекла перед отжигом в восстановительной атмосфере позволяет управлять

распределением ионов серебра в стекле и структурными характеристиками вырастающих на поверхности наночастиц и групп наночастиц.

- 3) Выращенные на поверхности ионообменных стекол при их обработке в восстановительной атмосфере наночастицы применимы в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния
- 4) Нанесение покрытия из диоксида титана позволяет управляемым образом увеличивать длину волны плазмонного резонанса в выращенных наночастицах; сдвиг длины волны достигает 100 нм при толщине покрытия 50 нм, при дальнейшем увеличении толщины покрытия длина волны плазмонного резонанса не изменяется.
- 5) Анализ спектров оптического поглощения стекло-металлических нанокompозитов, модифицированных лазерным излучением, позволяет оценить размеры и форму наночастиц металлов после модификации

Достоверность полученных результатов определяется их воспроизводимостью при исследовании однотипных объектов, сравнением с теми данными, которые известны из научной литературы, а также применением современных методов диагностики и исследования изготовленных образцов

Личный вклад

Личный вклад автора заключается в разработке методики роста серебряных nanoостровков на поверхности ионнообменных стёкол, изготовлении экспериментальных образцов для последующих модификаций и исследований. Помимо этого, автор занимался нанесением диэлектрического покрытия, а также принимал основное участие в экспериментах по лазерной модификации,

спектроскопии комбинационного рассеяния и исследованиях генерации второй и третьей оптических гармоник.

Апробация

Результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях:

- 1) II Всероссийский научный форум “Наука будущего - наука молодых”, Казань, Россия, 20—23 сентября 2016.
- 2) 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), Thessaloniki, Greece, 5-8 July 2016
- 3) International summer school and workshop “Nanostructures for Photonics”, St. Petersburg, Russia, 27 June - 2 July 2016.
- 4) XXXI EUPROMETA Summer School “Nanophotonics and Metamaterials”, ITMO University, St. Petersburg, Russia, 21 - 24 June 2016.
- 5) Optics & Photonics Days 2016, Tampere, Finland, 17-18 May 2016.
- 6) Faraday Discussions “Nanoparticle Assembly: From Fundamentals to Applications”, Royal Society of Chemistry, Mumbai, India, 7-9 January 2016.
- 7) Symposium on Future Prospects for Photonics, Tampere, Finland, 5-6 November 2015.
- 8) Международная молодежная конференция “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 26—29 октября 2015.
- 9) 12th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN15), Thessaloniki, Greece, 7-10 July 2015.
- 10) Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe and the European Quantum Electronics Conference 2015 (CLEO/Europe-EQEC), Munich, Germany, 21-25 June 2015.
- 11) Northern Optics & Photonics 2015, Lappeenranta, Finland, 2-4 June 2015.

- 12) Physics Days 2015/ Fysiikan Päivät 2015, the 49th Annual Meeting of the Finnish Physical Society, Helsinki, Finland, 17-19 March 2015.
- 13) Российская молодёжная конференция по физике и астрономии “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 2014.
- 14) European Materials Research Society Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 September 2014.
- 15) XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, 13 – 18 July 2014.
- 16) Российская молодёжная конференция по физике и астрономии “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 2013.
- 17) Научно-практическая конференция с международным участием "Неделя науки СПбГПУ", 2013
- 18) International conference Nanomeeting-2013, Minsk, Belarus, 28-31 May 2013.
- 19) Annual International Conference “Days on Diffraction”, St. Petersburg, Russia, 27-31 May 2013.
- 20) Российская молодёжная конференция по физике и астрономии “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 2012.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 работ в журналах из списка ВАК и 15 тезисов докладов на национальных и международных научных конференциях и школах, получен 1 патент.

1. Scherbak, S. Tuning Plasmonic Properties of Truncated Gold Nanospheres by Coating / S. Scherbak, N. Kapralov, I. Reduto, S. Chervinskii, O. Svirko, A. Lipovskii // Plasmonics. – 2016. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1007/s11468-016-0461-5> – 5p.

2. Som, M. Synthesis of Nanoparticle Assemblies: general discussion / M. Som, S. Majumdar, N. Bachhar, G. Kumaraswamy, G.V.P. Kumar, V.N. Manoharan, S. Kumar, M.G. Basavaraj, S. Kulkarni, R. Bandyopadhyay, S. Punnathanam, H. Medhi, A. Srivastav, D. Frenkel, M. Tripathy, E. Eiser, L. Gonzalez-Garcia, P.R. Chowdhury, J. Singh, V. Sridurai, A. Edwards, B.L.V. Prasad, A.K. Singh, M. Bockstaller, N.S. John, J. Seth, M. Misra, C. Chakravarty, V. Shinde, R. Bandyopadhyaya, J. Jestin, R. Poojari, N. Kotov, O. Gang, A. Karim, Y. Ju-Nam, S. Granick, S. Chervinskii, A. Tao // *Faraday Discussions*. – 2016. – V.186 – P.123-152.
3. Редуто, И.В. Самоорганизованное выращивание малых групп наноостровков на поверхности поляризованных ионообменных стекол / И. В. Редуто, С.Д. Червинский, А.Н. Каменский, Д.В. Карпов, А.А. Липовский // *Письма в "Журнал технической физики"*. - 2016. - Т. 42, вып. 2. - С. 72-78.
4. Chervinskii, S. 2D-patterning of self-assembled silver nanoisland films / S. Chervinskii, I. Reduto, A. Kamenskii, I. S. Mukhin, A. A. Lipovskii // *Faraday discussions*. – 2016. – V.186 – P.107-121.
5. Heisler, F. Resonant optical properties of single out-diffused silver nanoislands / F. Heisler, E. Babich, S. Scherbak, S. Chervinskii, M. Hasan, A. Samusev, A.A. Lipovskii // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V.119 – N.47 – P.26692–26697.
6. Piliugina, E. S. Control of surface plasmon resonance in out-diffused silver nanoislands for surface-enhanced Raman scattering / E.S. Piliugina, F. Heisler, S.D. Chervinskii, A.K. Samusev, A.A. Lipovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – V.661. – P.012034 (6p.).
7. Chervinskii, S. Revealing the nanoparticles aspect ratio in the glass-metal nanocomposites irradiated with femtosecond laser / S. Chervinskii, R. Drevinskas, D. V. Karpov, M. Beresna, A. A. Lipovskii, Yu. P. Svirko, P. G.

- Kazansky // *Scientific Reports*. – 2015. – V.5. – P.13746 (10p.); Chervinskii, S. Corrigendum: Revealing the nanoparticles aspect ratio in the glass-metal nanocomposites irradiated with femtosecond laser / S. Chervinskii, R. Drevinskas, D. V. Karpov, M. Beresna, A. A. Lipovskii, Yu. P. Svirko, P. G. Kazansky // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – P. 18522 (1p.).
8. Redkov, A. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V.9. – P.606 (6p.); Redkov, A. Erratum to: Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – V.10. – P.201 (1p.).
9. Chervinskii, S. Out-diffused silver island films for surface-enhanced Raman scattering protected with TiO₂ films using atomic layer deposition / S. Chervinskii, A. Matikainen, A. Dergachev, A. A. Lipovskii, S. Honkanen // *Nanoscale research letters*. – 2014. – V. 9. – №.1. – P. 398 (8p.).
10. Хайслер, Ф. ГКР спектроскопия молекул бактериородопсина, адсорбированных на серебряные nanoостровковые пленки / Ф. Хайслер, Е.С. Пилюгина, С.Д. Червинский, А.К. Самусев, А.А. Липовский // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2014. – Т.93. - №.5. – С. 18-22.
11. Reduto, I. SERS-applicable silver nanoisland film grown under protective coating / I. Reduto, S. Chervinskii, A. Matikainen, A. Baklanov, A. Kamenskii, A. Lipovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V. 541. – №. 1. – P. 012073 (6p.).
12. Chervinskii, S. Formation and 2D-patterning of silver nanoisland film using thermal poling and out-diffusion from glass / S. Chervinskii, V. Sevriuk, I.

Reduto, A. Lipovskii // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – №. 22. – P. 224301 (5p.).

13. Способ получения структурированных сплошных и островковых плёнок на поверхности стекла : пат. 2562619 Рос. Федерация МПК С 03 С 21/00, В 82 Y 30/00 / Червинский С.Д., Редьков А.В., Редуто И.В., Сергеев В.Ю., Липовский А.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный политехнический ун-т. – N 2014106390/03; заявл. 20.02.2014; опубл. 10.09.2015, Бюл. N 25. – 10 с.: ил.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы, включающего 129 наименований. Общий объём работы – 124 страницы машинописного текста, включая 40 рисунков и 1 таблицу.

Содержание работы

Первая глава диссертации посвящена использованным экспериментальным методам: ионному обмену, отжигу в восстановительной атмосфере, и электрополевой модификации стёкол, а также атомно-слоевому осаждению и модификации при помощи фемтосекундного лазера. Описание каждого метода предваряется исторической справкой, а также обзором текущего состояния.

Во второй главе обсуждаются изготовленные в ходе диссертационного исследования наноструктуры, приводятся микроскопические изображения. Из сопоставления параметров изготовления с морфологическими характеристиками полученных наноструктур выявляются фундаментальные закономерности их роста. Для сравнения и демонстрации перспективности разрабатываемых методик изготовления наноструктур вначале каждого раздела приводится обзор других существующих к настоящему моменту методик и их особенностей.

В третьей главе представлены результаты исследования модификации плазмонных свойств полученных наноструктур при помощи нанесения высокопреломляющих слоёв в случае поверхностных структур, и при помощи лазерного облучения в случае наночастиц в объёме. В обоих случаях продемонстрирована возможность управлять таким образом резонансными свойствами структур. Также, в качестве возможного применения поверхностных наноструктур обсуждается усиление выращенными наночастицами комбинационного рассеяния света. Помимо этого, исследованы нелинейные свойства поверхностных наноструктур, а именно генерация второй и третьей оптических гармоник. Каждый раздел сопровождается обзором соответствующей литературы.

Глава 1.

Экспериментальные методики

1.1. Методики изготовления и модификации образцов

1.1.1. Ионный обмен

Технологии, использующие ионный обмен в стеклах, известны человечеству достаточно давно. Древнейшие сохранившиеся примеры относятся к области культурного наследия. Например, лазурное покрытие, характерное для средневековой средиземноморской керамики (майолики), фактически является осажденной на поверхность тонкой стеклянной пленкой, в которой неоднородно распределены наночастицы серебра и меди размерами от 5 до 100 нм, то есть тонкослойным стеклометаллическим нанокompозитом [15-20]. Эти покрытия демонстрируют своеобразные оптические характеристики, например, яркие отражения различных цветов и переливчатые эффекты (Рисунок 1.1.).



Рисунок 1.1. Майолика, изготовленная Джорджио Андреоли в Губбио (Италия, 1528, Museo Civico della Ceramica di Gubbio). На врезке показано полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии изображение наночастиц меди в золотой глазури [21].

Исторически эта технология зародилась в Месопотамии около IX в. н.э и впоследствии распространилась по Средиземноморью вместе с распространением исламской культуры. Майолика попала в Испанию в течение XIII в. н.э. и значительно развилась в Патерне и Манисесе близ Валенсии в течение XIV-XV вв. н.э. Из Испании она попала в Центральную Италию, где развилась до появления в эпоху Возрождения знаменитых многоцветных глазурованных керамик Деруты и Губбио. Семь веков потребовалось, чтобы эта нанотехнология добралась до

Италии из Месопотамии. Изготовление глазури описано Киприано Пиколпассо во второй книге «I Tre libri dell'arte del vasaio» (1557г). Проникновение серебра/меди в стекло достигалось нанесением солей и оксидов этих металлов вместе с уксусом, охрой и глиной, на поверхность предварительно глазурованной керамики. Затем эта система подвергалась нагреву до приблизительно 600°C в обедненной атмосфере, получаемой путем введения продуктов горения в обжиговую печь. В этих условиях индуцировался процесс обмена ионов металлов и щелочных ионов в стекле. Впоследствии ионы металлов восстанавливаются и кластеризуются, оставаясь при этом в поверхностном слое глазури. Формирование наночастиц (см. врезку на Рисунке 1) абсолютно аналогично современной технологии изготовления стеклометаллических нанокомпозитов, включающей процесс ионного обмена и последующего отжига в восстановительной атмосфере либо облучение лазером/легкими ионами [21, 22]. Более того, Природа реализует обратный процесс ионного обмена при коррозии стекол средневековых европейских соборов. Такое разрушение наиболее ярко выражено у стекол, содержащих щелочные элементы, такие как калий, с концентрациями более 14%, вместо натрия из-за большей эффективности обмена между протоном и атомом калия. Проявлением этого процесса является формирование кратеров в стекле. Поэтому очень важным оказывается исследование поверхностей исторических стекол, выдерживавшихся столетиями под воздействием атмосферных условий. Действительно интересным представляется понять физико-химические явления, происходившие с этими стеклами, такие как изменения приповерхностного состава, химической стабильности, выщелачивание и перестройка структуры. Особый интерес представляют исследования таких явлений в стеклах, погруженных в морскую воду. Наиболее значимыми реакциями при контакте силикатных стекол с жидкостью $pH < 9$ являются реакции ионного обмена между протонами раствора

и ионами щелочных элементов стекла [23], в то время как растворы $pH > 9$ индуцируют разрушение мостиковых кислородных связей [24]. Замещение щелочных или щелочно-земельных ионов протонами также обуславливает объемное сжатие матрицы стекла, что приводит к появлению трещин, просадке поверхности и образованию каверн. Кристаллизация в кавернах производит разрушающий эффект по аналогии со льдом в трещинах камня. Было проведено интересное исследование [25] стекол с римского судна «Julia Felix», затонувшего около итальянского Градо (Гориция) во втором веке н.э [26]. Состав был типичен для стекла древнеримской эпохи, изготовленного с большим содержанием натрона (натрон — это вещество, понижающее температуру плавления, Na_2CO_3 , $NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, по сути - сода) в шихте и небольшим количеством пепла средиземноморских и континентальных деревьев [26-28]. Подробные исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии показали, что со стеклами в морской воде происходили те же процессы, что и со стеклами, найденными в наземных раскопках. Изменения, такие как миграция ионов, формирование насыщенных кальцием слоев и углекислых солей у поверхности, были в большой степени похожи на наблюдавшиеся у других древнеримских и раннесредневековых стекол. Единственным отличием было то, что в стеклах, проведших несколько веков в морской воде, все процессы шли интенсивнее и произошедшие в результате изменения гораздо более ярко выражены. Таким образом, очень существенно наличие в шихте углекислых солей и гидрогенизированных слоев после коррозии, так как оно приводит к заметному глазом разрушению.

Как бы то ни было, современная научная и технологическая история ионного обмена началась лишь около века назад [29-31], когда калиевый ионный обмен стал использоваться для химической закалки поверхности стекол. И уже в последней трети двадцатого века появилась идея использования ионного обмена

для изготовления планарных и полосковых волноводов [32] и более сложных элементов интегральной оптики [33]. Однако, наиболее масштабное применение ионнообменной обработки стёкол связано с изготовлением градиентных линз [34], исходно названных линзами Микаэляна, который первым предложил использовать непрямолинейное распространение световых лучей в средах с градиентом показателя преломления (создаваемом с помощью ионного обмена) для фокусировки излучения [35]. В настоящее время такие линзы (граданы или селфоки), получаемые посредством ионного обмена в цилиндрических стеклянных заготовках, широко используются для изготовления разъемов для волоконно-оптических систем.

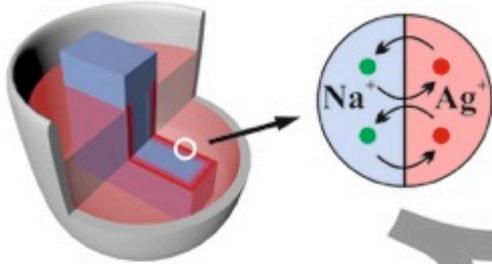
В данной работе для ионного обмена использовались стандартные коммерческие микроскопные слайды Menzel из натрий-силикатного стекла, состав которых представлен в таблице 1. Предварительно очищенные ацетоном слайды размерами $1.0 \times 26 \times 76$ мм³ подвергались серебряно-натриевому ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{NO}_3$ ($x = 0,01-0,15$) при температуре 325 °C от 5 минут до часа (Рисунок 1.2.-I). Для лучшей однородности образцы периодически встряхивались. Это было необходимо для предотвращения вызванного незначительным разложением расплава образования препятствующих ионному обмену пузырьков на обмениваемой поверхности стекла. В процессе ионного обмена ионы серебра из расплава замещают ионы натрия в стекле, что в результате обеспечивает формирование обогащённого ионами серебра подповерхностного слоя стекла в погружённых областях. Итоговое распределение ионов в этих областях зависит от характеристик стекла, концентрации серебра в расплаве, температуры и длительности обмена [36]. При стандартных в проводимых экспериментах условиях (доля серебра в расплаве $x = 0,05$, длительности ионного обмена 20 минут при температуре расплава 325 °C) приблизительно 50% ионов натрия под поверхностью стекла замещаются ионами

серебра, концентрация которых убывает на протяжении 10 микрон от поверхности с уровнем 50% на глубине 5 микрон [36]. В дальнейшем, эти параметры подразумеваются по умолчанию для всех описываемых экспериментов, если явно не обозначено иное.

Таблица 1. Химический состав стекла Menzel [37].

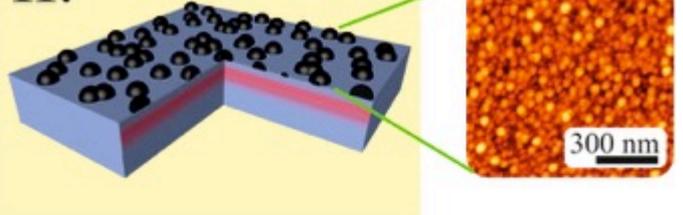
Диоксид кремния	SiO ₂	72,2 %
Оксид натрия	Na ₂ O	14,3 %
Оксид калия	K ₂ O	1,2 %
Оксид кальция	CaO	6,4 %
Оксид магния	MgO	4,3 %
Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	1,2 %
Оксид железа	Fe ₂ O ₃	0,03%
Триоксид серы	SO ₃	0,3 %

I. Ионный обмен

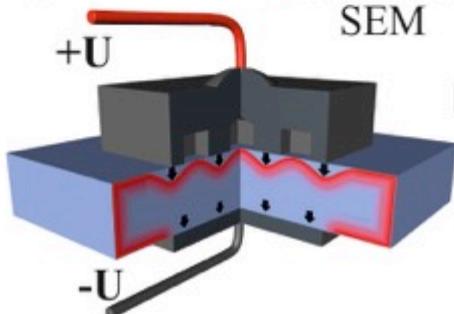
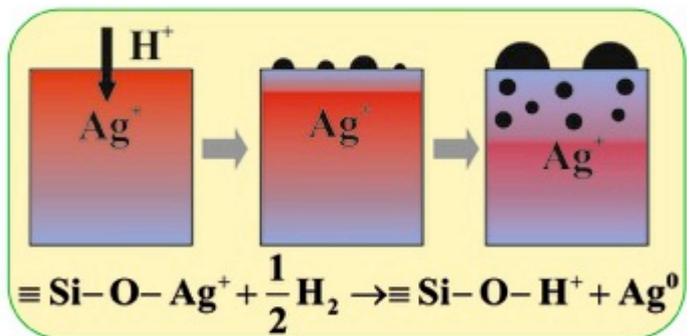
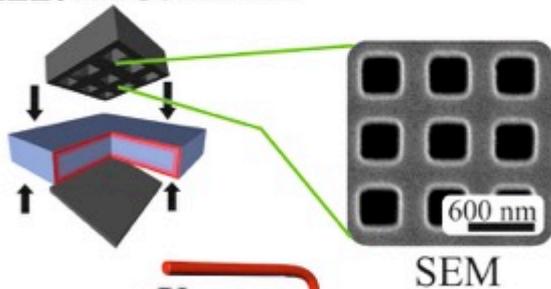


Отжиг в H₂

II. Без полинга



III. Полинг



IV. После полинга

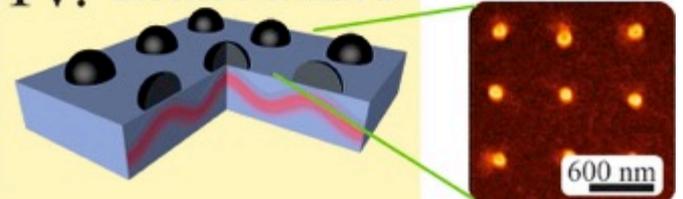
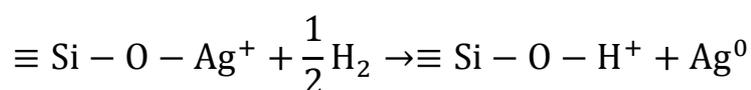


Рисунок 1.2. Схема процесса роста nanoостровковых плёнок и структур [A4]. (I) В ходе шага ионного обмена, пластинка натрий-силикатного стекла погружается в расплав $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{NO}_3$ ($x = 0.01-0.15$; $325\text{ }^\circ\text{C}$, от 5 минут до часа). (II) После отжига ионообменного стекла в водородной атмосфере ($75-350\text{ }^\circ\text{C}$, от 30 секунд до 3 часов) вырастает серебряная nanoостровковая плёнка. (III) Термический полинг ионообменного стекла с использованием профилированного анода ($200-350\text{ }^\circ\text{C}$, постоянное напряжение $500-600\text{ V}$, от 30 секунд до 30 минут) позволяет модифицировать распределение ионов серебра в стекле. (IV) После отжига полированного ионообменного стекла серебряные nanoостровки вырастают только в областях, где анодный электрод не контактировал с поверхностью в ходе полинга. Врезка: Проникающий в стекло водород восстанавливает серебро из ионов до атомов; в результате диффузии происходит самоорганизация серебра в частицы на поверхности или на поверхности и в объёме стекла.

1.1.2 Отжиг

Отжиг в восстановительной атмосфере является известным способом получения частиц и кластеров металла в ионно-обменных стёклах [38-40]. В рамках данной диссертации исследовалось его использование для получения также металлических частиц и структур на поверхности таких стёкол. Среди других способов получения частиц в ионно-обменных стёклах стоит также отметить облучение лазером, ионным пучком и рентгеновским излучением [41, 42]. Получаемые таким образом стеклометаллические наноконпозиты демонстрируют уникальные оптические свойства благодаря возможности возбуждения в металлических наночастицах поверхностного плазмонного резонанса. В настоящее время интенсивно развиваются применения таких композитов, связанные с их линейными и нелинейными оптическими свойствами, обусловленными этими резонансами.

Ионообменные стёкла подвергались отжигу в восстановительной атмосфере (главным образом водорода, но в некоторых случаях использовался воздух или водяные пары) при температуре 75-350 °С в течение времени от 30 секунд до 3 часов (Рисунок 1.2.-II). В процессе отжига водород (в случае воздуха, образующийся от разложения атмосферных водяных паров вблизи анодной поверхности [43]) диффундирует в приповерхностные области стекла и восстанавливает ионы серебра до нейтральных атомов путём замещения серебра на связях с немостиковыми атомами кислорода [44]:



Восстановление металла приводит к образованию пересыщенного твёрдого раствора нейтрального серебра в матрице стекла, который стремится фазовому к

распаду из-за низкой растворимости атомарного серебра в стёклах. Этот распад приводит к образованию серебряных кластеров и наночастиц, в частности, самоорганизующихся серебряных nanoостровковых плёнок на поверхности стекла, которая является сильным стоком для атомов серебра.

Описанный способ, в принципе, применим для получения наночастиц других благородных металлов, в частности, меди [45].

1.1.3. Полинг

В последние десятилетия электрополевая модификация стёкол интенсивно исследуется как способ изменения структуры стекла. Было продемонстрировано, что под действием интенсивного электрического поля происходит миграция ионов в стекле, что и изменяет состав и структуру приповерхностных областей [46, 47]. Это, в свою очередь, нарушает симметрию изначально изотропной среды и приводит к изменению оптических свойств, в том числе, к приобретению нелинейности второго порядка [48, 49]. В данной работе электрическое поле использовалось с целью вызвать миграцию ионов серебра.

Для роста серебряных наночастиц по заданному шаблону распределение ионов серебра в стекле модифицировалось при помощи термического полинга ионно-обменных стёкол с использованием профилированного анодного электрода с субмикронными углублениями на поверхности. Электрод изготавливался из стеклографита при помощи электронной литографии с последующим ионным травлением. Использовался полированный ($R_a < 50$ нм) стеклографит компании Svensk Specialgrafit AB, пластины $3 \times 100 \times 100$ мм³ нарезались на куски размером $3 \times 20 \times 25$ мм³. Перед литографией при помощи электроннолучевого напыления в установке Kurt J. Lesker Company Lab 18 на стеклографит наносилось 50 нм хрома

в качестве маски, после этого методом центрифугирования наносился электронный резист, который затем отжигался. Экспонирование электронным пучком проиовдилась в установке Vistec Lithography Ebeam EBPG5000. Проявление резиста осуществлялась при помощи установки SSE OPTIspin SST 120; через проявленный резист хром подвергался ионному травлению в установке реактивного ионного травления Plasmalab 100, далее стеклографит через сформированную хромовую маску травился в установке реактивного ионного травления Plasmalab 80plus. После этого остатки хрома удалялись химически, а профилированный стеклографит очищался промывкой в ультразвуковой ванне в ацетоне и затем в изопропанолe. Глубина получающегося на стеклографите рельефа составляла 50-400 нм в зависимости от параметров ионного травления.

В качестве катодного электрода использовалась полированная никелевая пластина. Для полинга к электродам прикладывалось постоянное напряжение 500-600 В; полинг осуществлялся при температурах 200-350 °С в течение времени от 30 секунд до 30 минут, в некоторых случаях использовался предварительный нагрев образца перед приложением напряжения. В процессе полинга электрическое поле сдвигало положительно заряженные ионы серебра от положительного электрода вглубь стекла, при этом глубина смещения ионов под углублениями в аноде была меньше, чем в областях контакта (Рисунок 1.2.-III). Также необходимо отметить, что разница смещений ионов под углублениями и в областях контакта с анодным электродом уменьшалась при уменьшении размеров углублений в аноде.

После последующего отжига в водороде в соответствии с процедурой, описанной в предыдущем параграфе, эта модификация распределения ионов, а затем, следовательно, и восстановленного серебра, управляла обратной диффузией серебра. Это приводило к формированию серебряных nanoостровковых плёнок, групп и изолированных nanoостровков – в зависимости

от профиля поверхности электрода и параметров полинга и отжига – только в областях, бывших в ходе полинга под углублениями в аноде (вне контакта, рисунок 1.2.-IV). Поскольку до настоящего времени не было получено количественных данных о коэффициентах диффузии атомов серебра и молекул водорода в полингованных и неполингованных стёклах, выбор параметров как полинга, так и отжига в водороде, был преимущественно эмпирическим, основанным на результатах проведенных автором диссертации предварительных экспериментов.

1.1.4. Атомно-слоевое осаждение

Атомно-слоевое осаждение в последнее время получило широкое распространение как способ нанесения тонких слоёв материалов с контролем толщины на атомном уровне. Способ основывается на поочерёдной (по сравнению с одновременной для газофазной эпитаксии) подаче реагентов в камеру реактора с последующей продувкой камеры нейтральным газом [50, 51]. Благодаря этому реакция поступающих компонентов материала происходит только на поверхности, где в ходе цикла образуется атомный слой этого материала [52]. Остальные продукты реакции, находящиеся в газовой фазе удаляются в процессе атомно-слоевого осаждения при очередной продувке рабочей камеры. Помимо контроля толщины, атомно-слоевое осаждение характеризуется точным воспроизведением морфологии покрываемой поверхности. В настоящее время этот метод используется для нанесения тонких слоёв и их комбинаций для применений в фотовольтаике, катализе, полупроводниковых и других устройствах [53].

Для защиты формируемых металлических наноструктур от атмосферного воздействия и модификации их свойств было использовано атомно-слоевое осаждение тонких слоёв диоксида титана. Этот материал был выбран за его высокий показатель преломления ($n=2,3-3$ в диапазоне длин волн 300-1300 нм), который оказывает сильное влияние на длину волны плазмонного резонанса, а также из-за применимости диоксида титана в фотовольтаике [54]. Плёнки осаждались со скоростью 0,07 нм/цикл при 120 °С при помощи реактора Beneq TFS-200 (Beneq, Espoo, Finland) с использованием тетрахлорида титана ($TiCl_4$) и воды (H_2O) в качестве прекурсоров, перед каждым циклом осаждения камера реактора продувалась азотом для удаления излишков прекурсоров. Диапазон толщин наносимых покрытий 3-200 нм был выбран из соображений однородности наносимого слоя и достаточности толщины для поставленных задач.

1.1.5. Лазерная модификация

С момента создания первых лазеров, модификация материалов с их помощью интенсивно развивалась, поскольку свойства лазерного излучения впервые позволили концентрировать сверхвысокие плотности оптической энергии в заданной точке пространства (материала). При этом управление положением точки фокуса позволяет избирательно модифицировать материал при помощи лазера, в случае прозрачных материалов (стекло) такое управление возможно по трём координатам [55]. Возможность модификации областей в объёме в последнее время привлекла интерес как способ свехкомпактной записи информации [56]. В случае модификации областей стекла, содержащих наночастицы, под действием лазерного излучения возможно изменение формы и

размера частиц, что, в свою очередь, оказывает влияние на их резонансные свойства [57, 58].

Ансамбли удлинённых металлических наночастиц, внедрённых в прозрачную матрицу, привлекают внимание благодаря внутренней анизотропии [59], которая приводит к линейному и нелинейному дихроизму и двулучепреломлению [60, 61]. Обычно такие анизотропные стеклометаллические нанокompозиты изготавливаются путём растягивания стеклянных пластинок, содержащих сферические наночастицы [62]. В частности, эта методика используется для изготовления коммерчески доступных дихроичных поляризаторов, в которых используются стёкла, содержащие серебряные или медные наночастицы. В то же время, современные устройства требуют управления двулучепреломлением и дихроизмом с субмикронным разрешением, когда форма наночастиц изменяется внутри матрицы заданным образом на масштабах длины волны света. Такие устройства необходимы для оптического кодирования, многомерного хранения информации и изготовления сложных поляризационно-чувствительных масок [63]. Требуемая пространственно-селективная модификация формы металлических наночастиц может быть достигнута при помощи облучения стеклометаллического композита интенсивным лазерным [64-67] или ионным [68-69] пучком.

Облучение стёкол, содержащих сферические наночастицы, фемтосекундными [70], пикосекундными [71], наносекундными [72] импульсами лазера, или даже в непрерывном режиме [73] приводит к формированию металлических сфероидов с зависящей от параметров процесса формой. Тип сфероидальных наночастиц (вытянутые или сплюснутые) и отношение их полуосей чаще всего характеризуются при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [61, 74, 75]. Тем не менее, ПЭМ и другие методики не могут быть использованы для исследования формы наночастиц в режиме реального

времени, что необходимо для изготовления сложных поляризационно-чувствительных плазмонных и фотонных систем. В то же время, заданная при помощи лазерного облучения анизотропия металлических наночастиц проявляется в поляризационной чувствительности спектров поглощения. Такие спектры для серебряных стеклометаллических нанокомпозитов были исследованы ранее [74], но, несмотря на то, что информация о среднем по ансамблю отношении полуосей модифицированных наночастиц содержится в спектрах поглощения и отражения, задача оценки этого отношения из линейного дихроизма модифицированного лазером композита не была до сих пор решена.

Для исследования возможности модификации серебряных наночастиц под действием лазерного излучения был использован лазер с регенеративным усилением с синхронизацией мод с длиной импульса 330 фс на длине волны 515 нм (полученной при помощи удвоения частоты излучения кристалла Yb:KGW) и частотой 20-100 кГц. Выбор длины волны обусловлен резонансными свойствами наночастиц серебра, а длина импульса должна, с одной стороны, позволять достаточно мощное воздействие на частицы для изменения их формы, а с другой, за время импульса частицы не должны успеть расплавиться, приобретая из-за этого изначальную сферическую форму.

В эксперименте облучались квадратные области ($1 \times 1 \text{ мм}^2$) образца посредством записи линий длиной 1 мм с шагом 2 мкм. Скорость записи составляла 0,5 мм/с, при этом энергия лазерного импульса регулировалась при помощи полуволновой пластинки и линейного поляризатора (Рисунок 1.3) и варьировалась в диапазоне от 0,01 до 0,065 мкДж для разных засвечиваемых областей. Лазерный пучок был поляризован параллельно направлению записи. Пучок фокусировался под поверхностью образца при помощи объектива с апертурой 0.21, обеспечивающего плотность энергии 0,25 – 1,625 Дж/см² (мощность 0,76-4,9 ТВт/см²), каждая облучённая точка получала ~60 лазерных

импульсов. В эксперименте разными значениями энергии была проэкспонирована серия квадратных областей.

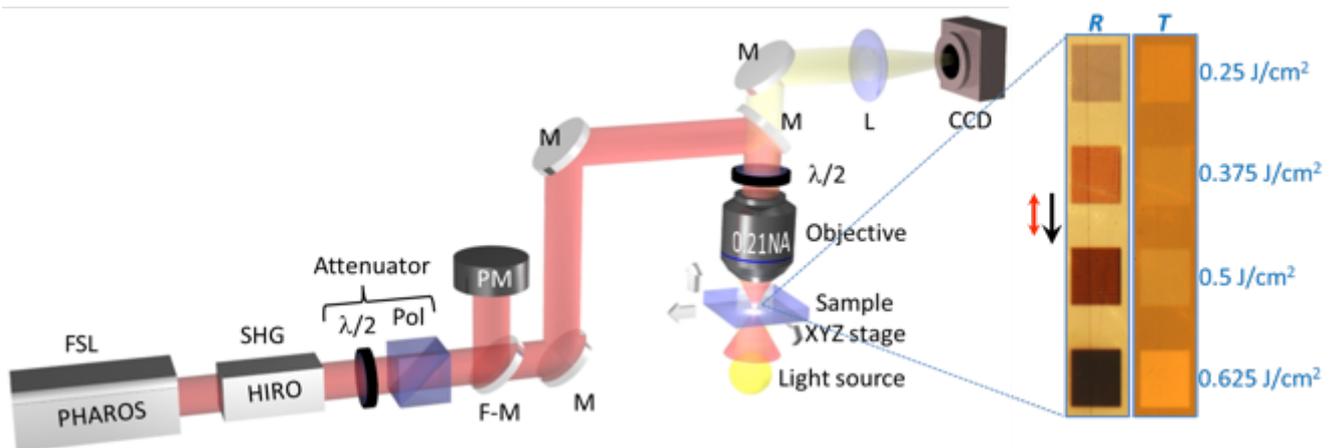


Рисунок 1.3. Экспериментальная установка для фемтосекундной лазерной модификации [A7]: фемтосекундный лазер (FSL), генератор второй гармоники (SHG), полуволновые пластинки ($\lambda/2$), поляризатор (Pol), переключаемое зеркало (F-M), позволяющее перенаправить излучение на измеритель мощности (PM), дихроичные зеркала (M), линза (L), объектив (0.21 NA), образец (Sample) на трёхкоординатной подвижке (XYZ stage). Лазерная модификация контролировалась при помощи ПЗС камеры (CCD). Врезка: показаны оптические изображения в пропускании (T) и отражении (R) модифицированных лазером областей $1 \times 1 \text{ мм}^2$ стеклометаллического композита, полученных при различных экспозициях лазерного пучка. Чёрные стрелки показывают направление движения лазерного пучка, красные – его поляризацию.

1.1.6. Изготовление золотых наноостровковых плёнок

Методика получения самоорганизующихся золотых наноостровковых плёнок из сплошных пленок золота при помощи высокотемпературного отжига в

последнее время получила широкое распространение, как простой способ изготовления наноструктур из этого металла [76]. В рамках данной работы такие плёнки использовались для верификации и сопоставления эффектов, наблюдаемых на изготовленных по методикам из разделов 1.1.1-1.1.2 серебряных nanoостровковых плёнках.

Золотые nanoостровковые плёнки изготавливались при помощи отжига в воздушной атмосфере осаждённых на подложки кварцевого стекла 5 нм плёнок золота при 500 °С в течение 2 часов. Золотые плёнки наносились при помощи установки термического напыления Leybold Heraeus Univex 300 (Oerlikon Leybold Vacuum, Germany) при вакууме 10^{-5} Па.

1.2. Методы характеристики

1.2.1. Микроскопия

Морфология наномасштабных структур существенным образом определяет их физические свойства, например, положение резонанса поверхностных плазмонов [77]. В связи с этим развитие нанотехнологии существенно зависело и зависит от развития систем анализа, позволяющих диагностировать свойства структур на соответствующем масштабе размеров. К таким системам относятся, в частности, атомно-силовая [78] и туннельная [79] микроскопия, сканирующая [80] и просвечивающая [81] электронная микроскопия. Их развитие продолжается до сих пор, актуальной остаётся необходимость разрешать структуры всё меньших размеров, что и определяет интенсивное развитие сверхвысокоразрешающих методов микроскопии [82].

Для исследования характеристик изготовленных металлических наноструктур использовались атомно-силовой микроскоп Veeco Dimension 3100 с зондами Bruker TESP и TESP-SS, сканирующие электронные микроскопы Leo 1550 Gemini и Zeiss Supra 25, а также просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100-F.

1.2.2. Спектроскопия поглощения

Спектроскопия является широко используемым методом оперативного неразрушающего исследования материалов. В большинстве случаев спектроскопические методы используются для исследования макро-, а не нанообъектов, позволяя получать существенную информацию об исследуемом веществе или структуре. Это же относится и к макрообъектам включающим множественные наноструктуры, например, стекла, содержащие нанокристаллы полупроводников или металлические наночастицы [83], или островковые пленки металлов [76]. В частности, в случае металлических наночастиц их морфологические свойства критическим образом влияют на поглощение в оптической области, связанное с явлениями плазмонных резонансов. Таким образом, использование спектроскопии поглощения позволяет получить определённую информацию о размерах наночастиц, дисперсии этих размеров, а также непосредственно оценить спектральные характеристики плазмонного резонанса. Однако, необходимо отметить, что в последние годы наблюдается достаточно быстрое развитие спектроскопии единичных нанообъектов, в частности, темнопольной микроспектроскопии [84].

Для исследования резонансных свойств получаемых наноструктур проводилось измерение спектров поглощения в оптическом диапазоне. В

большинстве случаев, если не оговорено иное, для этого использовался спектрофотометр Analytic-Jena Specord 50, выбор области измерения осуществлялся расположением образца относительно диафрагмы диаметром 1-5 мм. Для исследования спектров поглощения модифицированных лазером образцов была использована микроспектрометрическая система из поляризационного микроскопа Olympus BX51 и микроспектрофотометра CRAIC, позволяющая измерять спектры в областях с характерным размером в десятки микрон.

1.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Другим способом неразрушающего оптического исследования является спектроскопия комбинационного рассеяния, которая позволяет охарактеризовать колебательную структуру исследуемых молекул на основании измерений спектра рассеиваемого ими лазерного излучения. В этом случае металлические наноструктуры, в частности, металлические островковые плёнки, используются для усиления такого рассеяния, а значит, и соотношения сигнал/шум и увеличения чувствительности метода в целом. Усиление обуславливается увеличением электрического поля электромагнитной (световой) волны вблизи наноструктуры при поверхностном плазмонном резонансе, длина волны которого может быть задана при помощи изменения плотности островковой плёнки или при помощи наносимого на такую пленку диэлектрического покрытия [85-87]. Один из наиболее многообещающих применений поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния (это поверхностно-усиленное рассеяние называется также гигантским комбинационным рассеянием) является её применение в сенсорике для химии и биологии [1]. Согласно теоретическим

оценкам, при гигантском комбинационном рассеянии усиление сигнала может достигать 10^{12} по сравнению с обычным комбинационным рассеянием [87]. Это связано с тем, что усиление рассеяния пропорционально четвёртой степени интенсивности локального электромагнитного поля, которая может достигать очень высоких значений вблизи плазмонных структур при возбуждении их лазером. В частности, для получения высокого усиления необходимо обеспечить малые зазоры между островками в наноструктурной плёнке, поскольку именно в этих зазорах обеспечивается высокая интенсивность электрического поля, тем большая, чем меньше эти зазоры [88-89]. В свою очередь, увеличение амплитуды электрического поля обеспечивает и большее усиление комбинационного рассеяния.

Проверка применимости изготавливаемых наноструктурных плёнок в качестве усиливающих подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния осуществлялась при помощи системы Renishaw inVia, включающей в себя лазеры, микроскоп, и спектрометр. В качестве тестового анализа был использован родамин 6G в концентрации 1 моль/л, 5 мкл капли которого наносились на подложку и либо высушивались, либо сдувались после выдержки в 5 минут; в результате анализ покрывал круглую область образца диаметром 4-5 мм. Для возбуждения образцов использовался аргоновый лазер с длиной волны 514 нм, который фокусировался на области диаметром ~ 5 мкм, измерения проводились сериями по 9 в области 50×50 мкм², использовалась мощность излучения лазера от 10 до 50 мкВт и время накопления сигнала от 5 до 20 секунд. Измеренные спектры усреднялись, фоновая флуоресценция вычиталась при помощи метода наименьших квадратов.

1.2.4. Генерация высших оптических гармоник

Высокая оптическая нелинейность нанокompозитов, как стеклометаллических [90, 91], так и с частицами полупроводников [92], определяет возможность их применения в нелинейно-оптических устройствах, например, для синхронизации мод твердотельных лазеров [93]. Помимо этого, исследование нелинейных процессов в металлических наноструктурах представляет существенный интерес для фундаментальной физики, поскольку позволяет охарактеризовать особенности коллективных электронных процессов и протекания локальных токов в наноразмерных областях. Существенно, что максимальные нелинейные эффекты наблюдаются в спектральной области, соответствующей максимуму локального электрического поля в наночастицах и наноструктурах, т.е. в области плазмонных резонансов. Таким образом, исследованное в рамках настоящей работы смещение спектральной позиции плазмонного резонанса при изменении локального окружения наночастицы за счет нанесения на нее диэлектрического покрытия той или иной толщины должно обеспечить управление спектральным положением области высокой оптической нелинейности. Ниже приводятся экспериментальные результаты, относящиеся к квадратичной оптической нелинейности, а именно, к генерации второй гармоники лазерного излучения, металлическими наночастицами с покрывающими диэлектрическими слоями различной толщины.

Существенно, что распределение локального электрического поля в металлической наночастице определяется ее формой и типом плазмонного резонанса (распределения полей дипольного и квадрупольного резонансов существенно отличны). Это позволяет ожидать отличий нелинейного отклика для частиц отличающихся формы и размеров. Можно предположить, что в наибольшей степени эти отличия проявляются при генерации более высоких, чем

вторая, оптических гармоник. Помимо результатов экспериментов по генерации второй гармоники лазерного излучения ансамблем наночастиц, ниже представлены экспериментальные результаты, относящиеся к генерации третьей оптической гармоники индивидуальными наночастицами.

Генерация оптических гармоник в настоящее время широко используется для получения когерентного излучения видимого диапазона с использованием инфракрасных лазеров. Сейчас уже продемонстрирована эффективность преобразования излучения во вторую гармонику около 96%. Таким образом удаётся получать световое излучение с другими, по сравнению с лазерными линиями, длинами волн. В этом случае используются нелинейные кристаллы, в которых значительные коэффициенты нелинейного преобразования обеспечиваются значительными длинами взаимодействия, в пределах которых спектральная дисперсия основной волны и волн-гармоник компенсируется двулучепреломлением. В случае малых объектов не приходится рассчитывать на сколько-нибудь значительные эффективности нелинейного преобразования. В этом случае сигнал второй гармоники используется в качестве своего рода зонда: анализ этого сигнала или сигналов позволяет получить информацию о распределении электрического поля, расположении "горячих точек" в ансамбле нанообъектов и др., т.е. о физических свойствах наноструктур. Это и определяет интерес к подобным исследованиям. При этом, ввиду малости сигналов, особую значимость приобретают методики измерения.

Исследование нелинейности второго порядка проводилось при помощи Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм, длиной импульса 70 пс и частотой 1 кГц. Угол падения возбуждающего слабосфокусированного пучка контролировался при помощи моторизированной вращающейся подвижки на которой устанавливался образец.

Помимо этого, исследовалась генерация второй и третьей оптической гармоник отдельными наноостровками и их группами. Для этого для этого была использована установка для микроскопии второй и третьей оптических гармоник, работающая в режиме отражения [94, 95]. Для возбуждения использовался фемтосекундный лазер на неодимовом стекле с синхронизацией мод (длина волны 1060 нм, длина импульса 140 фс, частота повторения 80 МГц, мощность 2 мВт). После стандартной оптической развязки и настройки параметров пучка он направлялся в заднюю апертуру скорректированного на бесконечность микрообъектива (50х, апертура 0,8). Объектив был использован для фокусировки пучка на образец, закреплённый на трёхкоординатной пьезоподвижке. Отражённые сигналы основной волны, второй и третьей оптической гармоник собирались тем же объективом и разделялись при помощи дихроичного зеркала. Для выделения обратно-рассеянного излучения второй или третьей оптической гармоник использовались соответствующие спектральные фильтры, трубчатая линза и фотоэлектронный умножитель. Диаметр пучка в перетяжке 800 нм позволил собирать сигналы с отдельных уединённых островков или групп. Направление линейной поляризации падающего светового пучка задавалось поворотом полуволновой пластинки при помощи электропривода. Помимо линейной использовались также векторные радиальная и азимутальная поляризации возбуждающего пучка, получаемые при помощи конвертера поляризации со встроенной компенсацией фазы, который использовался одновременно с пространственным Фурье-фильтром. Качество радиальной и азимутальной поляризации подтверждалось сохранением их векторной структуры после прохождения фокуса и обратной коллимации.

1.3. Заключение первой главы

В настоящей главе представлены использовавшиеся в ходе работы экспериментальные методики изготовления и характеристики металлических nanoостровковых плёнок и структур на их основе. В частности:

1) Предложен способ изготовления двумерно-структурированных металлических (серебряных) nanoостровковых плёнок, основанный на самоорганизации по шаблону в ходе обратной диффузии. В этом способе шаблон (геометрия) структуры задаётся в ходе полинга ионообменных стёкол при помощи профилированного электрода, а самоорганизация металлических nanoостровков в структуры происходит при обратной диффузии восстановленного металла из объема на поверхность подложки в ходе отжига стекла в восстановительной водородной атмосфере. Этот метод впервые предложен в работе автора диссертации [A12], развит в трудах [A3, A4, A8], и защищён патентом [A13].

2) Приведены описания методик, использовавшихся для модификации свойств nanoостровковых плёнок и стеклометаллических композитов:

- Атомно-слоевого осаждения, использованного в работах [A1, A5, A6, A9, A10, A11];
- Лазерной модификации, использовавшейся в работе [A7].

3) Перечислены методы характеристики свойств наноструктур и нанокомпозитов, такие как различные виды микроскопии, а также линейной и нелинейной спектроскопии.

Использованные в рамках работы методы позволили получить соответствующие целям исследования результаты.

Глава 2.

Изготовленные наноструктуры и нанокомпозиты

2.1. Наноостровковые плёнки

Примеры наноостровковых плёнок, изготовленных при помощи набора описанных в пунктах 1.1.1 и 1.1.2 методик приведены на рисунке 2.1 и рисунке 2.2. Видно, что отжиг ионообменных стёкол в водороде при 120-200 °С приводит к росту наноостровков, а увеличение температуры при фиксированной длительности процесса вызывает быструю перколяцию наноостровковой плёнки (Рисунок 2.1). Стоит также отметить, что обработка при 150 °С соответствует наиболее интенсивной поверхностной нуклеации, на рисунке 2.1(b) концентрация серебряных наноостровков максимальна. При более высокой температуре, 200 °С, образуется меньшее число островков большего размера (Рисунок 2.1(c)), это соответствует менее интенсивной нуклеации, приводящей к более быстрому росту островков за счет поверхностной диффузии [96].

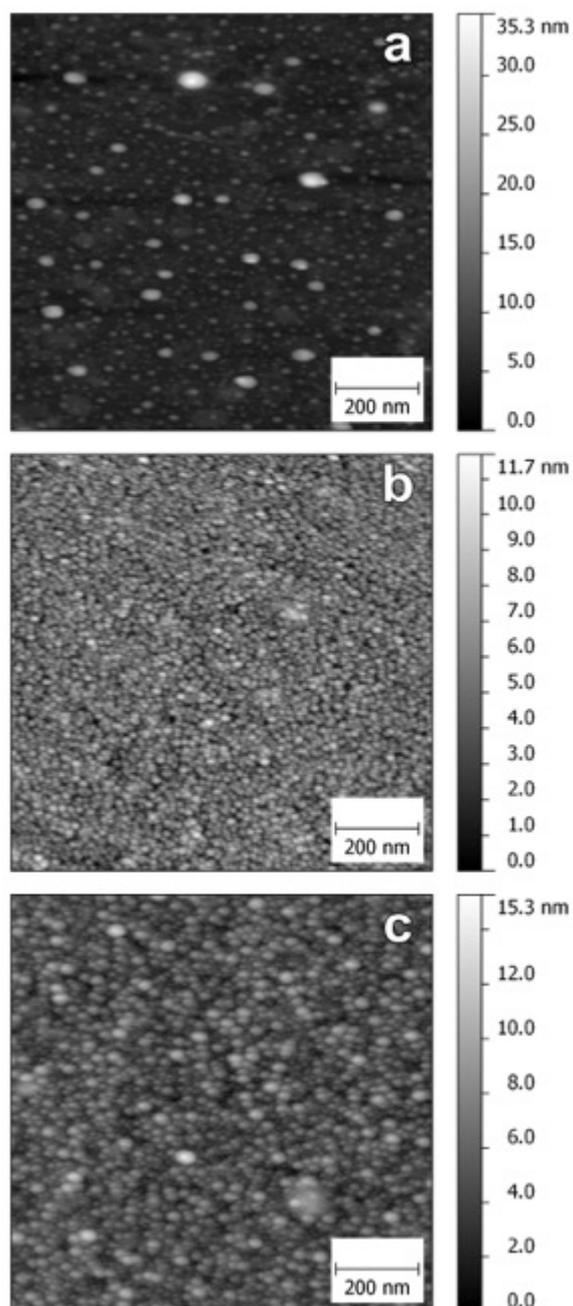


Рисунок 2.1. Серебряные nanoостровковые плёнки, выращенные при отжиге в течение 10 минут при 120 °C (a), 150 °C (b), и 200 °C (c) [A12]. Перед отжигом стекла были подвергнуты ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при 325 °C в течение 20 минут. Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

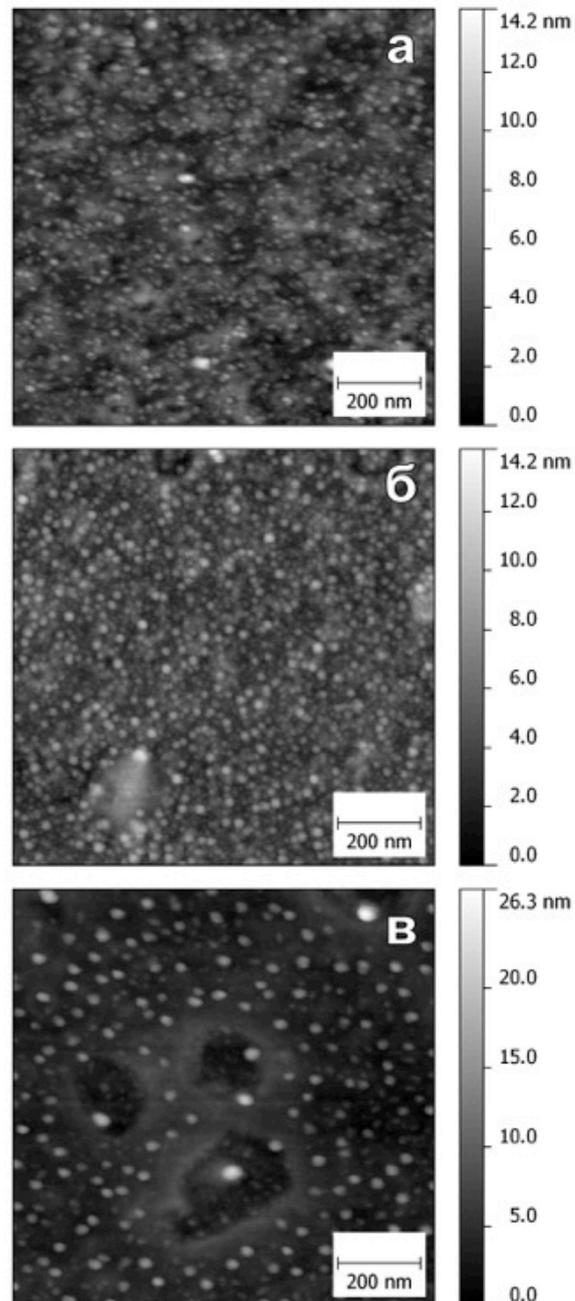


Рисунок 2.2. Серебряные nanoостровковые плёнки, выращенные при отжиге стёкол при 120 °С в течение 2,5 (а), 5 (б), и 7,5 минут (в) [A12]. Образец с температурой отжига 120 °С и временем 10 минут показан на рисунке 1 (а). Перед отжигом стёкла были подвергнуты ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при 325 °С в течение 20 минут. Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

Ожидаемо, увеличение длительности водородного отжига при фиксированной температуре приводит к увеличению размеров островков, см. рисунок 2.2. Отжиг при 120 °С позволил вырастить неперколированные серебряные наноостровковые плёнки, что сделало возможным измерение размеров индивидуальных островков (Рисунок 2.3) и наблюдение их полусферической формы (Рисунок 2.4). Это, также, дает возможность определения распределений островков по размерам по методике, представленной в работе [97]. Средний размер островков составил единицы нанометров, при этом единичные достигают размеров около 30 нм. Уменьшение количества островков, наблюдаемое на рисунке 2.2(в) предположительно связано с оствальдовским перераспределением, вызванным падением концентрации ионов серебра в приповерхностном слое стекла.

Для исследования возможности защиты наноостровковых плёнок от атмосферного воздействия и подстройки их резонансных свойств применялось атомно-слоевое осаждение аморфного диоксида титана. Нанесённые TiO_2 покрытия в большой степени повторяли рельеф покрываемых наноостровковых плёнок, лишь незначительно сглаживая его даже при толщине покрытия, на порядок превышающей характерную высоту островков (Рисунок 2.5). Такое поведение покрытия является характерным для метода атомно-слоевого осаждения и проявлялось на всех образцах.

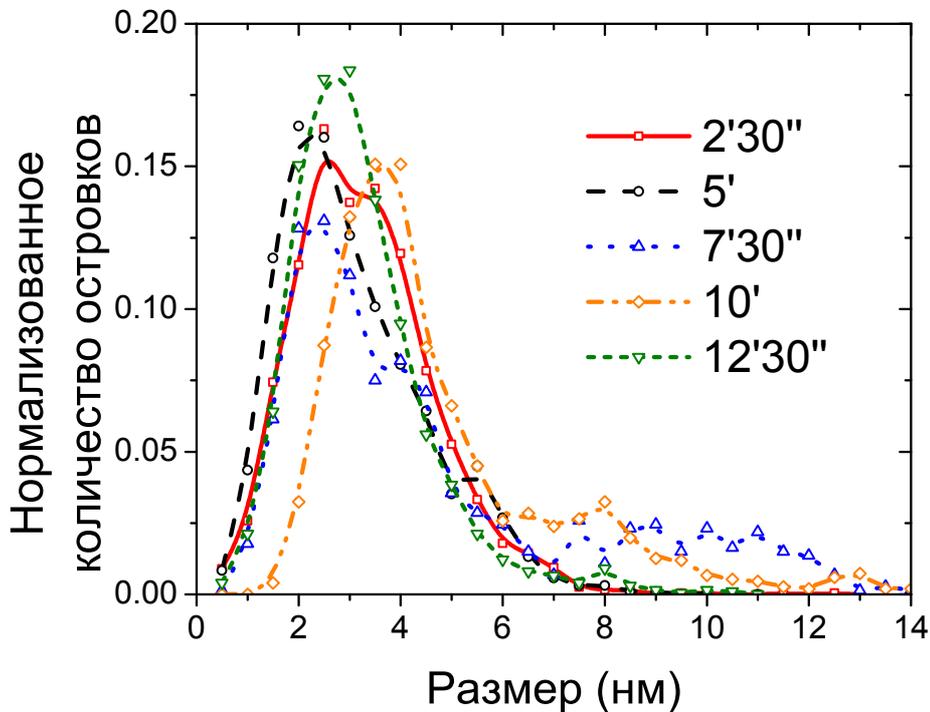


Рисунок 2.3. Распределения наночастиц по размерам на образцах, отожженных при 120 °C в течение 2,5 – 12,5 минут (см. легенду) [A12]. Перед этим стёкла были подвергнуты ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при 325 °C в течение 20 минут. “Хвосты” распределений, соответствующие островкам больших размеров показывают наличие коалесценции наночастиц. Распределения построены на основе данных атомно-силовой микроскопии, представленных на рисунке 2.2.

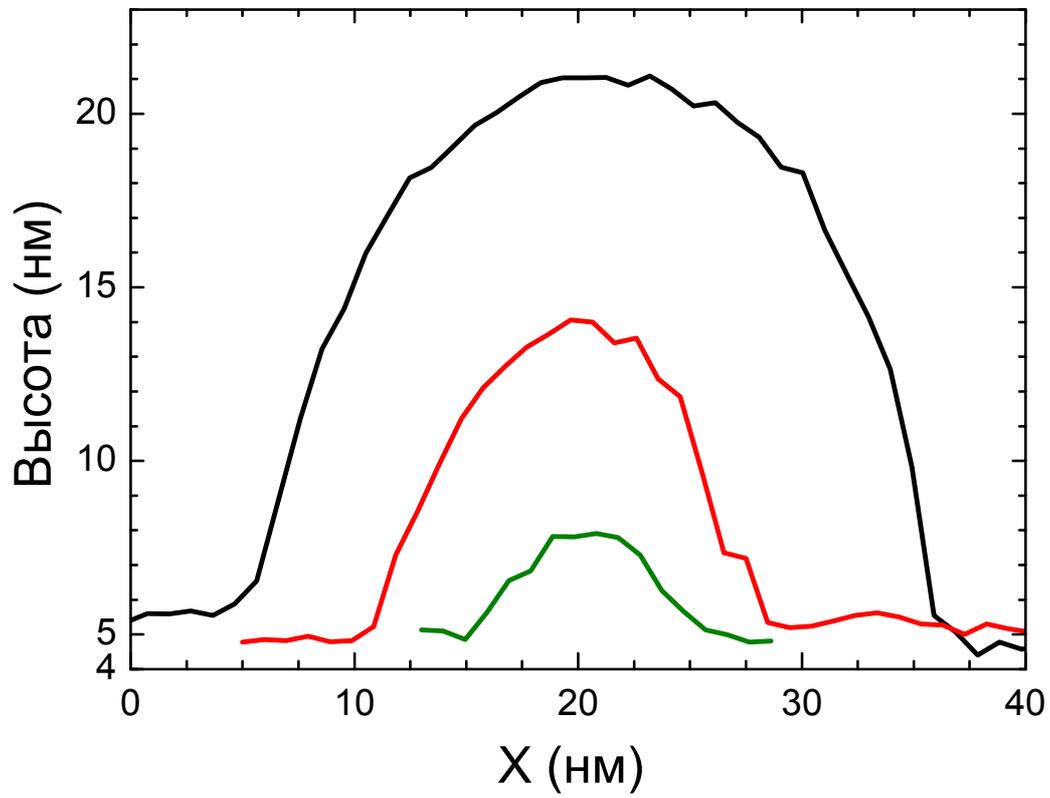


Рисунок 2.4. Примеры сечений наносторок по высоте (атомно-силовая микроскопия) [A12].

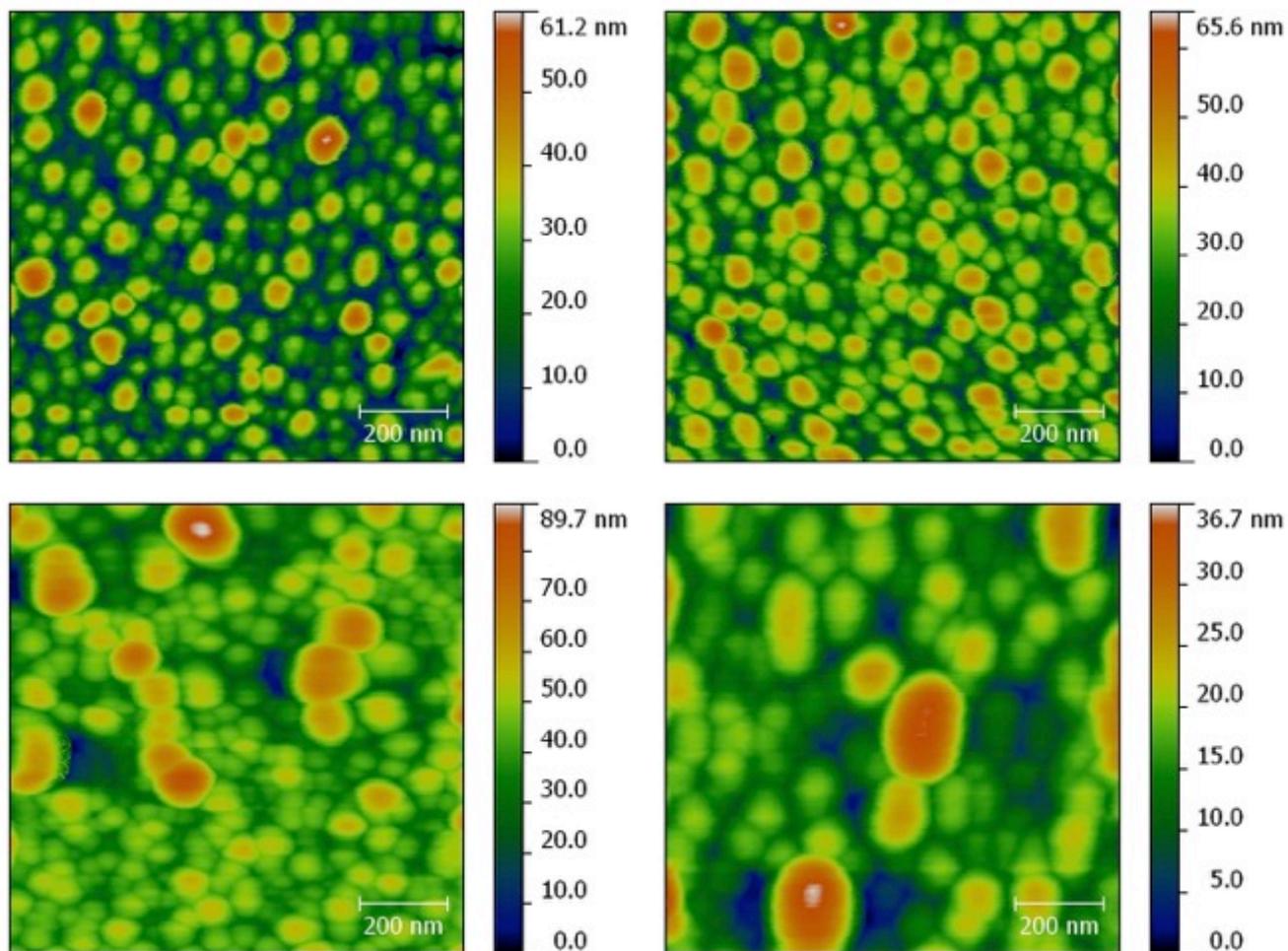


Рисунок 2.5. Серебряные наноструктурные плёнки, покрытые слоями TiO₂ толщиной 3 (сверху слева), 10 (сверху справа), 50 (снизу слева), и 200 нм (снизу справа) [A9]. Наноструктурные плёнки были получены при отжиге стёкол, предварительно подвергнутых ионному обмену в расплаве Ag_{0,05}Na_{0,95}NO₃ при 325 °С в течение 20 минут, в водороде при 250 °С в течение 10 минут. Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

2.2. Частицы в объёме

При определённых условиях отжига (высокие температуры, большее время) водород проникает в толщу стекла настолько, что восстановленные серебряные атомы начинают образовывать наночастицы также и в объёме стекла, а не только на поверхности. Характерный размер этих преимущественно сферических частиц не превышает 10 нм. Количество и толщина слоя таких частиц также растут по мере увеличения длительности отжига в водороде (ср. рис 2.6 (a) и (b)). Исследования процесса роста и плазмонных свойств этих частиц были ранее представлены в [38] и [98] и выходят за рамки данной работы, но возможность роста частиц под поверхностью стекла необходимо учитывать при экспериментах с отжигом ионнообменных стёкол.

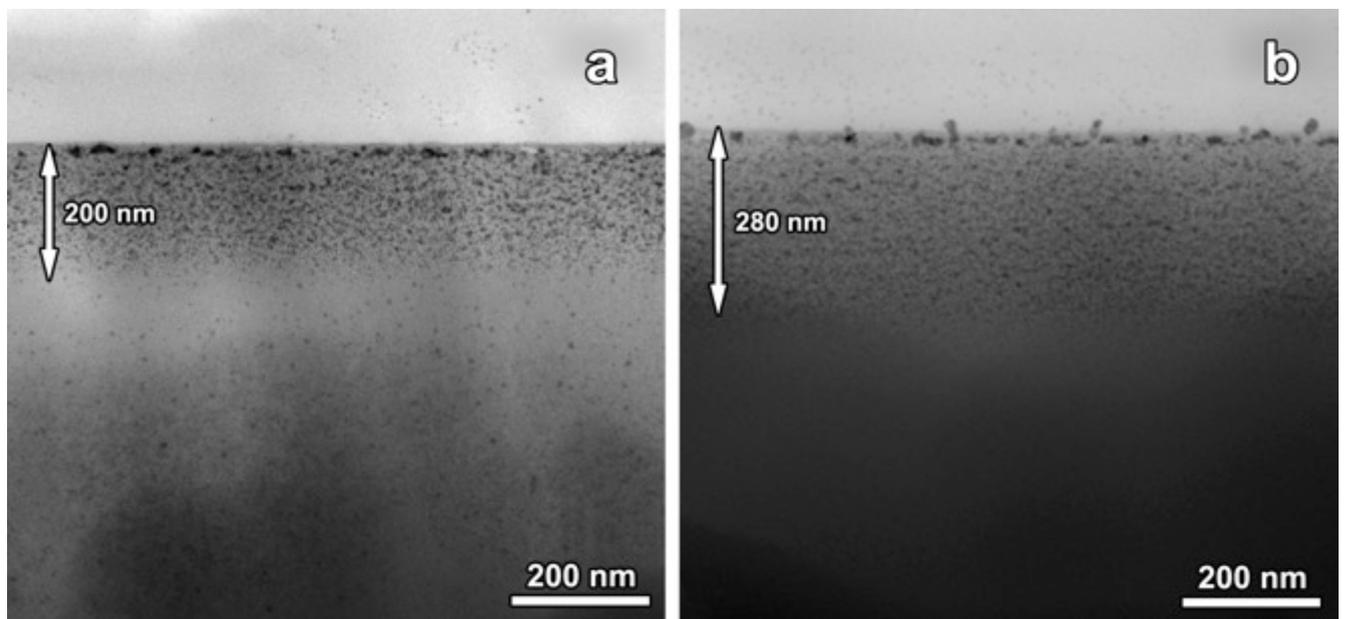


Рисунок 2.6. Серебряные наночастицы, сформировавшиеся в ионно-обменном стекле в ходе отжига в водороде при 300 °С в течение 7,5 (a) и 15 минут (b) [A4]. Изображения получены при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

2.3. Двумерные структуры из nanoостровковых плёнок.

При помощи отжига ионообменных стёкол, поляризованных при помощи электрода-шаблона со сформированным двумерным рельефом (последовательность по пунктам 1.1.1, 1.1.3, и 1.1.2), был обеспечен рост структур из nanoостровков по заданному шаблону, при этом области роста nanoостровков соответствовали углублениям на электроде. Было показано, что путём изменения параметров поляризации и отжига могут быть выращены серебряные наноструктуры с различным распределением nanoостровков (Рис 2.7), в то время как форма электрода добавляет ещё одну степень свободы при формировании (разработке) таких структур (Рис 2.8). При использовании шаблонов с углублениями микронных масштабов были получены области с nanoостровковыми плёнками, выращенными в областях, соответствующих углублениям. Такие пленки практически совпадали по характеристикам с выращенными на поверхности микроскопных слайдов без применения полинга, модификация распределения ионов оказывала влияние только на рост островков вблизи краев углублений. Это влияние приводило к росту островков большего размера на краях таких областей, что может быть объяснено более низкой концентрацией ионов серебра по краям, и, соответственно, большим размером критического зародыша [99]. Это же справедливо и для наночастиц из любого материала в случае роста, управляемого диффузией. Применение шаблонов (анодных электродов) с характерными размерами углублений ~ 1 мкм и менее, до 100 нм, оказывало значительное влияние на рост наноструктур, позволяя вырасти островкам почти на порядок большим, чем в неструктурированной островковой плёнке, до 150-200 нм в диаметре. Благодаря этому, при использовании маленьких углублений в электроде (300×300 нм² и меньше) был обеспечен рост изолированных одиночных частиц или групп из нескольких частиц, так

называемых «плазмонных молекул», в зависимости от параметров процесса [A8]. Рисунок 2.9 иллюстрирует тот факт, что уменьшение размера углублений в электроде, при неизменных прочих параметрах, приводит не только к очевидному уменьшению количества наноостровков, но и к увеличению размера наибольших островков в «молекуле». Возможные причины этого – разница в распределении ионов на краях поляризованных областей и уменьшение количества растущих наночастиц, а, следовательно, и их конкуренции за атомы. Важно, что одни и те же электроды при использовании разных параметров поляризации и отжига могут быть использованы для формирования как изолированных одиночных наноостровков (Рисунок 2.10), так и пар-троек наноостровков (Рисунок 2.11). Следует отметить, что при выборе ширины углубления в электроде, достаточной для роста только одного островка, могут быть получены самоорганизующиеся цепочки из наноостровков (Рисунок 2.8(с) и 2.12). Аналогично, более широкие вытянутые углубления в электроде позволяют получить более сложные цепочки, в которых в перпендикулярном направлении расположены несколько частиц. Необходимо заметить, что все такие цепочки в некоторой степени разупорядочены как в продольном, так и в поперечном направлениях.

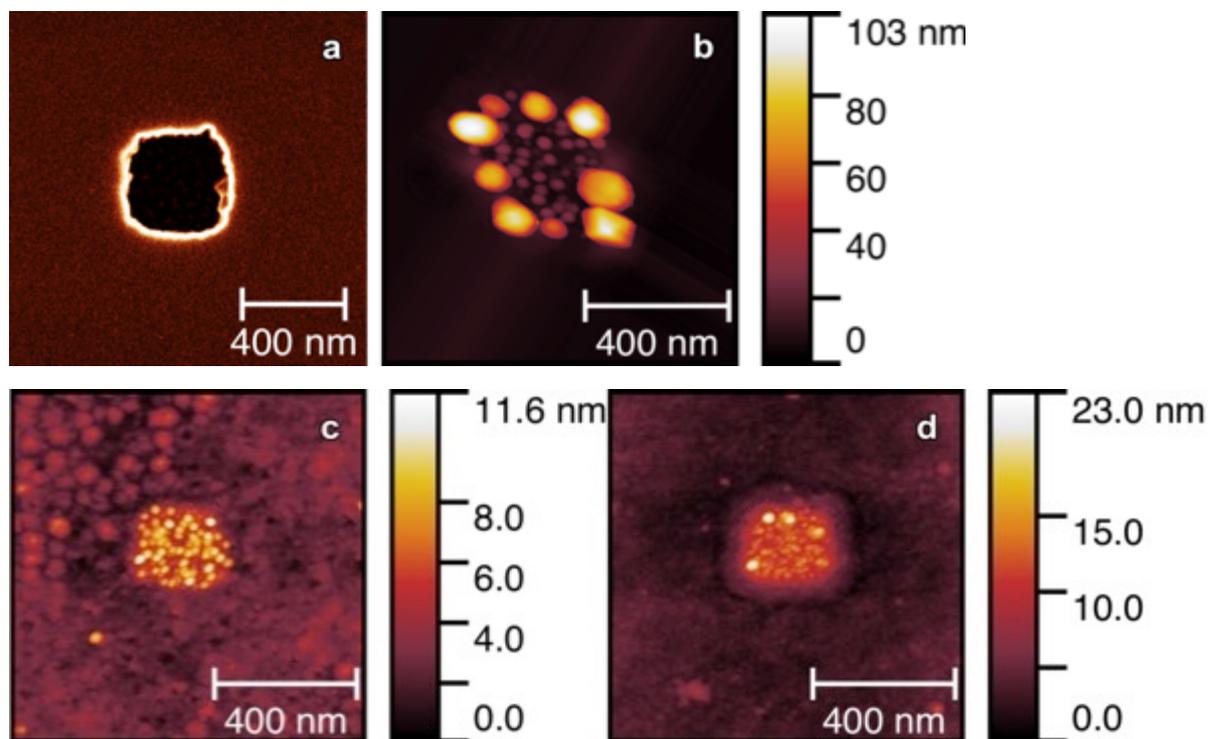


Рисунок 2.7. Электрод с углублениями $400 \times 400 \text{ нм}^2$ (а), и структуры, выращенные после электрополевой модификации при помощи данного электрода (b-d) [A4]. Ионнообменные стёкла были подвергнуты модификации при постоянном напряжении 500 В при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 секунд, а затем отожжены в водороде в течение 10 минут при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (c), и $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (d). Ионный обмен производился в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при $325 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

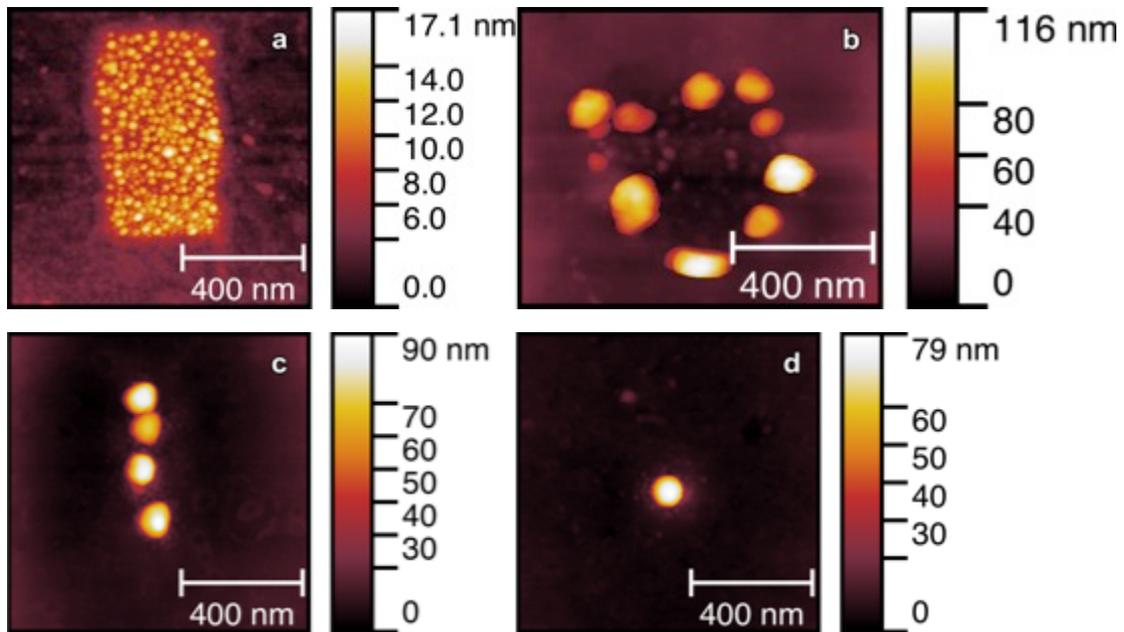


Рисунок 2.8. Примеры серебряных nanoостровковых структур, полученных при помощи разработанной методики двумерного структурирования с использованием различных электродов, и разных параметров электрополевой модификации и отжига [A4]. Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

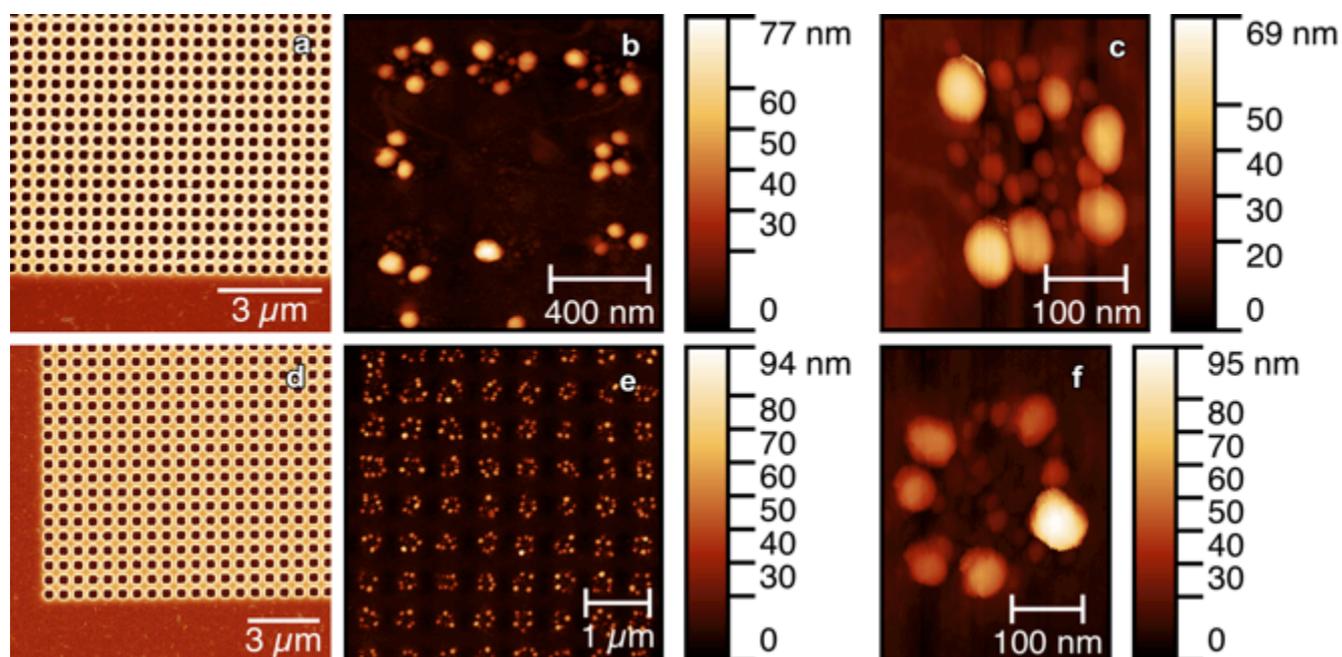


Рисунок 2.9. Электроды с углублениями $200 \times 200 \text{ nm}^2$ (a) и $300 \times 300 \text{ nm}^2$ (d). Серебряные наноструктуры, выращенные в ходе 3-минутного отжига при $315 \text{ }^\circ\text{C}$, перед этим стекла были последовательно подвергнуты ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при $325 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут, а затем электрополевой модификации при постоянном напряжении 500 В при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием этих электродов – (a) для (b) и (c), (d) для (e) и (f), соответственно. Изображения (a) и (d) получены при помощи сканирующей электронной, остальные - при помощи атомно-силовой микроскопии [A4].

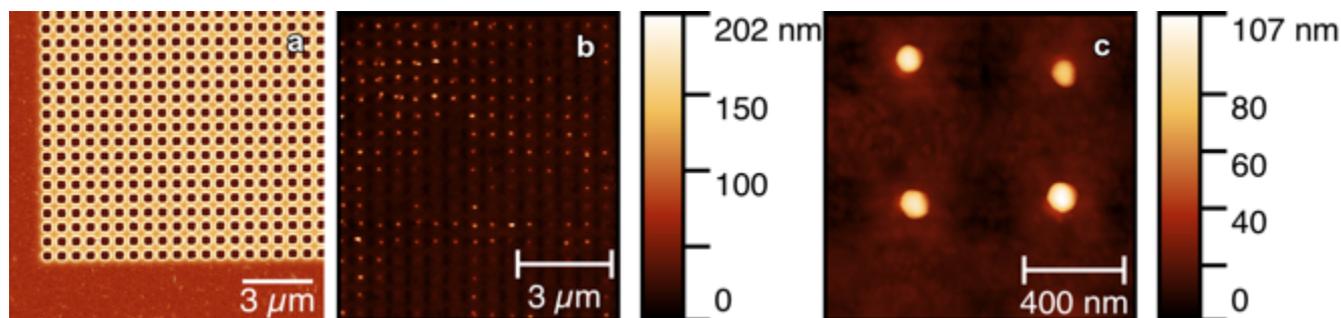


Рисунок 2.10. Электрод с углублениями $300 \times 300 \text{ nm}^2$ (a). Серебряные наноструктуры (b,c), выращенные в ходе 5-минутного отжига в водороде при $300 \text{ }^\circ\text{C}$, перед этим стекло последовательно было подвергнуто ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при $325 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут, а затем электрополовой модификации при постоянном напряжении 500 В при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием этого электрода. Изображение (a) получено при помощи сканирующей электронной, остальные - при помощи атомно-силовой микроскопии [A4].

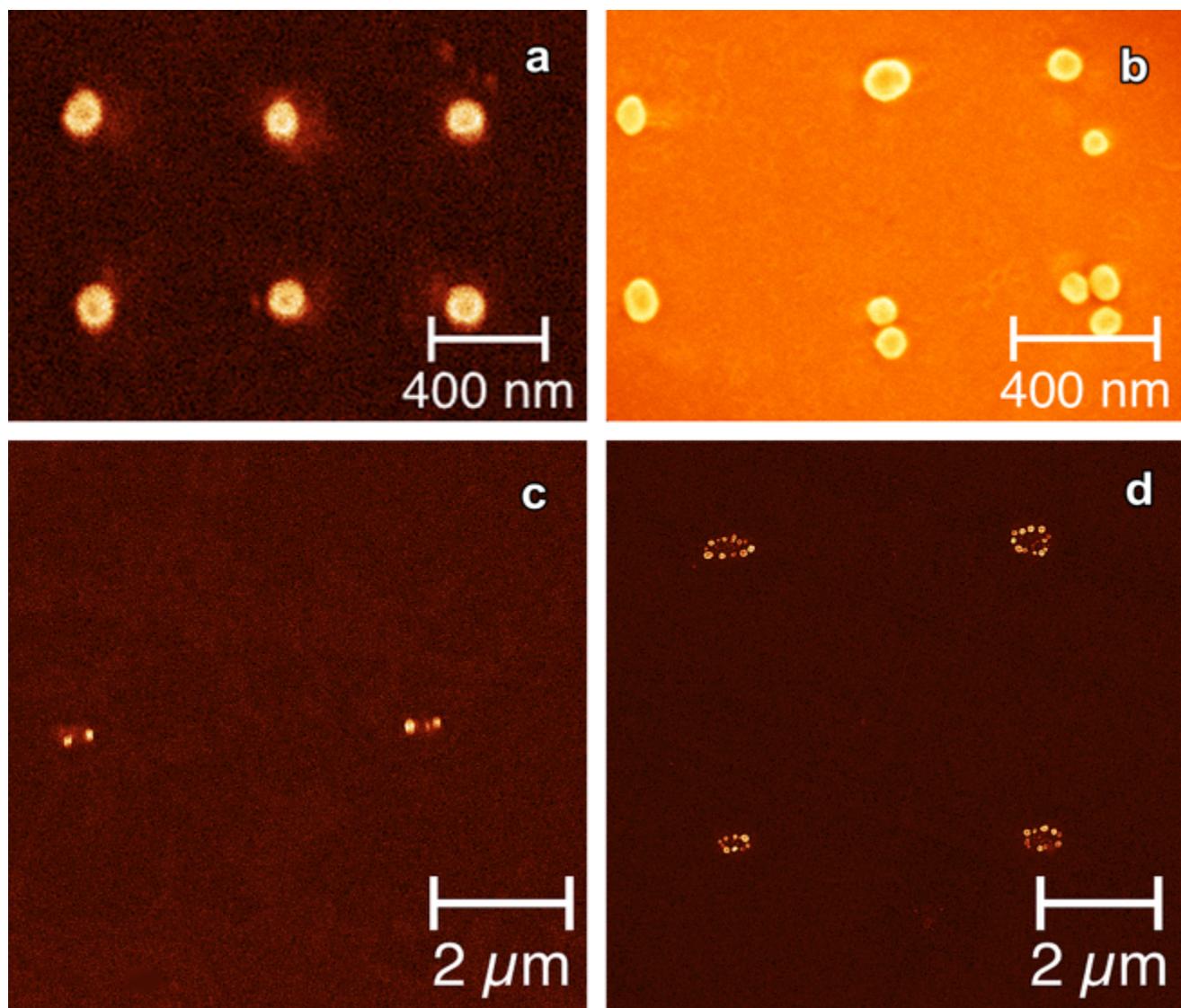


Рисунок 2.11. Изображения серебряных наноструктур, выращенных в ходе 10-минутного отжига при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b,e) и 30-секундного при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c,f), перед этим стёкла последовательно были подвергнуто ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут, а затем электрополевой модификации при постоянном напряжении 500 В при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b,e) и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c,f). Использовался электрод с углублениями $300 \times 300\text{ nm}^2$ (a,b) и $300 \times 600\text{ nm}^2$ (c,d). Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии [A4].

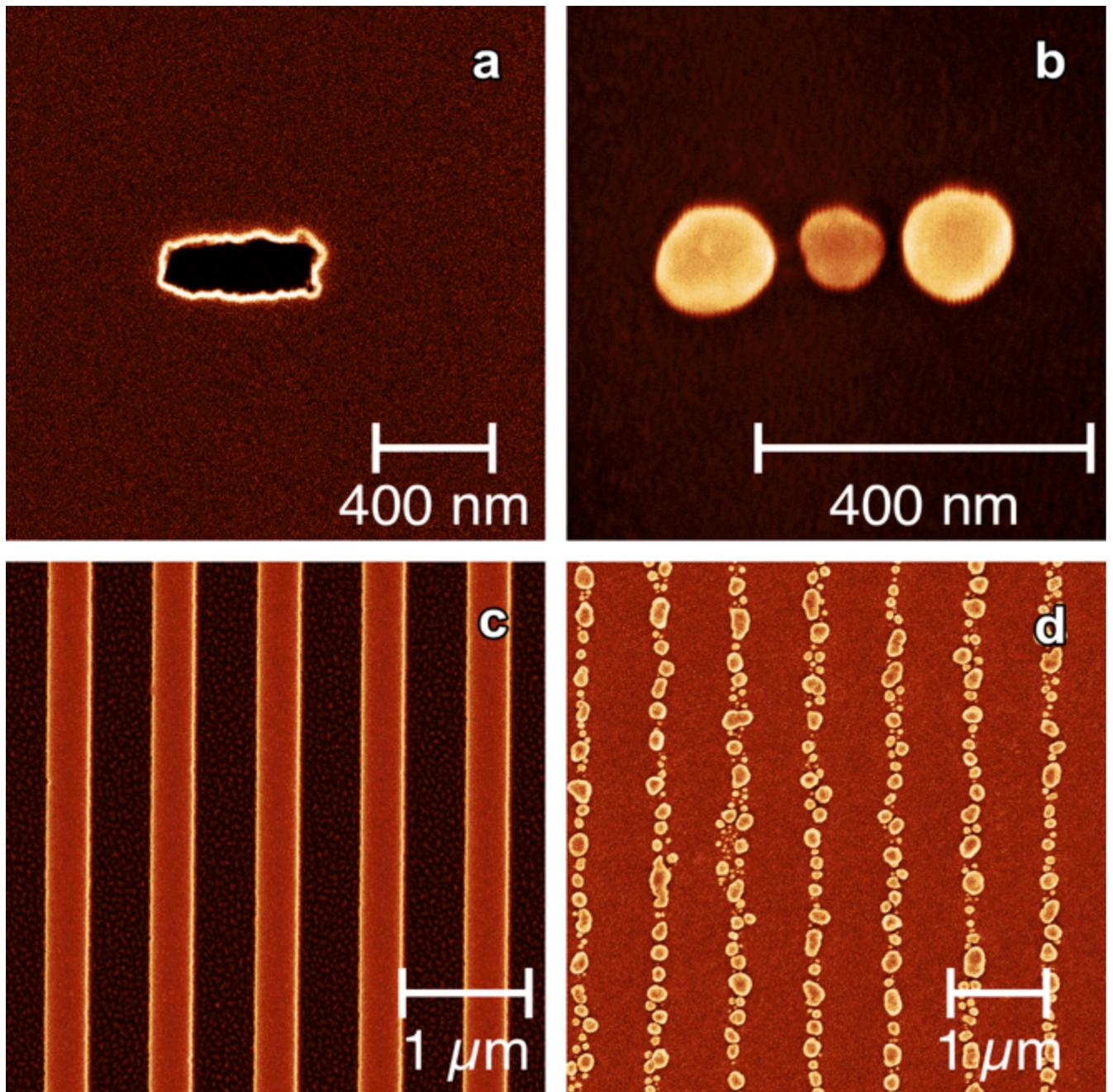


Рисунок 2.12. Электрод с прямоугольными углублениями $200 \times 600 \text{ нм}^2$ (а) и с продольными шириной 1 мкм (с). Серебряные наноструктуры, выращенные в ходе отжига в течение 10 минут (с) и 60 секунд (d) при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$, перед этим стекло последовательно было подвергнуто ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при температуре $325 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут, а затем электролевой модификации при постоянном напряжении 500 В при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием этого электрода. Изображения получены при помощи сканирующей электронной микроскопии [А4].

2.4. Заключение второй главы

В этой главе представлены полученные при использовании экспериментальных методик, описанных в разделах 1.1.1-1.1.3 результаты исследований, nanoостровковых плёнок, структур на их основе, а также объёмных стеклометаллических нанокомпозитов. Показано, что предложенные методы позволяют управлять морфологическими свойствами получаемых наноструктур в широком диапазоне. В частности:

1) Получены nanoостровковые плёнки серебра с размерами nanoостровков от единиц до 20-30 нанометров, с расстояниями между островками порядка нанометров. Использование предложенной методики структурирования на основе полинга позволило получить уединённые группы nanoостровков, а также одиночные nanoостровки, при этом наименьший размер структуры был ограничен характерными размерами электрода-шаблона 200 нм. Показано, что при использовании такого структурирования можно получать nanoостровки значительно больших, чем в неструктурированной плёнке, размеров – вплоть до 150-200 нм.

2) Продемонстрировано получение объёмного стеклометаллического композита с размерами сферических наночастиц в стекле около 10 нм, при этом частицы располагаются в слое толщиной порядка сотен нанометров в приповерхностной области стекла.

Представленные в главе результаты опубликованы в трудах автора [A2, A3, A4, A5, A6, A8, A9, A12].

Глава 3.

Результаты экспериментального исследования полученных наноструктур

3.1. Спектральные характеристики: nanoостровковые плёнки и наночастицы в объёме

3.1.1. Спектры немодифицированных образцов

Спектры оптического поглощения образцов представлены на рисунке 3.1. В соответствии с [98], отжиг в водороде стекла, содержащего ионы серебра, должен приводить к формированию серебряных наночастиц как в объёме стекла (стеклометаллический нанокомпозит), так и на поверхности (nanoостровковая плёнка); эти наночастицы имеют пик поглощения в районе 400-450 нм, соответствующий возбуждению поверхностного плазмонного резонанса (Рисунок 3.1(a)). Поэтому измеренные спектры поглощения требуют обработки для разделения вклада объёма и поверхности в поглощение. Для исследования поглощения nanoостровковых плёнок вначале измерялся спектр поглощения каждого образца после изготовления, затем плёнка удалялась, и спектр измерялся повторно (Рисунок 3.1(a)). Разница между этими двумя спектрами давала спектр самой плёнки (Рис 3.1(b)). Достаточно слабая адгезия плёнок из островков с максимальной высотой до 30 нм (Рис 2.1 и 2.2) (эффективная толщина пленки серебра не более 10 нм) позволила очищать поверхность от плёнки, используя ватные тампоны, смоченные ацетоном или изопропанолом.

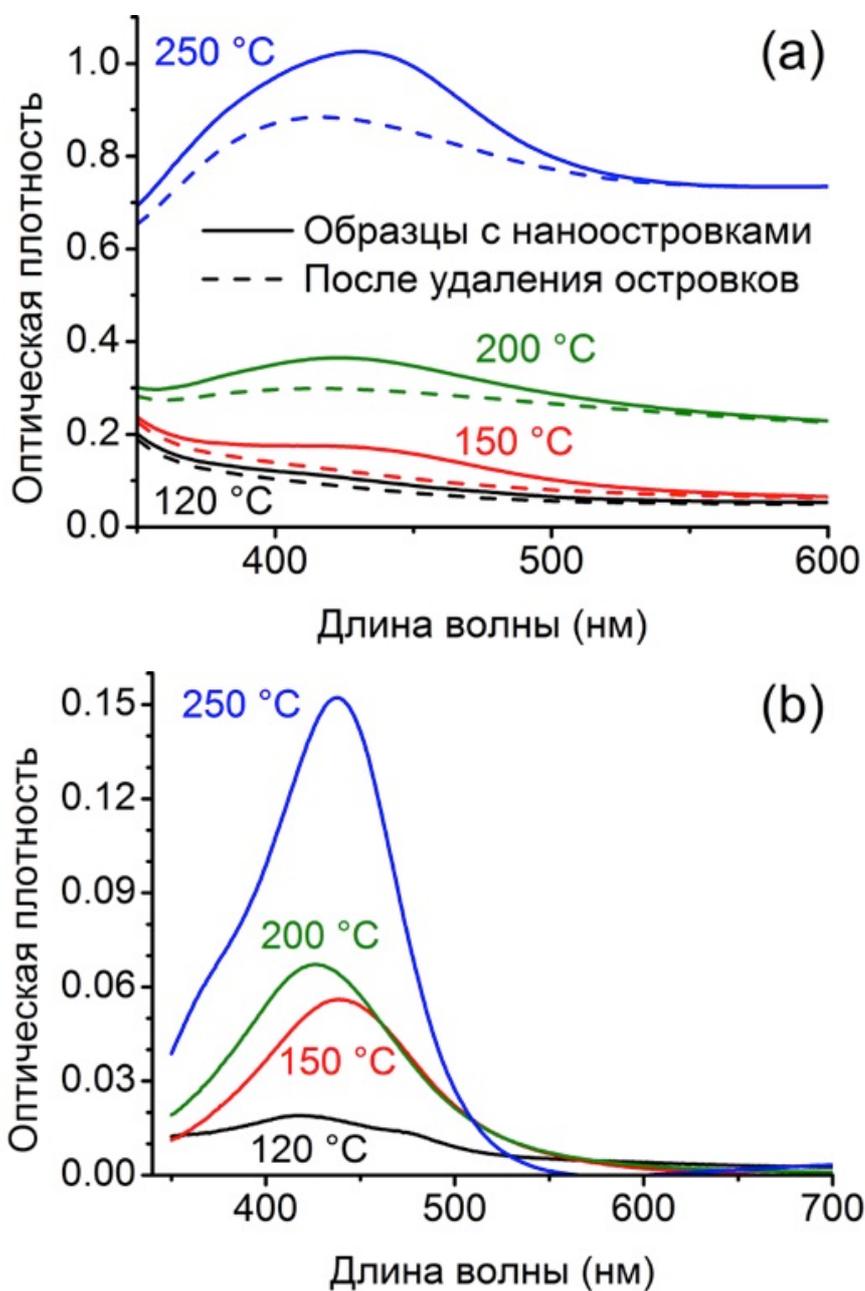


Рисунок 3.1. Спектры оптического поглощения ионообменных стёкол, отожжённых в водороде при температуре 120 °C, 150 °C, 200 °C, и 250 °C в течение 10 минут [A12]: (a) спектры, измеренные после отжига (сплошные линии) и после удаления островковой плёнки (пунктир); (b) разностные спектры, соответствующие поглощению серебряных наноструктурных плёнок. Перед отжигом стёкла были подвергнуты ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при температуре 325 °C в течение 20 минут.

Сравнение интенсивности пиков поглощения, соответствующих разным температурам отжига, позволяет заключить, что при длительности отжига в 10 мин формирование объёмного композита начинается при температурах около 200 °С при одновременном росте плёнки, в то время как при более низких температурах преобладает формирование nanoостровков на поверхности. Сравнение этих результатов с результатами микроскопии показывает, что при температуре отжига 200 °С, когда начинается образование серебряных наночастиц в объёме стекла, плёнка на поверхности перколирует, и, более того, можно сделать вывод, что под неперколированной плёнкой наночастицы в объёме стекла отсутствуют.

При увеличении времени отжига можно обеспечить полное восстановление введённого в стекло серебра, при этом дальнейший отжиг не приводит к образованию новых частиц в объёме и, соответственно, к увеличению оптического поглощения (Рисунок 3.2).

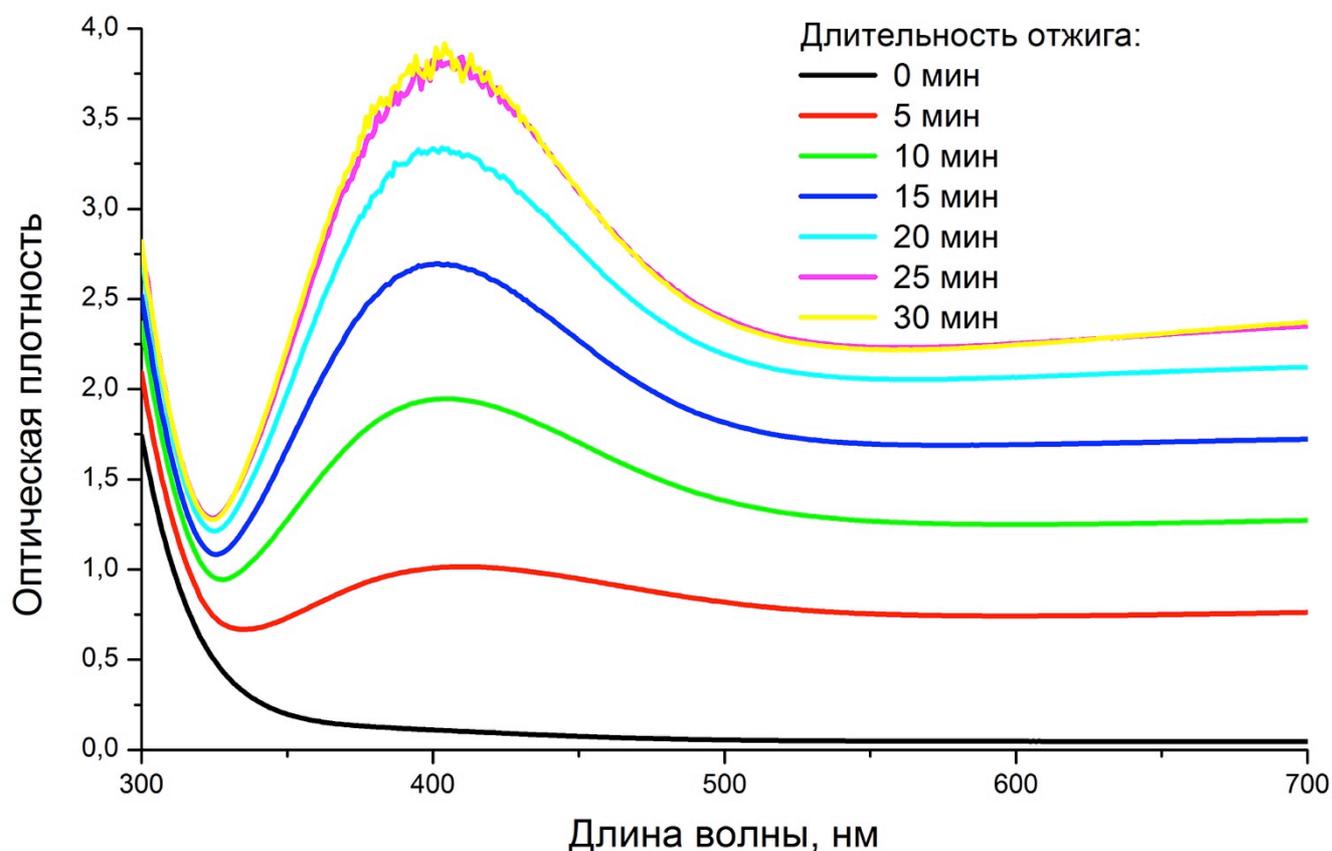


Рисунок 3.2. Спектры оптического поглощения стеклометаллических нанокompозитов, полученных в ходе отжига ионообменного стекла в водороде при температуре 300 °С в течение 5-30 мин. Перед отжигом стёкла были подвергнуты ионному обмену в расплаве $Ag_{0,05}Na_{0,95}NO_3$ при температуре 325 °С в течение 20 минут.

Следует также отметить, что положение пиков плазмонного резонанса в объёмном стеклометаллическом композите и в nanoостровковых плёнках на поверхности различается (Рис 3.1(а)). Это может быть объяснено разницей в размерах nanoостровков (Рисунок 2.1 и 2.2) и наночастиц в объёме (Рисунок 2.6) и [100]. Другим важным отличием является разница диэлектрического окружения: наночастицы в объёме со всех сторон окружены матрицей стекла, а наночастицы на поверхности с выпуклой стороны окружает воздух. Отличие формы

наночастиц (сферические в объёме и примерно полусферические на поверхности) также приводит к различию резонансных свойств.

Ожидаемо, оптическое поглощение в максимуме (интенсивность поверхностного плазмонного резонанса) было пропорционально количеству восстановленного серебра, то есть длительности и температуре отжига. Параметры ионного обмена (длительность и количество ионов Ag^+ в ионообменной ванне) определяют распределение ионов серебра перед отжигом, тоже влияя на процесс роста плёнки. Однако, поскольку восстановление серебра обычно происходит в существенно более тонком слое по сравнению с глубиной ионного обмена, длительность обмена влияет на формирование nanoостровков только в случае, если она достаточно мала. Аналогично, поскольку практически все ионы натрия вблизи поверхности стекла замещаются серебряными при использовании расплава $Ag_xNa_{1-x}NO_3$ с $x = 0,15$, при использовании расплавов с более высокими концентрациями серебра были замечены лишь незначительные изменения в образовании nanoостровковой плёнки.

Известно, что серебро склонно реагировать с кислородом и диоксидом серы, содержащимися в воздухе [101, 102], однако в случае исследуемых серебряных nanoостровков эти реакции, судя по величине оптического поглощения в области плазмонного резонанса, не приводили к уменьшению количества металлического серебра, а, скорее, пассивировали поверхность островков. Стабильность выращиваемых плёнок была проверена посредством исследования временной эволюции спектров оптического поглощения: спектры остались практически неизменными в течение 6 месяцев (Рис 3.3). Небольшие изменения могут быть объяснены не только возможной частичной деградацией металла, но также и продолжающимся при хранении восстановлением серебра из ионно-обменного стекла, которое может иметь место даже при комнатной температуре [A11].

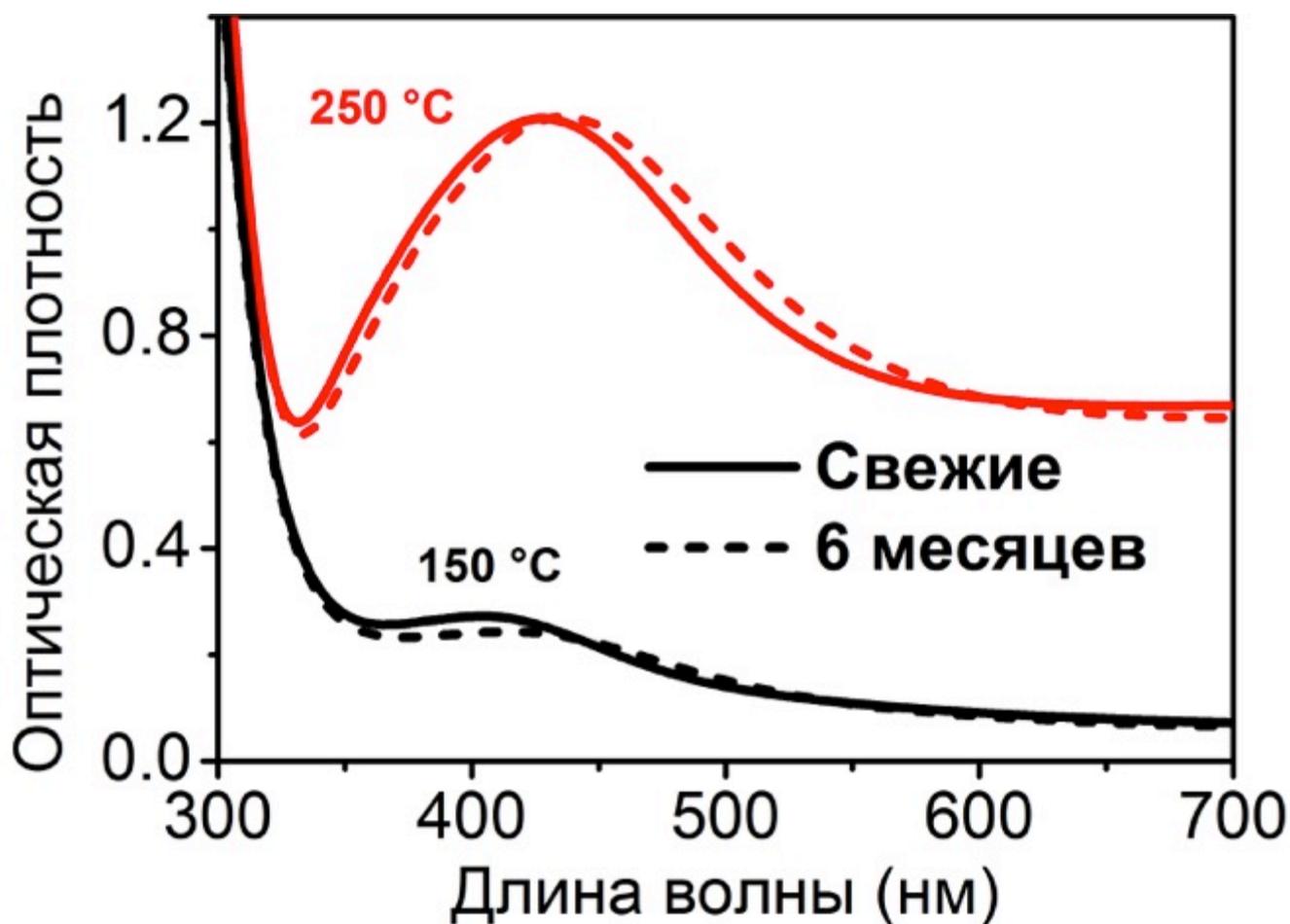


Рисунок 3.3. Спектры оптического поглощения серебряных наноостровковых плёнок после изготовления (сплошные линии) и после выдержки в течение 6 месяцев на воздухе при комнатной температуре (пунктир). Плёнки были выращены в ходе отжига в водороде в течение 10 минут при температурах 150 °C и 250 °C, перед этим стекло было подвергнуто ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при 325 °C в течение 20 минут.

3.1.2. Исследование серебряных наноструктур, покрытых высокопреломляющим диэлектриком

Спектры оптического поглощения серебряных nanoостровковых плёнок, покрытых аморфным TiO_2 при помощи атомно-слоевого осаждения (по пункту 1.1.4), демонстрируют сдвиг длины поверхностного плазмонного резонанса в длинноволновую область (Рисунок 3.4).

На Рисунок 3.5 представлена зависимость длины волны поверхностного плазмонного резонанса, определенной из дифференциальных спектров поглощения, от толщины покрывающего слоя TiO_2 . Видно, что при больших толщинах покрытия сдвиг длины волны насыщается, хотя точную толщину, при которой это происходит, сложно установить. Тем не менее, можно заключить, что эта толщина составляет не менее 40 нм, и что сам сдвиг больше для островковых плёнок с большей длиной волны поверхностного плазмонного резонанса (врезка на Рисунок 3.5).

Сдвиг резонансной длины волны связан с изменением диэлектрического окружения серебряных nanoостровков. В исследуемом случае, их форма близка к полусферической [A12], и этот сдвиг происходит аналогично тому, как в сферических частиц длина волны резонанса зависит от диэлектрической проницаемости окружения [100]. Природа этого сдвига связана с нагрузкой осциллирующей системы электрон-электрическое поле диэлектриком с более высокой проницаемостью. Поскольку показатель преломления и диэлектрическая проницаемость диоксида титана превосходит таковые воздуха, частота поверхностного плазмона уменьшается, и соответственно растёт резонансная длина волны. Эта ситуация особенно заметна в случае толстых покрытий TiO_2 . Для расчёта такого сдвига необходимо решить задачу о распределении электрического поля и потенциала для геометрии, представленной на врезках (а)-

(в) на Рисунок 3.6. Тем не менее, до настоящего времени не существует аналитического решения этой задачи, а известные из литературы численные расчёты [103] для уединённой полусферы в однородном диэлектрическом окружении (диэлектрическая проницаемость со всех сторон полусферы одинакова) показали, что закругление края полусферы даже с радиусом $\sim 0,01$ радиуса полусферы приводит к сдвигу резонансной частоты. Однако, форма наностроек в плёнках, полученных при разных режимах изготовления, очень похожа. Это наглядно иллюстрируется врезкой на Рисунок 3.5, где сдвиг длины волны поверхностного плазмонного резонанса для самых толстых покрытий практически совпадает для всех образцов.

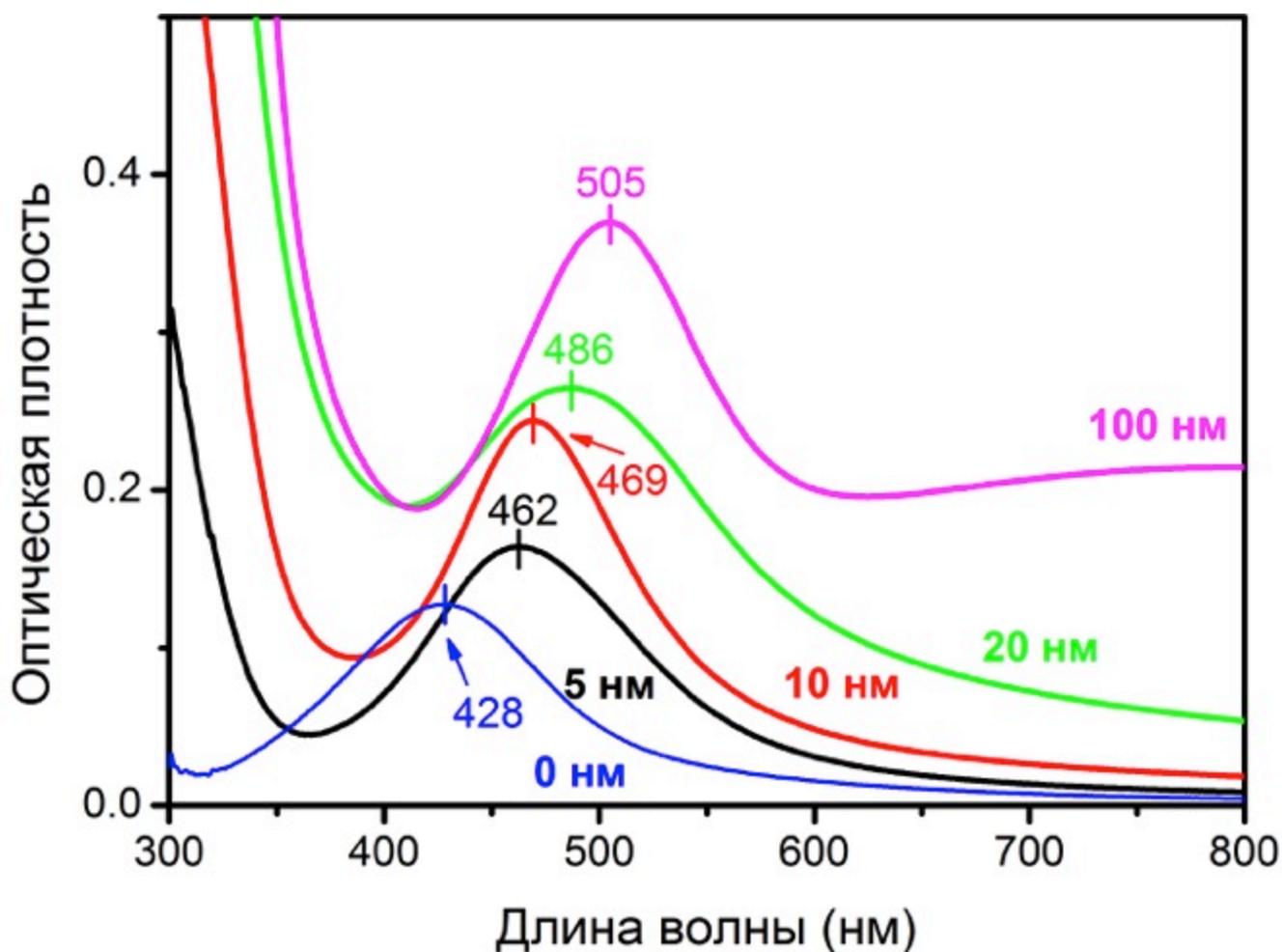


Рисунок 3.4. Спектры оптического поглощения серебряных нанострочковковых плёнок, покрытых слоями TiO₂ различных толщин (обозначены рядом с кривыми) [A9]. Поглощение подложки вычтено. Отмечены положения поверхностного плазмонного резонанса. Плёнки были выращены в ходе отжига в водороде в течение 10 минут при температуре 150 °С, перед этим стекло было подвергнуто ионному обмену в расплаве Ag_{0,05}Na_{0,95}NO₃ при температуре 325 °С в течение 20 минут.

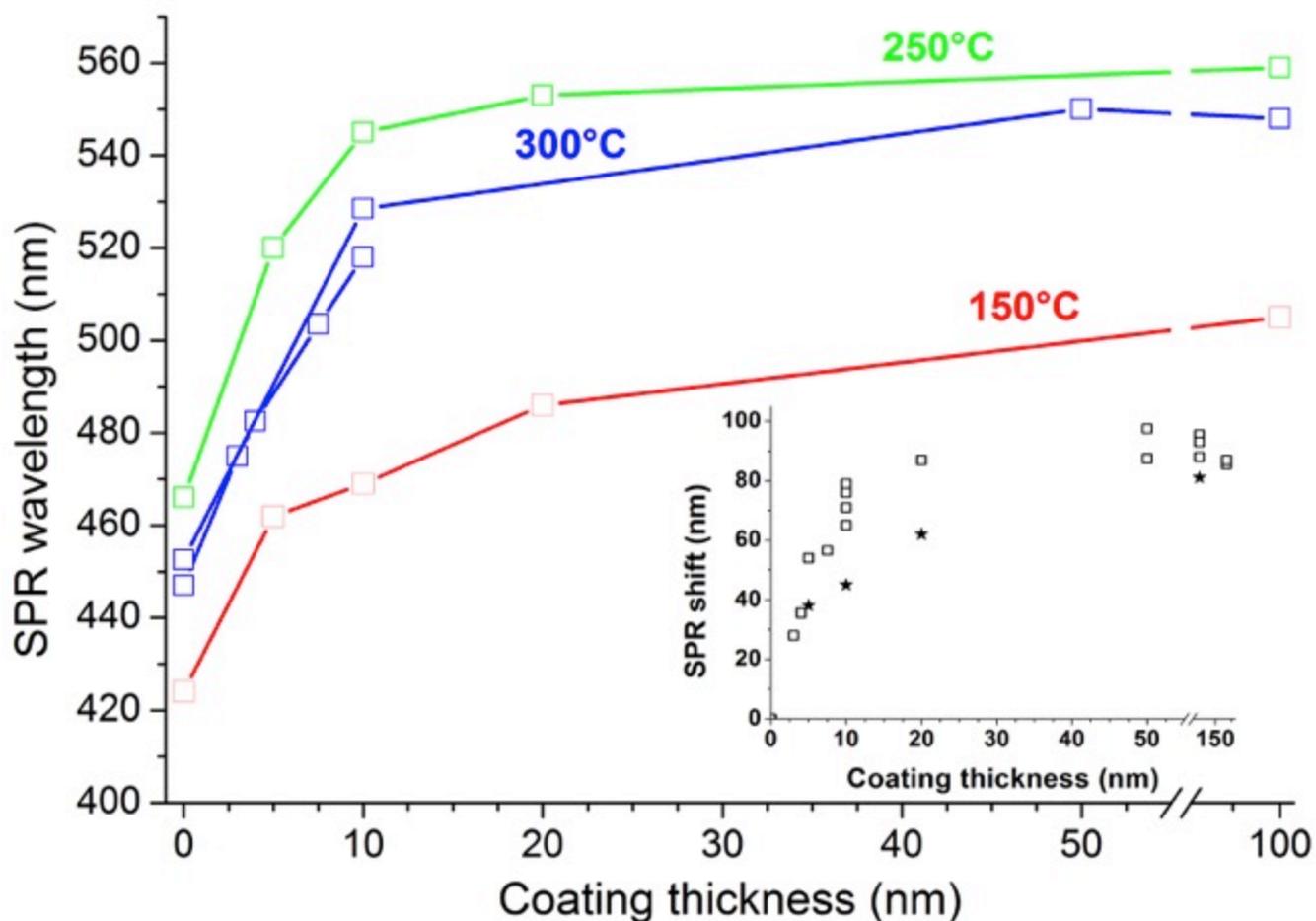


Рисунок 3.5. Зависимость положения поверхностного плазмонного резонанса от толщины покрытия TiO_2 [A9] для серебряных nanoостровковых плёнок, выращенных в ходе отжига в водороде в течение 10 минут при температуре 150°C, 250°C, и 300°C. Перед этим стекло было подвергнуто ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при 325 °C в течение 20 минут. Врезка: зависимость сдвига длины волны поверхностного плазмонного резонанса от толщины покрытия для всех образцов, звёздочками отмечены образцы, отожжённые при 150°C, с наименьшими серебряными nanoостровками.

Спектральный сдвиг поверхностного плазмонного резонанса насыщается, когда электрическое поле E , генерируемое nanoостровками под воздействием падающей электромагнитной волны, полностью локализуется внутри

покрывающего слоя и стеклянной подложке, как показано на рисунке 3.6 (врезка в). В случае более тонких слоёв TiO_2 электромагнитное поле поверхностного плазмона проникает сквозь покрытие, таким образом, оно частично локализовано в воздухе (рисунок 3.6, врезка б). Другими словами, эффективная диэлектрическая проницаемость окружения наностроек меньше для более тонких слоёв. Это приводит к меньшей диэлектрической нагрузке на поверхностный плазмон и соответствует ненасыщенному спектральному сдвигу, который стремится насытиться с увеличением толщины покрывающего слоя диоксида титана. Таким образом, насыщение сдвига длины волны поверхностного плазмонного резонанса показывает, что толщина покрытия превзошла глубину проникновения электромагнитного поля поверхностного плазмона в покрытие (рисунок 3.5, врезка в).

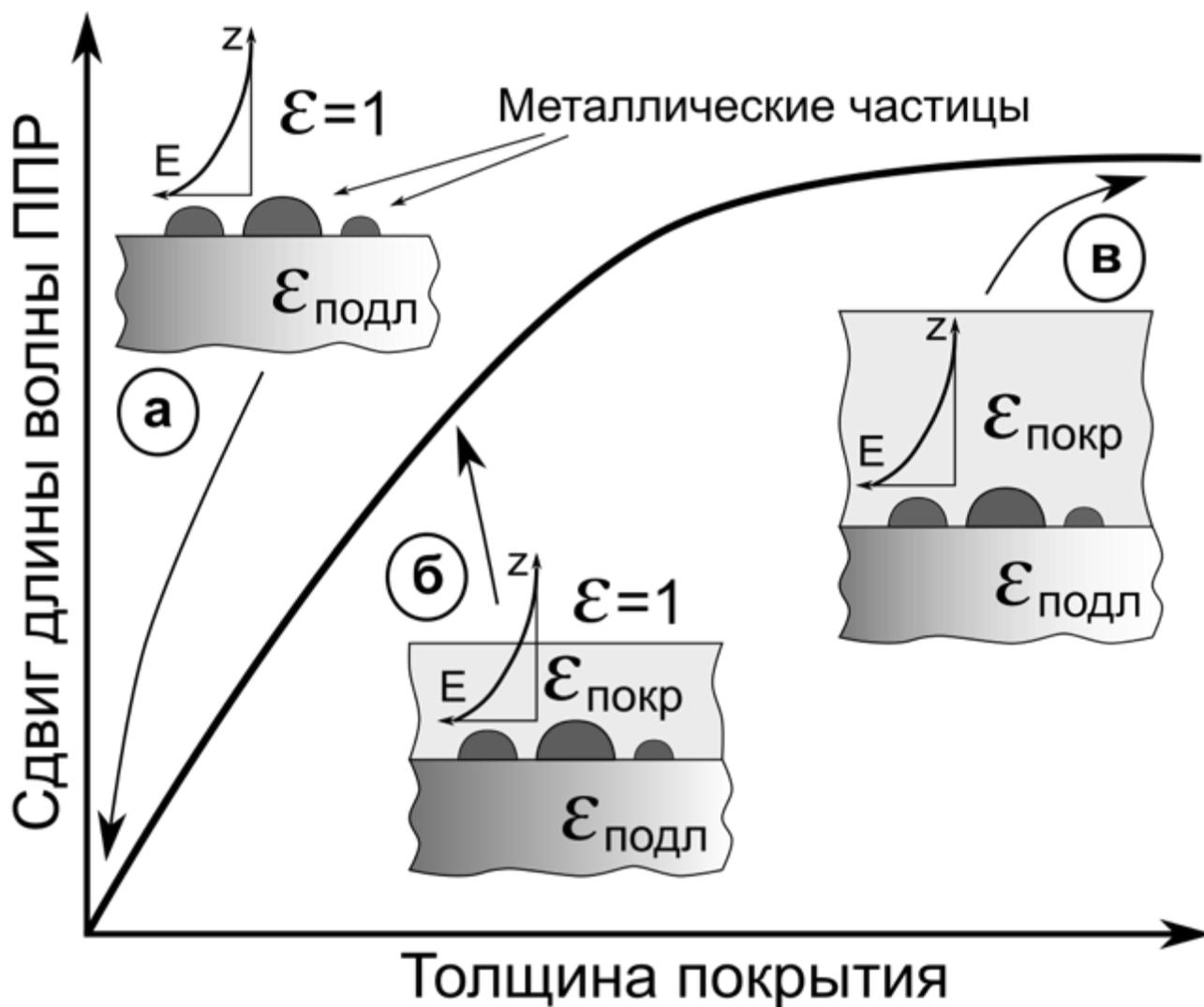


Рисунок 3.6. Схематическое изображение локализации латеральной компоненты электрического поля поверхностного плазмона в металлических островковых плёнках при различных толщинах диэлектрического покрытия [А9].

В соответствии с измеренными спектрами поглощения, спектральный сдвиг длины волны поверхностного плазмонного резонанса в nanoостровковой плёнке серебра, покрытой диоксидом титана, насыщается при толщинах покрытия от 40 до 50 нм. Можно предположить, что интенсивность электромагнитного поля поверхностного плазмона затухает в плёнке TiO_2 приблизительно на таком же

расстоянии. К сожалению, сравнивая зависимости спектрального сдвига резонансной длины волны на рисунке 3.5, сложно сделать какие-либо заключения о разнице в затухании поля поверхностного плазмона для nanoостровковых плёнок, полученных в различных режимах.

В [A1] было проведено моделирование усечённых металлических сфер на диэлектрической подложке, покрытых слоем диэлектрика конечной толщины. За основу был взят подход, предложенный в [104], где авторы представили полуаналитическое исследование поляризуемости усечённой металлической сферы на подложке. Этот подход был расширен для случая со слоем конечной толщины, помещённым между частицей и окружающей средой (Рисунок 3.7), был проведён анализ влияния этого слоя на резонансные свойства частицы.

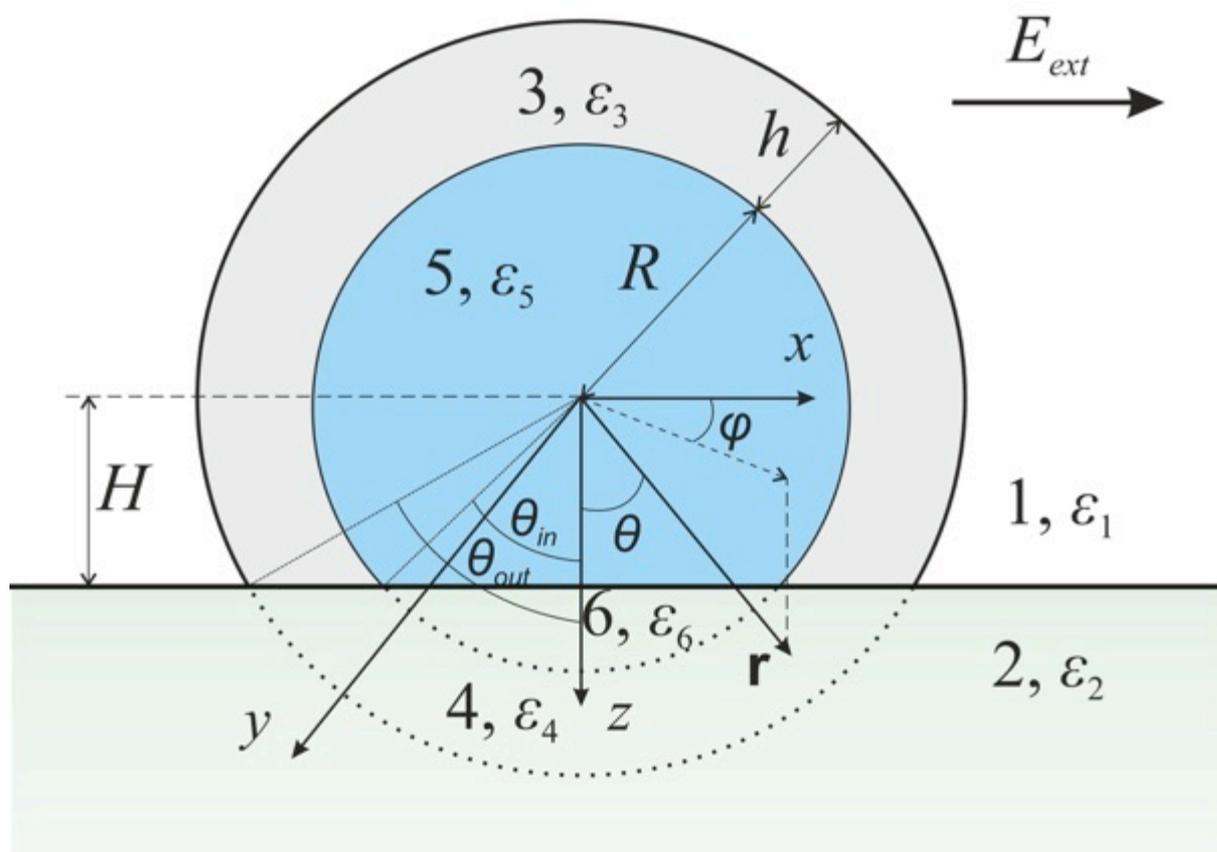


Рисунок 3.7. Схема усечённой сферы, покрытой диэлектриком [A1].

Для сравнения модели с экспериментальными данными были выращены золотые nanoостровковые плёнки и покрыты слоями диоксида титана различной толщины при помощи атомно-слоевого осаждения. На рисунке 3.8(а) представлены спектры поглощения образцов 5-нанометровой плёнки золота, осаждённой на кварцевую подложку и отожжённой при 500 °С в течение 120 минут, с нанесёнными слоями TiO_2 различной толщины. Длина волны поверхностного плазмонного резонанса в этих образцах сдвигается от 530 до 620 нм с увеличением толщины покрытия. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными расчётов (Рисунок 3.8(б)). Расчётные кривые были получены в дипольном приближении для усечённых золотых наносфер радиусом 7 нм с углом сечения 53 градуса (расстояние от центра частицы до подложки составляет 70% от радиуса сферы) используя данные дисперсии из [105] для золота. Индексы подложки и покрытия были взяты независимыми от длины волны, $n_{sub} = 1,48$ and $n_{coat} = 2,3$, соответственно, эти величины были получены при помощи эллипсометрии для длины волны 600 нм. Стоит отметить, что в дипольном приближении фактический размер частицы не влияет прямо на её плазмонные свойства, но в моделировании толщина покрытия нормировалась на радиус частицы. Таким образом, радиус здесь может рассматриваться как масштабный фактор толщины.

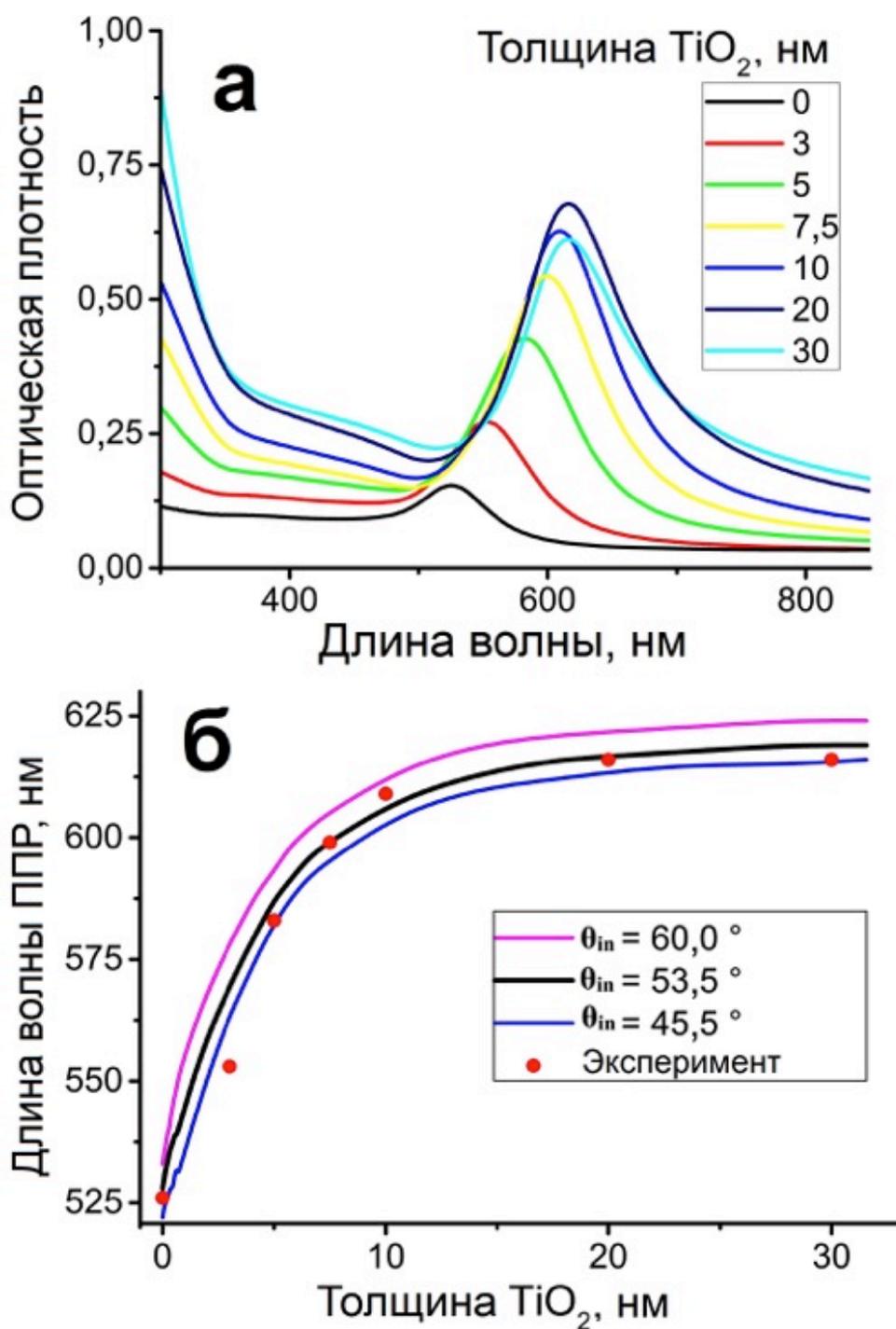


Рисунок 3.8. Спектры поглощения золотых наноструктурных плёнок, покрытых слоями TiO_2 различной толщины (а). Экспериментальная и расчётные зависимости длины волны поверхностного плазмонного резонанса от толщины покрытия. Расчётные кривые приведены для усечённых золотых наносфер с различными углами сечения θ_{in} (б) [A1].

Рисунок 3.8 демонстрирует насыщение зависимости резонансной длины волны от толщины покрытия, обсуждавшееся ранее для серебряных наностроек. В данном случае для золотых наностроек толщина покрытия, при которой происходит насыщение, составила порядка 30 нм.

3.1.3. Влияние лазерной модификации на спектральные характеристики наночастиц в объёме стекла

Для исследования влияния лазерной модификации на спектральные характеристики стеклометаллического композита при помощи микроспектрофотометра вначале были измерены спектры немодифицированных образцов в неполяризованном свете (Рисунок 3.9). Дихроизм в облучённых областях образцов был исследован путём измерения дифференциальной оптической плотности $\Delta D = \log_{10}(T_{\parallel}/T_{\perp})$, где T_{\parallel} и T_{\perp} - коэффициенты пропускания света, поляризованного, соответственно, параллельно (s-поляризация) и перпендикулярно (p-поляризация) поляризации модифицирующего лазерного пучка (Рисунок 3.9). На рисунке 3.10 приведены примеры изображений модифицированных областей в прошедшем и отражённом свете.

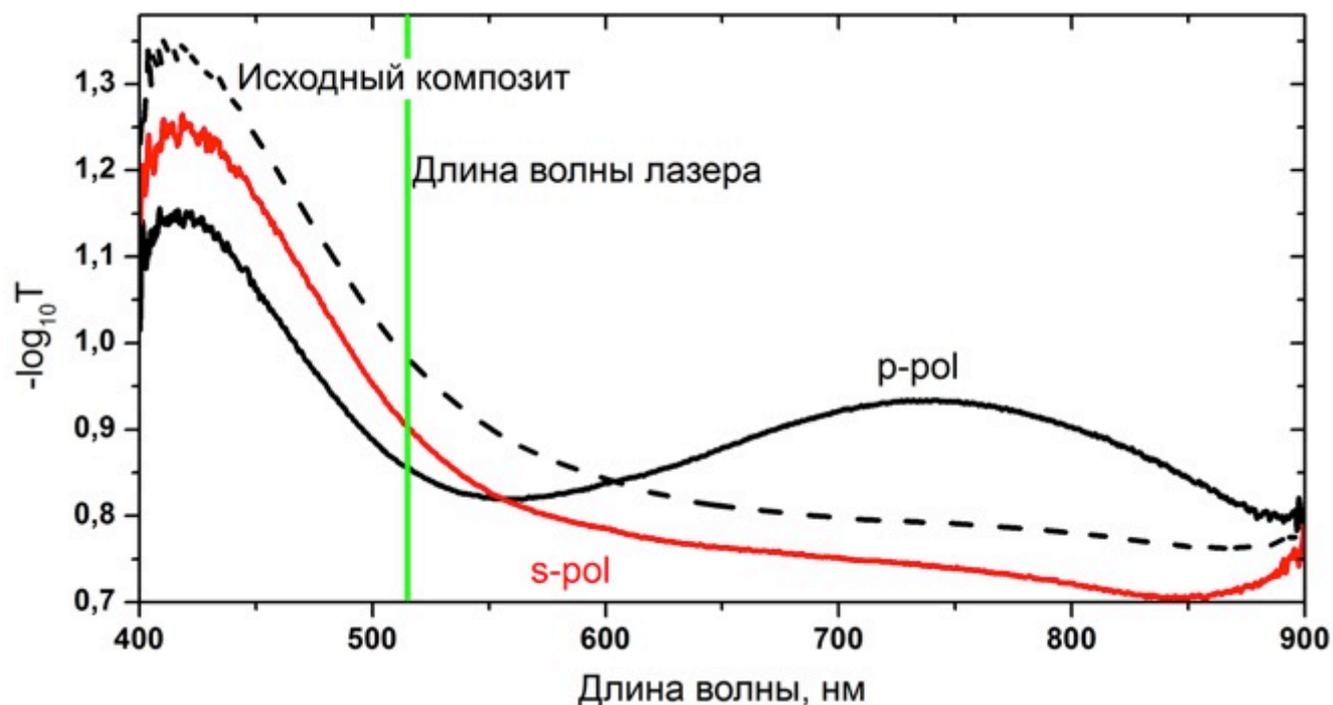


Рисунок 3.9. Спектры поглощения стеклометаллического композита до (пунктир) и после лазерной модификации с экспозицией $0,5 \text{ Дж/см}^2$ (сплошная линия) в *s*- (красный) и *p*- (чёрный) поляризованном свете. Зелёная линия обозначает длину волны модифицирующего лазера [A7].

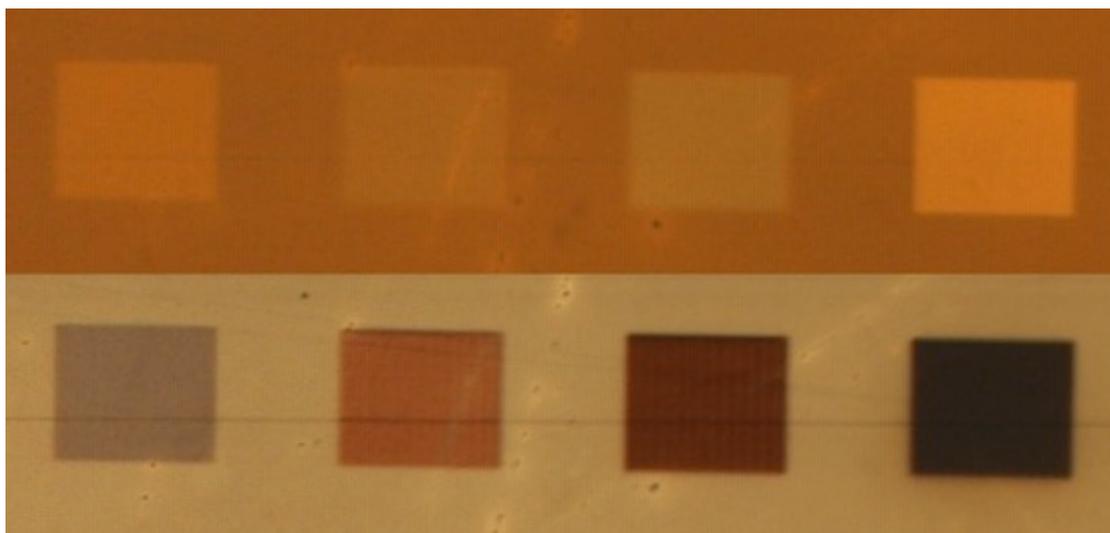


Рисунок 3.10. Изображения модифицированных лазером областей стеклометаллического нанокompозита в прошедшем (верхний ряд) и отражённом (нижний) свете. Экспозиция (слева направо) $0,25$, $0,375$, $0,5$ и $0,625 \text{ Дж/см}^2$.

На рисунке 3.11 показаны дифференциальная оптическая плотность $\Delta D = \log_{10}(T_{\parallel}/T_{\perp})$ модифицированного стеклометаллического композита для ортогонально поляризованных зондирующих пучков света. Можно заметить две полосы в областях 450 и 750 нм, которые доминируют в спектре линейного дихроизма обработанного образца стеклометаллического композита. Линейный дихроизм вызван расщеплением поверхностного плазмонного резонанса из-за изменения формы серебряных наночастиц в ходе облучения фемтосекундным лазером [60]. Другими словами, длина волны плазмонного резонанса в спектре пропускания различается для s- и p-поляризованных зондирующих пучков.

Из рисунка 3.11 видно, что линейный дихроизм модифицированного стеклометаллического композита зависит от экспозиции лазерным пучком немонотонным образом. В частности, плазмонный резонанс, соответствующий T_{\perp} (т.е. когда ΔD отрицательна), становится сильнее по мере увеличения экспозиции до $0,625 \text{ Дж/см}^2$, а затем ослабевает при больших экспозициях (Рисунок 3(b)). На рисунке 3.12 изображено спектральное положение минимума дифференциальной оптической плотности как функция от экспозиции. Поведение зависимости может быть объяснено накоплением тепла при больших интенсивностях облучения, которое препятствует полному затвердеванию серебряных сфероидов между фемтосекундными импульсами, а также частичным разрушением наночастиц [106].

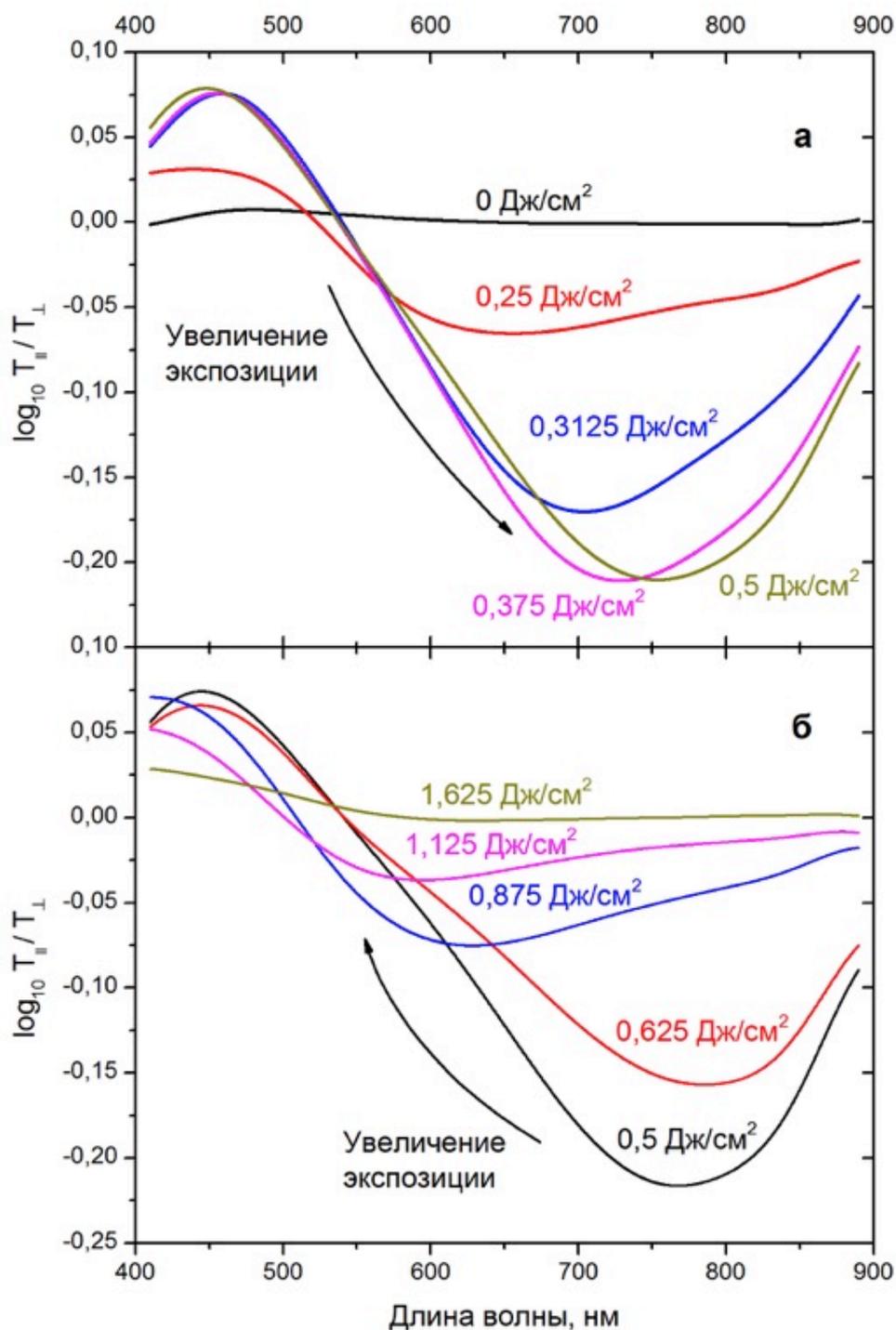


Рисунок 3.11. Дифференциальная оптическая плотность модифицированных лазером образцов стеклометаллического композита [А7]. (а) При низких мощностях: пик резонанса сдвигается в длинноволновую область, и его интенсивность растёт с ростом мощности модифицирующего лазера. (б) При высоких мощностях: пик резонанса движется обратно в коротковолновую область, и его интенсивность уменьшается с ростом мощности лазера.

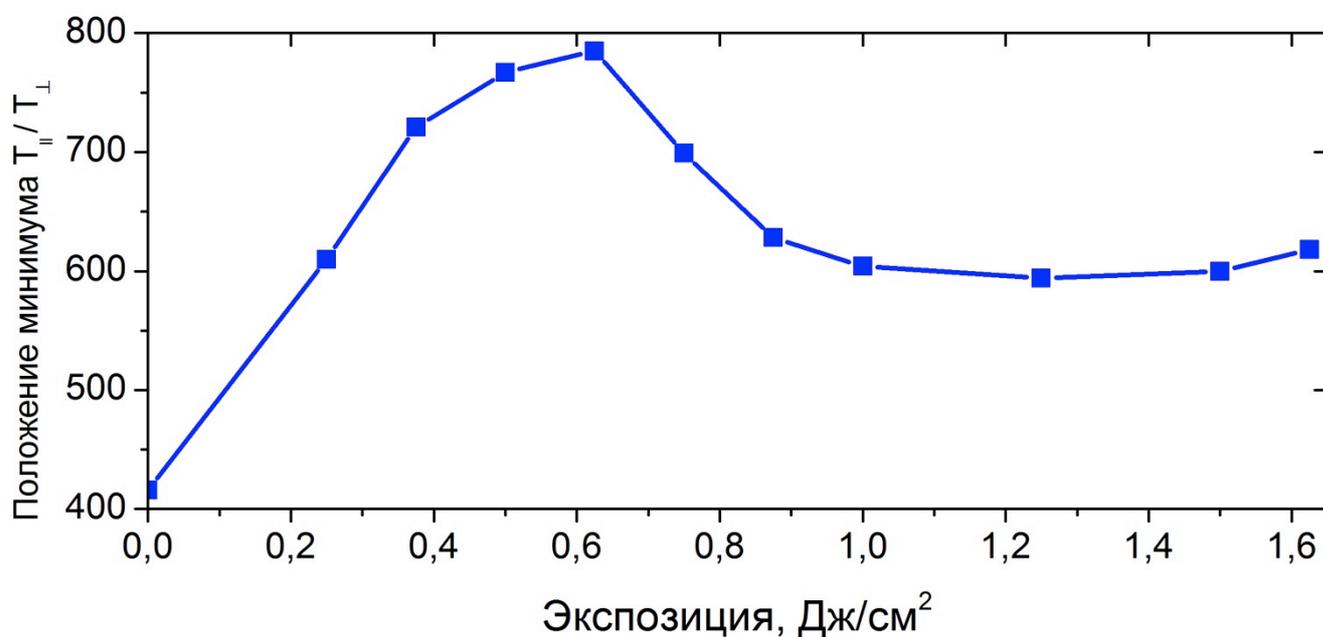


Рисунок 3.12. Зависимость положения минимума дифференциальной оптической плотности от экспозиции [А7]. Используются данные, представленные на рисунке 3.11.

Изменение формы серебряных наночастиц под действием лазерного излучения обуславливается усилением локального электрического поля в окрестности металлических включений в диэлектрической матрице. При высоких интенсивностях излучения локальное электрическое поле усиливает выброс электронов из металлической наночастицы в матрицу стекла, заряжая ее, и существенно увеличивает локальную температуру [74], приводя систему в неравновесное состояние. Это вызывает трансформацию сферических частиц в сфероиды с осью вращения вдоль азимута поляризации лазерного пучка, и, таким образом, приводит к оптическому дихроизму.

Среди происходящих с серебряными наночастицами в матрице стекла под действием интенсивного лазерного импульса процессами следует выделить два:

фотоионизацию частицы и сильный нагрев её и окружения [106]. Для объяснения нагрева необходимо вспомнить, что непосредственно после возбуждения поверхностный плазмон быстро (в течение нескольких сотен фемтосекунд [90, 107]) затухает до квазиравновесного состояния системы горячих электронов через электрон-электронные столкновения. После этого, горячие электроны остывают путём отдачи энергии решётке наночастицы через электрон-дырочные взаимодействия [90], таким образом нагревая частицу. Одновременно с нагревом, при экспозиции интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами происходит фотоионизация наночастиц. Суть в том, что поверхностный плазмонный резонанс увеличивает интенсивность электромагнитного поля лазерного импульса вблизи серебряной наночастицы на несколько порядков, при этом максимумы интенсивности располагаются вблизи полюсов (относительно поляризации лазера) наносфер [108]. Это может приводить к интенсивной направленной эмиссии электронов (уже нагретых к этому моменту) с поверхности частицы [109, 110], преимущественно параллельно поляризации лазерного пучка. Однако стоит иметь в виду и изотропную термальную эмиссию электронов, происходящую на масштабах времени термализации системы электрон-дырка. Предполагается, что анизотропия вызванного лазером направленного выброса электронов и, соответственно, связанного с зарядами частицы и этих электронов электрического поля, задаёт предпочтительное направление последующего изменения формы наночастицы. Свободные электроны в матрице приводят к формированию центров окраски вблизи серебряной наночастицы [111], которые, как и свободные электроны, сильно поглощают на длине волны плазмонного резонанса [58], что может приводить к резонансной связи плазмонных колебаний с матрицей [112]. После этого, ионизированная положительно заряженная серебряная частица становится нестабильной, и кулоновские силы вырывают катионы, которые формируют слой вокруг частицы, толщина которого

определяется диффузионной длиной ионов серебра, и поэтому зависит от локальной температуры. Все эти процессы являются динамическими, и либо прямо зависят от электрического поля, наведённого лазером, либо косвенно через нагрев. Таким образом, интенсивность лазерного импульса является определяющим параметром.

При использовании линейно поляризованного лазерного пучка при не очень высоких интенсивностях (приблизительно между 0,2 и 2 ТВт/см²) [57], происходит изменение формы серебряных наночастиц до вытянутых сфероидов следующим образом: 1) Электрическое поверхностного плазмона поле приводит к эмиссии электронов в области полюсов частицы, которые захватываются матрицей, формируя центры окраски; 2) Ионизированная частица испускает серебряные ионы во всех направлениях, которые встречаются с захваченными электронами преимущественно возле полюсов частицы; 3) Серебряные ионы рекомбинируют, образуя нейтральные атомы, которые в итоге диффундируют обратно к частице. Таким образом происходит перераспределение материала частицы от экватора к полюсам (относительно поляризации облучающего лазера), и, соответственно, её вытягивание.

Для анализа модификации стеклометаллического нанокомпозита можно рассмотреть оптические свойства однородной композитной среды, состоящей из одинаковых металлических сфероидов с проницаемостью ϵ_m , внедренных в матрицу с проницаемостью ϵ . Предполагается, что размеры сфероидов намного меньше длины волны света, и они все имеют одинаковую форму и ориентацию, заданные поляризацией модифицирующего лазерного пучка. Поскольку исследуется стеклометаллический нанокомпозит на основе серебра с концентрацией металла менее 15 объёмных %, используется модель Максвелла Гарнетта [113], тензор проницаемости композита описывается в терминах тензора поляризуемости сфероидов [59].

Тензор поляризуемости уединённого сфероида с радиусами a и c (ось вращения) может быть представлен в следующей форме: $\alpha_{ij} = v_0 \beta_{ij}$, где $v_0 = 4\pi c a^2 / 3$ – объём сфероида. Если ось z направлена вдоль оси вращения c сфероида, тензор β_{ij} диагонален, $\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{\perp}$, и $\beta_{zz} = \beta_{\parallel}$, и [59]

$$\beta_{\parallel, \perp} = \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon + N_{\parallel, \perp}(\epsilon_m - \epsilon)}. \quad (3.1)$$

Здесь $N_{\parallel, \perp}$ - факторы деполяризации сфероида [59],

$$N_{\parallel} = \frac{a^2 c}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + c^2)^{3/2} (s + a^2)},$$

И $N_{\perp} = (1 - N_{\parallel})/2$. Для сферы $N_{\perp} = N_{\parallel} = 1/3$, в то время как для вытянутых и сплюснутых сфероидов фактор деполяризации $\frac{1}{3} < N_{\parallel} < 1$ и $0 < N_{\parallel} < 1/3$, соответственно.

Диэлектрическая проницаемость серебра в видимом спектральном диапазоне хорошо описывается в рамках модели Друде [114]:

$$\epsilon_m = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (3.2)$$

где ϵ_{∞} - высокочастотная проницаемость, ω_p – плазменная частота, а γ – скорость рассеяния электронов [100]. Модель [59] позволяет рассчитывать длину волны поверхностных плазмонных резонансов для серебряных сфероидов для плазмонных колебаний вдоль осей a и c . Зависимость длин волн поверхностных плазмонных резонансов от отношения полуосей сфероидов показана на рисунке 3.13. Стоит отметить, что на рисунке 3.13 рассеяние электронов на поверхности сфероида не принимается во внимание, т.е. размер сфероида не учитывается.

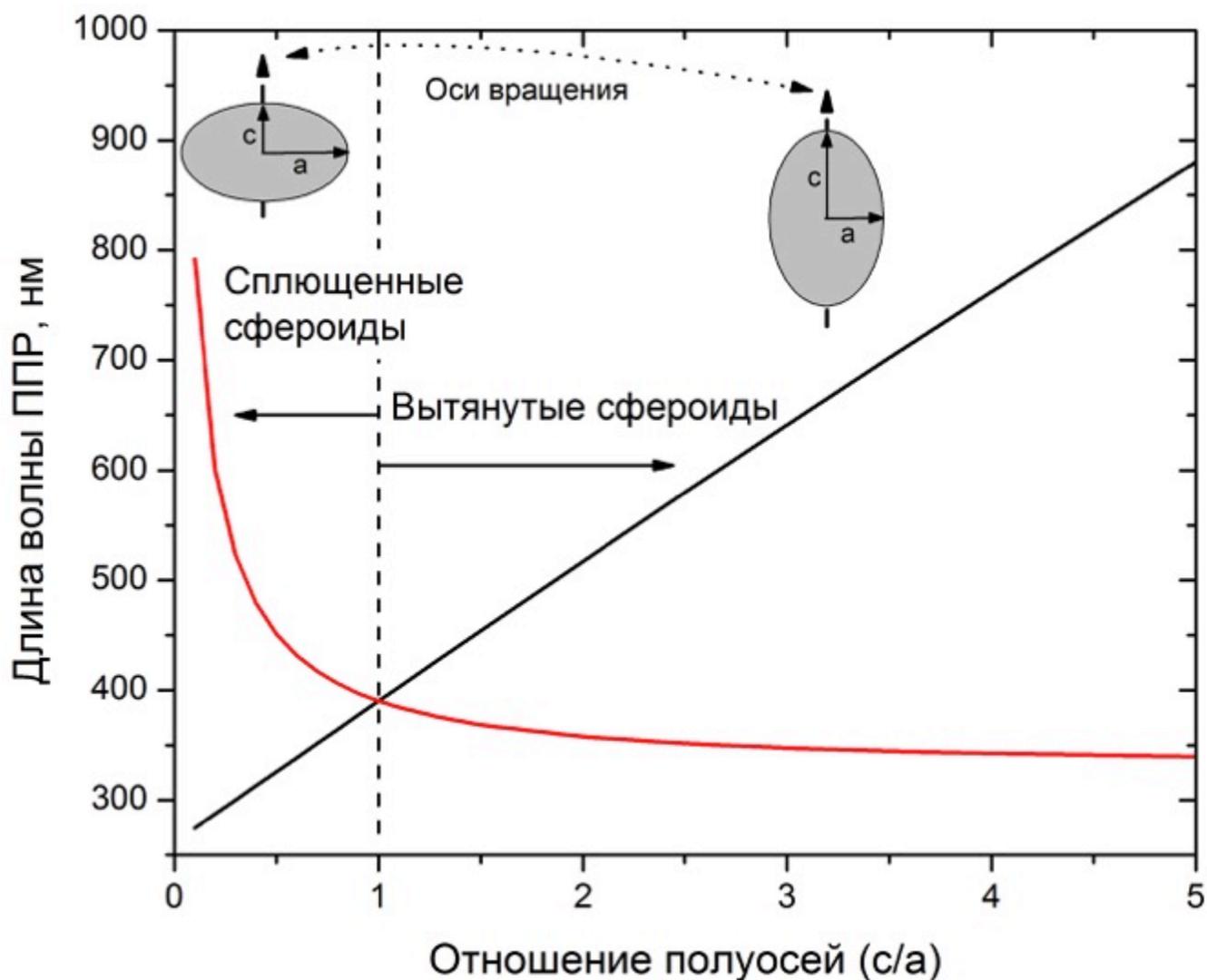


Рисунок 3.13. [A7] Длины волн поверхностного плазмонного резонанса, рассчитанные для вытянутых и сплюснутых сфероидов с различными отношениями полуосей в матрице стекла. Красная и чёрная сплошные линии показывают длины волн плазмонного резонанса, рассчитанные вдоль осей a и c , соответственно. При расчётах использовались следующие параметры: $\epsilon_{\infty} = 4$, $\lambda_p = 135$ нм, $\gamma/\omega_p = 0,1$ [100], $\epsilon = 2,72$.

Когда оси c сфероидов параллельны, композит обладает свойствами одноосного материала. Поэтому тензор диэлектрической проницаемости диагонален, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp}$ и $\epsilon_{zz} = \epsilon_{\parallel}$, где [115]

$$\epsilon_{\parallel,\perp} = \epsilon \left(1 + \frac{f\beta_{\parallel,\perp}}{1-fN_{\parallel,\perp}\beta_{\parallel,\perp}} \right), \quad (3.3)$$

а f – объёмная доля сфероидальных включений.

Удобно представить ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} в терминах количественной величины, показывающей сфероидальность наночастиц, входящих в композит, $\Delta N = N_{\parallel} - 1/3$:

$$\epsilon_{\parallel} = \epsilon \frac{3(1+\Delta N\beta_0)+(2-3\Delta N)f\beta_0}{3(1+\Delta N\beta_0)-(1+3\Delta N)f\beta_0}, \quad (3.4)$$

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon \frac{3(2-\Delta N\beta_0)+(2+3\Delta N)f\beta_0}{3(2-\Delta N\beta_0)-(2-3\Delta N)f\beta_0}. \quad (3.5)$$

Здесь

$$\beta_0 = \frac{3(\epsilon_m - \epsilon)}{\epsilon_m + 2\epsilon} \quad (3.6)$$

соответствует поляризуемости сферы с объёмом v_0 : $\alpha_0 = v_0\epsilon\beta_0$. Видно, что при $\Delta N = 0$, уравнения (3.4, 3.5) дают проницаемость изотропного композитного материала, состоящего из сферических наночастиц, $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp} = \epsilon(3 + 2f\beta_0)/(3 - f\beta_0)$. Когда $\Delta N \neq 0$, т.е. когда наночастицы являются сфероидальными, стеклометаллический композит анизотропен. Тем не менее, что существенно, оптическая анизотропия композита может контролироваться не только сфероидальностью частиц ΔN , но и их объёмной долей f . В частности, из уравнений (3.3, 3.4) $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \propto \Delta N(\epsilon_m - \epsilon)f(1 - f)$, т.е. в композите Максвелла Гарнетта ($f \ll 1$), анизотропия пропорциональна произведению ΔNf . Это означает, что изменение формы частиц и объёмной доли металла дают два независимых способа контроля оптического отклика стеклометаллического композита.

Анизотропия композита, возникающая из-за сфероидальной формы металлических включений, внедрённых в диэлектрическую матрицу, проявляется в линейном оптическом поглощении. А именно, в облучённом нанокompозите положения и ширина пиков поглощения, связанных с поверхностным плазмонным резонансом отличается для света, поляризованного вдоль осей a и c сфероида.

Длина волны поверхностного плазмонного резонанса сферической частицы может быть определена из условия обнуления действительной части знаменателя в уравнении (3.6), $Re\{\epsilon_m + 2\epsilon\} = 0$. В то же время, для композитов, состоящих из сфероидов, поверхностные плазмонные резонансы для света, поляризованного вдоль осей c и a , имеют другие частоты, которые могут быть найдены из следующих уравнений:

$$Re\left\{\epsilon_m + \epsilon \frac{2-3\Delta N + f(1+3\Delta N)}{(1+3\Delta N)(1-f)}\right\} = 0, \quad (3.7)$$

$$Re\left\{\epsilon_m + \epsilon \frac{4+3\Delta N + 2f(2-3\Delta N)}{(2-3\Delta N)(1-f)}\right\} = 0. \quad (3.8)$$

Получим аналитическую формулу для поверхностного плазмонного резонанса в композите, используя модель Друде. Из уравнений (3.7, 3.8), и принимая во внимание, что в видимом спектральном диапазоне $\omega_p \gg \gamma$, следующие выражения для длин волн поверхностных плазмонных резонансов для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси вращения металлических сфероидов, образующих композит:

$$\lambda_{\parallel}^{SPR} = \lambda_p \sqrt{\epsilon_{\infty} + \epsilon \frac{2-3\Delta N + f(1+3\Delta N)}{(1+3\Delta N)(1-f)}}, \quad (3.9)$$

$$\lambda_{\perp}^{SPR} = \lambda_p \sqrt{\epsilon_{\infty} + \epsilon \frac{4+3\Delta N + 2f(2-3\Delta N)}{(2-3\Delta N)(1-f)}}, \quad (3.10)$$

где $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ – плазменная длина волны. При $f \ll 1$, λ_{\perp}^{SPR} и $\lambda_{\parallel}^{SPR}$ зависят от соотношения полуосей сфероидов так же, как резонансные длины волн уединённого сфероида (см. рисунок 3.13).

Используя уравнения (3.9, 3.10), можно показать, что при $\omega_p, \omega \gg \gamma$, форма пика поверхностного плазмонного резонанса описывается функцией Лоренца,

$$\text{Im}\{\epsilon_{\perp,\parallel}(\lambda)\} \propto \left[(\lambda - \lambda_{\perp,\parallel}^{SPR})^2 + (\Delta\lambda_{\perp,\parallel}^{SPR})^2 \right]^{-1}, \quad (3.11)$$

где ширина полосы определяется скоростью рассеяния электронов,

$$\Delta\lambda_{\perp,\parallel}^{SPR} \approx \frac{\gamma}{2\omega_p} \lambda_{\perp,\parallel}^{SPR}. \quad (3.12)$$

Важно отметить, что скорость рассеяния γ в наночастице может быть заметно выше, чем в объёмном металле. В частности, для сферической серебряной наночастицы с радиусом r , скорость рассеяния $\gamma = 1/\tau + AV_F/r$, где $\tau \cong 30$ фс и $V_F = 1,4 \times 10^8$ см/с – время свободного пробега электрона и скорости Ферми в объёмном серебре, соответственно, а A – параметр порядка единицы [100]. Поскольку в обсуждаемых экспериментах стеклометаллический композит включает серебряные наночастицы с радиусами не более 10 нм [114], можно предположить, что в данных условиях эксперимента частота столкновений свободных электронов с поверхностью частицы превосходит $1/\tau$, т.е. их рассеяние на поверхности больше рассеяния в объеме.

Из уравнений (3.9, 3.10) видно, что поверхностный плазмонный резонанс может сдвигаться при изменении объёмной доли металла. В частности, для вытянутых сфероидов ($0 < \Delta N < 2/3$), $\lambda_{\parallel}^{SPR}$ изменяется в области $\lambda_{\parallel}^{SPR} > \lambda_o^{SPR}$, в то время как λ_{\perp}^{SPR} изменяется в области $\lambda_{\perp}^{SPR} < \lambda_o^{SPR}$. Здесь

$$\lambda_o^{SPR} = \lambda_p \sqrt{\epsilon_{\infty} + \epsilon \frac{2+f}{1-f}}$$

- длина волны поверхностного плазмонного резонанса для нанокompозита, состоящего из сферических наночастиц.

Стоит отметить, что модификация формы частицы влияет также и на скорость рассеяния электронов γ в уравнении (3.8). В частности, в сфероидах частота столкновений, которая является функцией радиуса в случае сферических металлических наночастиц [100], зависит от того, движется электрон вдоль оси c или a [116]. Если предположить, что объём частицы $v_0 = 4\pi r^3/3$ не изменяется в ходе трансформации из сферы в сфероид, скорости рассеяния электронов, осциллирующих вдоль осей c и a могут быть выражены как $\gamma_{\parallel} = \gamma(a/c)^{2/3}$ и $\gamma_{\perp} = \gamma(c/a)^{1/3}$, соответственно.

Уравнения (3.4, 3.5) позволяют построить модель спектра пропускания поляризованного света для структуры, состоящей из слоя с модифицированным стеклометаллическим нанокompозитом, подложки из чистого стекла, и слоя немодифицированного композита со сферическими наночастицами. Последний должен быть принят во внимание, поскольку ионнообменная методика приводит к формированию наночастиц под обеими сторонами стеклянной пластинки, в то время как точная фокусировка лазерного пучка с помощью короткофокусного объектива оставляет заднюю поверхность образца немодифицированной.

С целью определения параметров нанокompозита была проведена аппроксимация измеренного спектра линейного пропускания немодифицированного стеклометаллического композита. Для этого были использованы обычные для серебра параметры модели Друде, $\epsilon_{\infty} = 4$, $\lambda_p = 135$ нм, $\gamma/\omega_p = 0,09$ [100], показатели преломления для чистого и обогащённого серебром стекла полагались равными 1,5 и 1,65. Эта разница в индексах вызвана как ионным обменом, так и дополнительным увеличением концентрации ионов серебра в приповерхностной области стекла в ходе водородного отжига [98, 117].

Потери на рассеяние света в приповерхностном слое учитывались феноменологически путём ввода коэффициента $\alpha_s = 0,016 \text{ нм}^{-1}$. На рисунке 3.14(a) можно заметить, что достигнуто хорошее совпадение расчётного (сплошная линия) и экспериментальных (серая полоса) спектров при $f = 0,06$ и толщине обогащённого серебром слоя $L = 100 \text{ нм.}$, соответствующей данным [117].

Полученные параметры исходного композита позволили воспроизвести спектры, измеренные после фемтосекундной модификации. Предполагалось, что лазерная обработка привела к трансформации сферических металлических наночастиц в сфероиды только под передней поверхностью образца. Помимо этого, необходимо отметить, что в эксперименте расстояние между прочерчиваемыми лазером линиями было 2 мкм при диаметре пучка в фокусе 1,6 мкм. В соответствии с более низкой интенсивностью по краям пучка и периодичностью линий, значительная доля обрабатываемой области оставалась немодифицированной. Несмотря на то, что только модифицированные области обладают линейным дихроизмом, и они, и немодифицированные области дают вклад в пропускание: $I_t/I_i = \xi T_M + (1 - \xi)T_N$. Здесь T_M и T_N – коэффициенты пропускания модифицированных и немодифицированных областей, в то время как ξ описывает относительную долю модифицированной области. Исходя из рисунка 3.14(b), где представлены экспериментальные и расчётные спектры дифференциальной оптической плотности $\Delta D = \log_{10}(T_{\parallel}/T_{\perp})$, можно заключить, что при данных экспериментальных условиях модифицируются не менее 30% наночастиц под передней поверхностью стекла. Также было выполнено моделирование спектра дифференциальной оптической плотности, как функции от отношения полуосей сфероидов. Построенная модель спектра представлена в координатах c/a и резонансной длины волны (Рисунок 3.15).

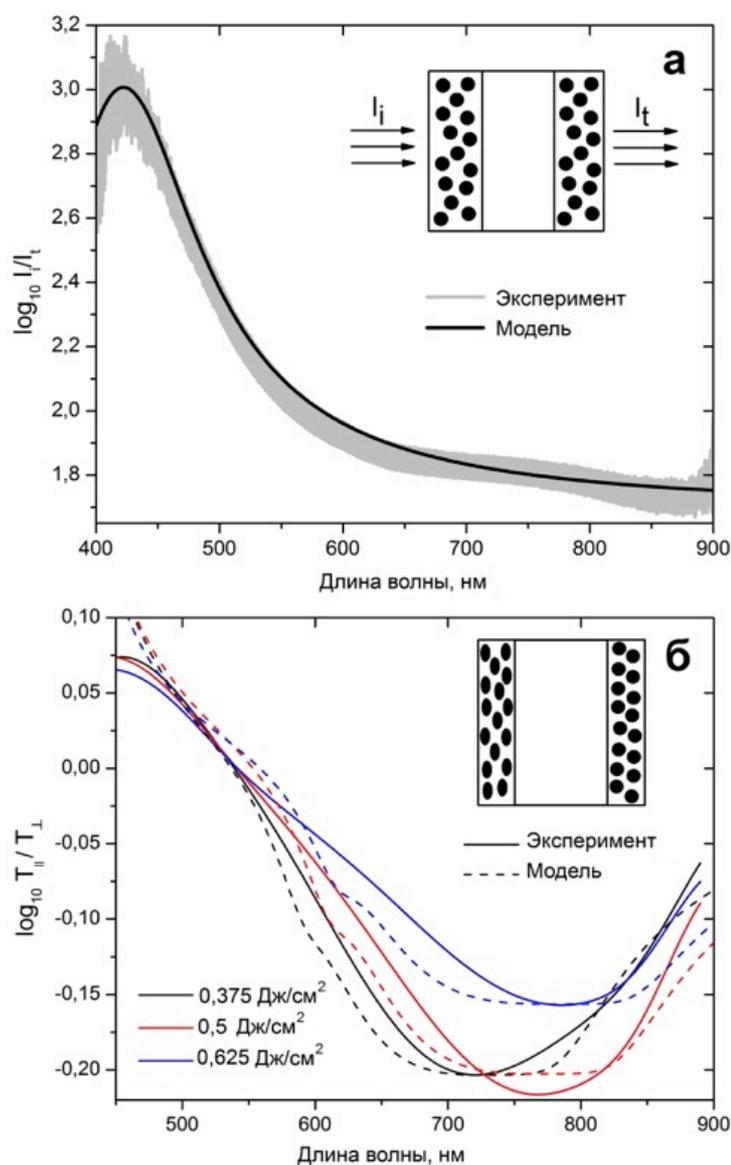


Рисунок 3.14. [A7] (а) Поглощение немодифицированного стеклометаллического нанокompозита, рассчитанное с использованием подхода Максвелла Гарнетта (сплошная чёрная линия), и полученное в экспериментах (широкая серая полоса). (б) Сплошные линии соответствуют дифференциальной оптической плотности стеклометаллического нанокompозита после лазерного облучения с экспозициями $0,375 \text{ Дж/см}^2$ (чёрная), $0,5 \text{ Дж/см}^2$ (красная), и $0,625 \text{ Дж/см}^2$ (синяя). Пунктирные линии соответствуют дифференциальной оптической плотности стеклометаллического нанокompозита, рассчитанной при помощи подхода Максвелла Гарнетта со следующими параметрами: $c/a = 3,32$, $\xi = 0,37$ (чёрная); $c/a = 3,61$, $\xi = 0,38$ (красная), and $c/a = 3,74$, $\xi = 0,31$ (синяя). Врезка показывает расположение наночастиц в модифицированном образце. В вычислениях использовались следующие параметры: $\epsilon_\infty = 4$, $\lambda_p = 135 \text{ нм}$, $\gamma/\omega_p = 0,09$, $L = 100 \text{ нм}$, $f = 0,06$, $\alpha_s = 0,016 \text{ нм}^{-1}$, показатели преломления исходного и ионно-обменного стекла были взяты 1,5 и 1,65, соответственно.

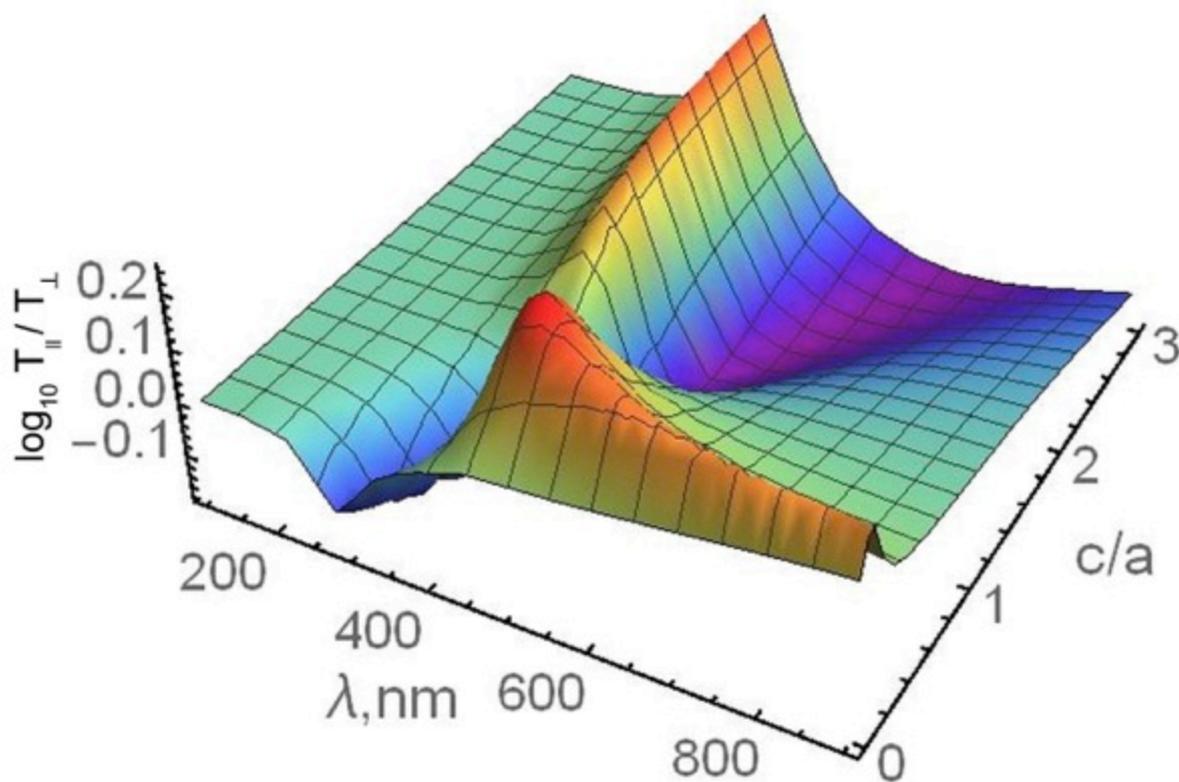


Рисунок 3.15. [A7] Зависимость расчётного спектр дифференциальной оптической плотности от отношения полуосей и резонансной длины волны для $\xi = 0,31$. В вычислениях использовались следующие параметры: $\epsilon_\infty = 4$, $\lambda_p = 135$ нм, $\gamma/\omega_p = 0,09$, $L = 100$ нм, $f = 0,06$, $\alpha_s = 0,016$ нм⁻¹, показатели преломления исходного и ионно-обменного стекла были взяты 1,5 и 1,65, соответственно.

Аппроксимация экспериментальных спектров, показанная на рисунке 3.14(б), позволила выразить отношения полуосей трансформированных частиц как функцию экспозиции модифицирующим лазерным пучком (Рисунок 3.16). Сравнивая рисунок 3.12 и рисунок 3.16 можно прийти к выводу, что λ_{\perp}^{SPR} является практически линейной функцией отношения полуосей аналогично случаю

уединённых сфероидов на рисунке 3.13. В данных экспериментальных условиях, линейное приближение имеет следующий вид: $\lambda_{\text{SPR}}[\text{нм}] \approx 145 (c/a) + 275$ нм. Это хорошо согласуется с оценками для уединённых сфероидов [118].

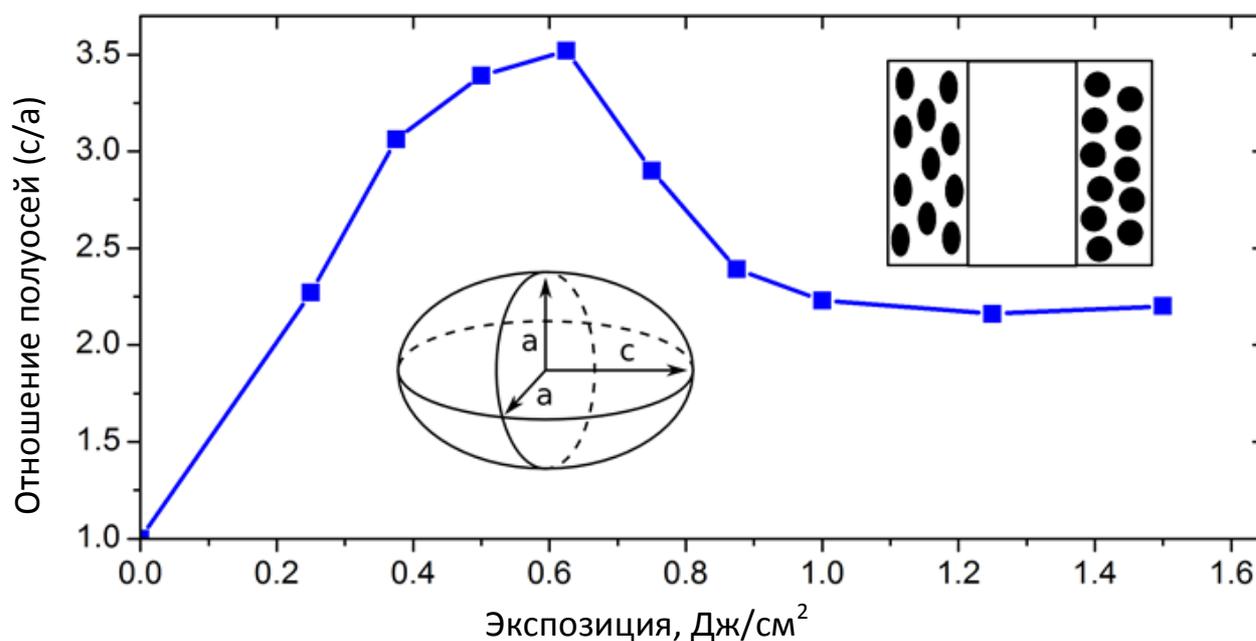


Рисунок 3.16. [A7] Отношение полуосей, c/a , вытянутых серебряных сфероидов как функция экспозиции модифицирующего лазерного излучения. Зависимость между максимумами дифференциальной оптической плотности и отношением полуосей сфероидов была получена из обработки спектров пропускания, частично показанных на рисунке 3 и 6(б). Врезки схематически показывают форму наночастиц и их расположение в модифицированном образце.

Из рисунке 3.16 можно заметить, что в данных экспериментальных условиях максимальное отношение полуосей $c/a \approx 3,5$ было достигнуто при экспозиции $0,625$ Дж/см². Тем не менее, стоит отметить, что дальнейшее увеличение экспозиции приводит к уменьшению отношения полуосей до $\sim 2,6$. Это явление может быть объяснено, если вспомнить, что удлинение наночастиц в фокальной

области модифицирующего лазерного пучка сопровождается их быстрым нагревом из-за относительно медленного (0,5 мм/с) движения образца, и относительно высокой (20 кГц) частоты следования импульсов. Поскольку каждый импульс увеличивает температуру наночастицы на $\Delta T \simeq v_0 I / \lambda \kappa_g$, где I интенсивность лазерного импульса, $\kappa_g \approx 1$ Вт/мК – теплопроводность стекла, v_0 – объём наночастицы [119], даже при умеренных интенсивностях происходит плавление наночастицы и размягчение окружающего стекла [45]. Эти температурные эффекты оказывают влияние на определяющий форму наночастицы баланс силы кулоновского взаимодействия и поверхностного натяжения. Можно предположить, что в обсуждаемых экспериментальных условиях удлинение наночастиц, обусловленное силой кулоновского взаимодействия, при плотностях потока энергии выше 0.625 Дж/см² приводит к их дроблению на частицы с меньшим удлинением, которые и дают вклад в уменьшение эффективного отношения полуосей сфероидов при плотностях потока энергии от 0.625 до 1 Дж/см². Дальнейшее увеличение плотности потока энергии приводит к разрушению наночастиц сильным локальным электрическим полем [74, 120] аналогично тому, как они разрушаются сильным постоянным электрическим полем [121].

3.2. Комбинационное рассеяние, усиленное островковыми пленками

Исследования гигантского комбинационного рассеяния родамина 6G, осаждённого на серебряные nanoостровковые плёнки, а также на такие плёнки с покрытием, показали, что после добавления при помощи атомно-слоевого осаждения 3-нм промежуточного между nanoостровковой пленкой и родамином слоя TiO₂ измеряемый уровень комбинационного рассеяния упал приблизительно

на полтора порядка (образцы были отожжены в водороде при температуре 150°C, 250°C, и 300°C), как показано на рисунке 3.17. Влияние толщины промежуточного слоя на интенсивность гигантского комбинационного рассеяния показано на рисунке 3.18.

Для исследования влияния толщины промежуточного слоя на гигантское комбинационное рассеяния, были проведены аналогичные измерения на более плотной островковой плёнке (образец был отожжён при температуре 300°C). Результаты этих измерений показаны на рисунке 3.19. Сравнивая рисунки 3.18 и 3.19, можно заметить, что влияние толщины промежуточного слоя слабее в случае более плотной островковой плёнки, то есть, интенсивность гигантского комбинационного рассеяния уменьшается медленнее.

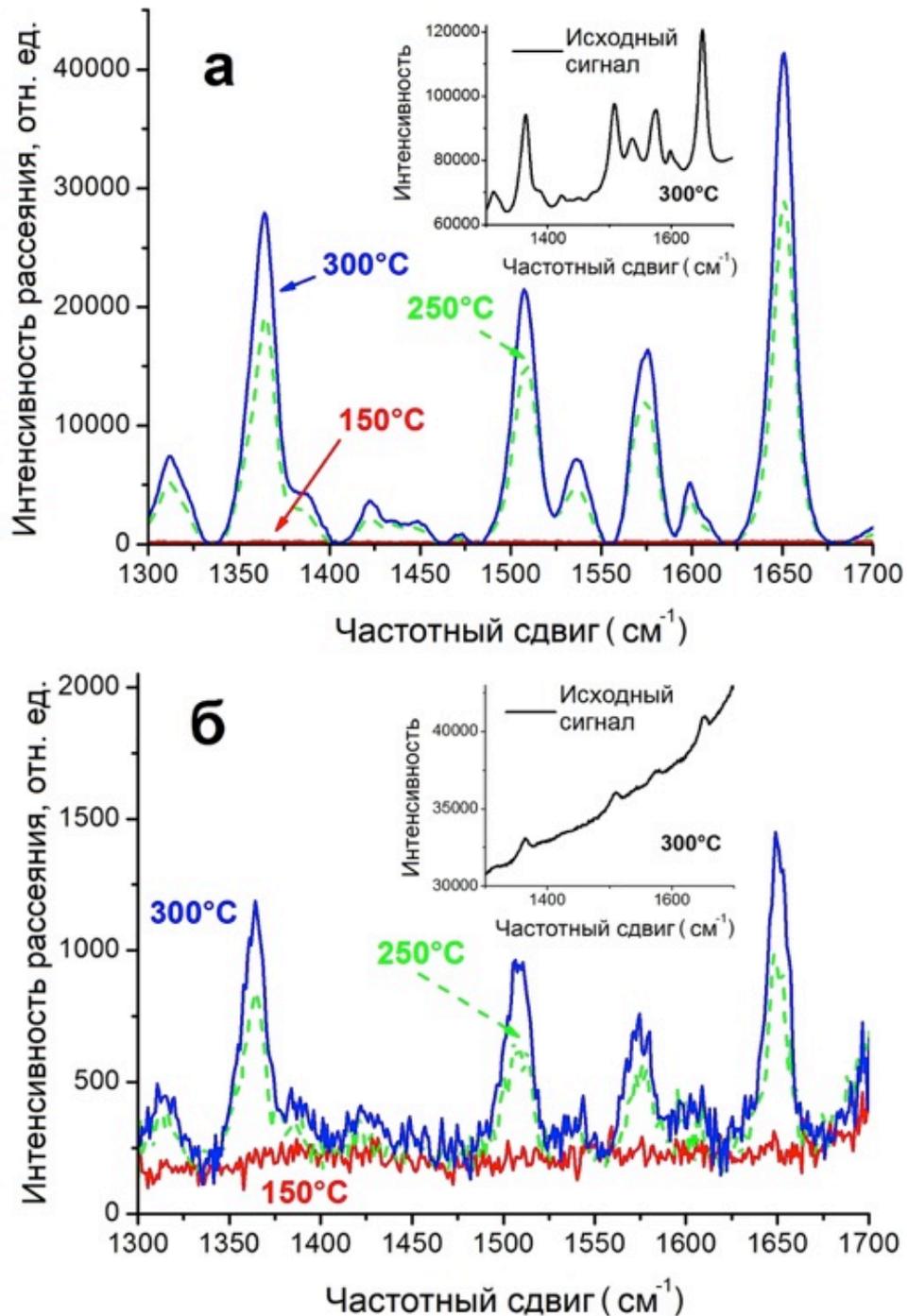


Рисунок 3.17. [A9] Спектры гигантского комбинационного рассеяния родамина 6G. Родамин наносился на островковые плёнки без покрытия (а), и покрытые 3 нм TiO₂ (б). Плёнки были выращены в ходе отжига ионообменных стёкол при температуре 150°C, 250°C, и 300°C, перед этим стекла были подвергнуты ионному обмену в расплаве Ag_{0,05}Na_{0,95}NO₃ при температуре 325 °C в течение 20 минут. Мощность лазера 50 мкВт, диаметр пучка 5 мкм, время накопления сигнала 10 с. Врезки: необработанный сигнал с фоновой флюоресценцией.

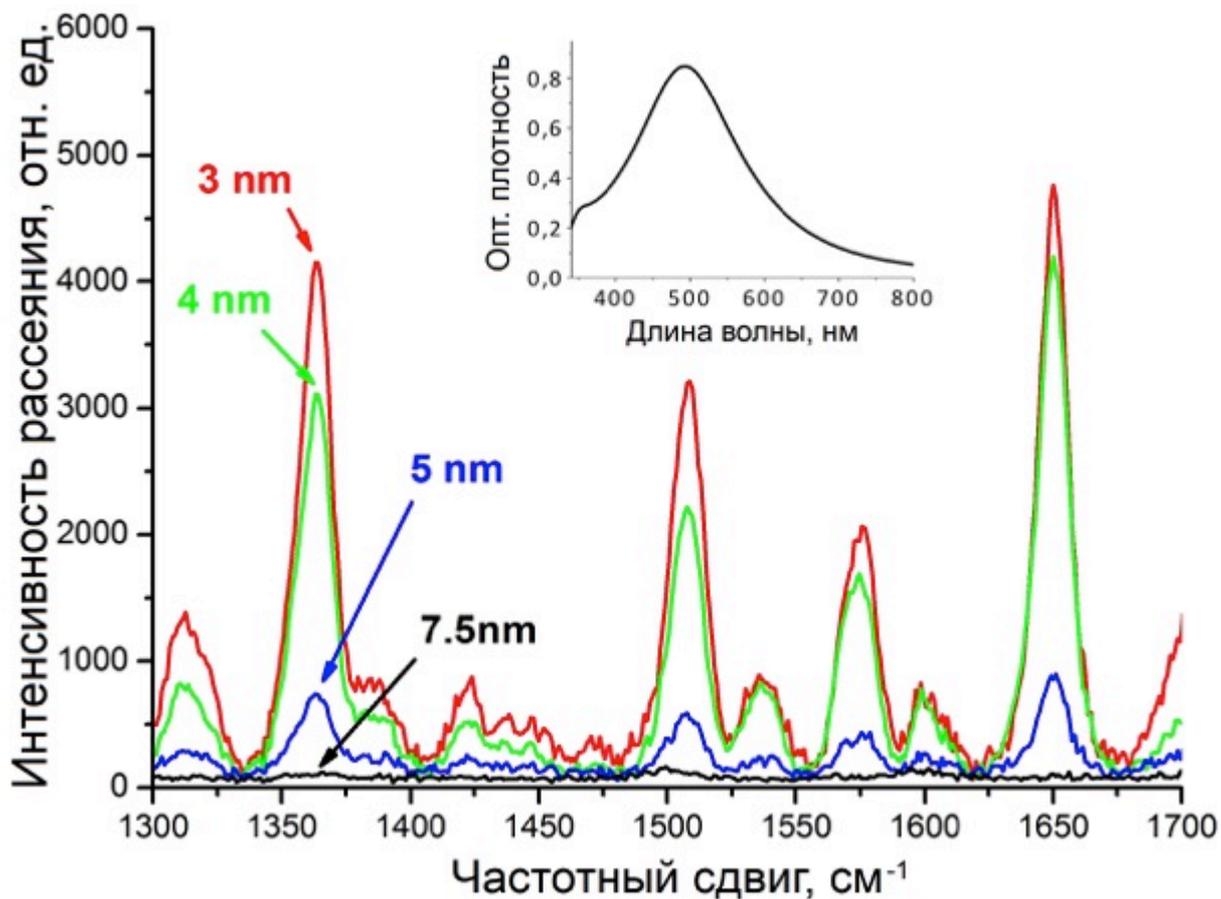


Рисунок 3.18. [A9] Спектры гигантского комбинационного рассеяния родамина 6G, измеренные при помощи покрытых различными толщинами TiO₂ образцов серебряных наноструктурных плёнок, выращенных при отжиге ионообменных стёкол в водороде при температуре 250°C в течение 10 минут. Ионный обмен производился в расплаве Ag_{0,05}Na_{0,95}NO₃ при температуре 325 °C в течение 20 минут. Мощность измерения 50 мкВт, время накопления сигнала 20 секунд, приблизительный размер пучка 5 мкм. Врезка: спектр поглощения серебряной наноструктурной плёнки без покрытия.

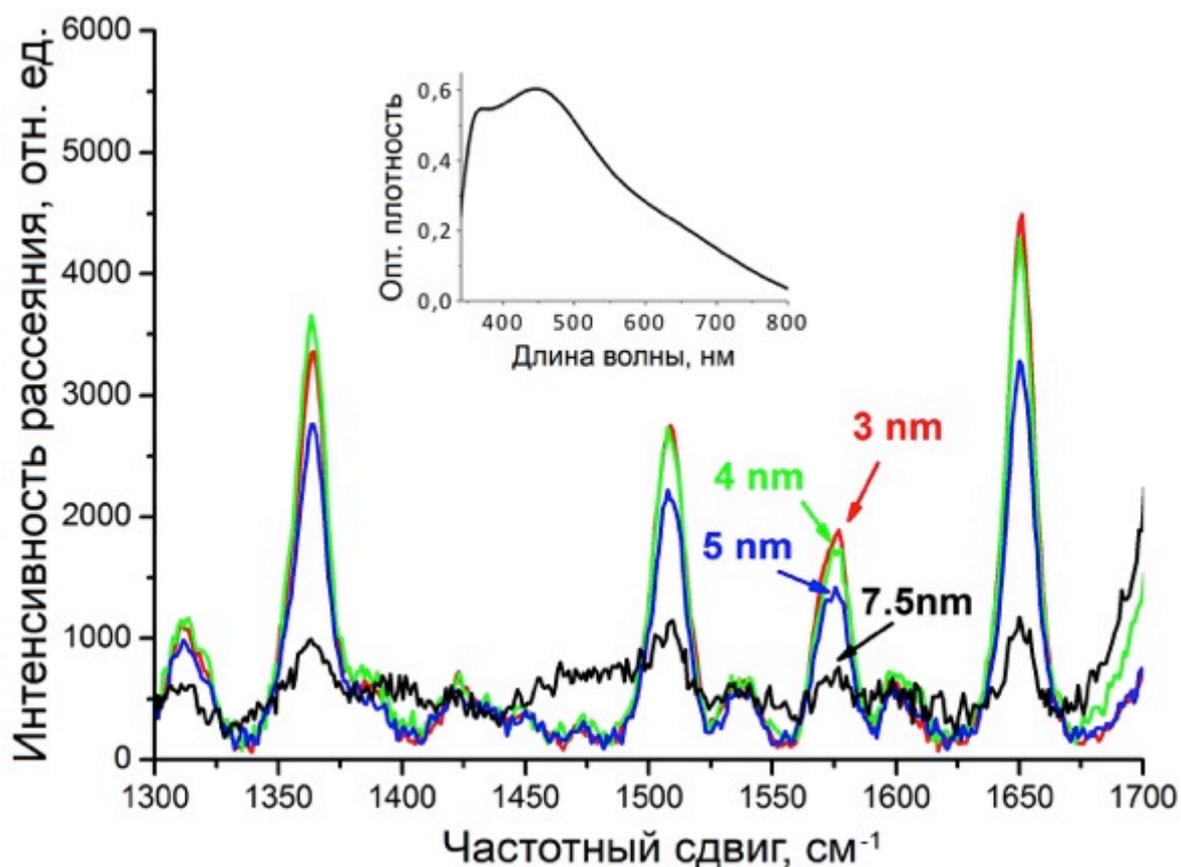


Рисунок 3.19. [A9] Спектры гигантского комбинационного рассеяния родамина 6G, измеренные при помощи покрытых различными толщинами TiO_2 образцов серебряных наноструктурных плёнок, выращенных при отжиге ионообменных стёкол в водороде при температуре 300°C в течение 10 минут. Ионный обмен производился в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при температуре 325°C в течение 20 минут. Мощность измерения 50 мкВт, время накопления сигнала 20 секунд, приблизительный размер пучка 5 мкм. Врезка: спектр поглощения серебряной наноструктурной плёнки без покрытия.

Как было показано в разделе 3.1.2, спектральный сдвиг длины волны поверхностного плазмонного резонанса покрытием TiO_2 насыщается при толщинах покрытия около 40-50 нм. Можно предположить, что интенсивность электрического поля поверхностного плазмона полностью спадает в слое окиси

титана такой толщины. Измеренное комбинационное рассеяние I_{Raman} по мере увеличения толщины покрытия должно затухать гораздо быстрее спада интенсивности электрического поля. В случае стеклянной поверхности, покрытой серебряными наносферами, $I_{\text{Raman}} \sim \left(\frac{r}{r+d}\right)^{12}$ [122] для отдельных молекул, и $I_{\text{Raman}} \sim \left(\frac{r}{r+d}\right)^{10}$ [123] для монослоя аналита, где r – радиус серебряной наносферы, а d – расстояние между наносферой и аналитом. В частности, на рисунке 3.17, где показано уменьшение уровня сигнала по отношению к непокрытой nanoостровковой плёнке, можно наблюдать очень быстрый спад интенсивности комбинационного рассеяния. Этот спад объясняется влиянием толщины промежуточного слоя и отсутствием химического вклада в этом случае (если таковой вообще присутствовал без покрытия). В то же время, покрытие защищает nanoостровковую плёнку, обеспечивая её стабильность в течение большего времени.

Увеличение плотности nanoостровковой плёнки, то есть размера и поверхностной концентрации островков, должно приводить к усилению гигантского комбинационного рассеяния (Рисунок 3.17). Это объясняется (а) увеличением сечения взаимодействия nanoостровков-аналит из-за геометрического фактора, т.е. из-за увеличения эффективной площади nanoостровковой плёнки, и (б) поверхностной концентрацией «горячих точек», которые предположительно являются главным источником экстремально сильного комбинационного рассеяния [124, 125]. Это хорошо заметно на рисунке ба, где более плотная nanoостровковая плёнка демонстрирует большую I_{Raman} . В то же время, увеличение размера nanoостровков, на которое указывает сдвиг поверхностного плазмонного резонанса в длинноволновую область (Рисунок 3.4), и их коагуляция определённым образом влияют на замедление пространственного затухания

электрического поля поверхностного плазмона с толщиной промежуточного слоя. Это наглядно иллюстрируется на рисунках 3.18 и 3.19, где можно заметить, что уменьшение интенсивности гигантского комбинационного рассеяния меньше для более плотной плёнки. Это явление может быть в общих чертах объяснено увеличением эффективного размера наностроек d , но его детальное описание требует, как минимум, учёта неоднородностей, связанных с перераспределением локальных полей поверхностных плазмонов в частично агрегированной наностроекковой плёнке [126], что выходит за рамки настоящего исследования.

Следует отметить, что толстые плёнки TiO_2 , соответствующие полному затуханию локального электрического поля в покрытии, исключают возможность связанных с гигантским комбинационным рассеянием применений наностроекковой плёнки с покрытиями такой и большей толщины. Тем не менее, они могут быть эффективно использованы для применений, не требующих использования электрического поля вне покрытия. Примеры таких применений включают в себя настройку спектров оптического поглощения, усиление резонансной люминесценции внедрённых в плёнку источников, и настройку диапазона длин волн оптической нелинейности.

3.3. Генерация оптических гармоник серебряными наноструктурами

3.3.1. Генерация второй оптической гармоники островковыми плёнками

Плазмонные резонансы, которыми определяются оптические свойства металлических наноструктур, позволяют получать высокие интенсивности локальных электромагнитных полей вблизи поверхности наноструктуры. Высокие значения электрических полей, в свою очередь, могут заметно усиливать нелинейные эффекты, в частности, такие как генерация второй и третьей

оптических гармоник (ГВГ и ГТГ). Как обсуждалось выше, спектральные положения резонансов определяются как самой металлической структурой, так и оптическими свойствами окружающей среды, и поэтому диэлектрическое покрытие наноструктуры способно сдвигать её плазмонный резонанс [127]. В этом разделе будет показано, что нанесение тонкого слоя диоксида титана (TiO_2) может быть использовано для существенного усиления нелинейного оптического эффекта второго порядка в серебряных и золотых nanoостровковых плёнках.

Серебряные nanoостровковые плёнки были изготовлены при помощи отжига в водороде (10 минут, температура 150 °C) (см. раздел 1.1.2) предварительно подвергнутых ионному обмену (раздел 1.1.1) в расплаве смеси нитратов натрия и серебра ($\text{Ag}_{0.5}\text{Na}_{0.95}\text{NO}_3$, 20 минут, температура 325 °C) натрий-содержащих стёкол. Золотые nanoостровковые плёнки изготавливались при помощи метода, описанного в разделе 1.1.6. В дальнейшем плёнки были покрыты слоями TiO_2 различной толщины при помощи атомно-слоевого осаждения, описанного в разделе 1.1.4. Генерация сигнала второй гармоники островковыми плёнками исследовалась по методу Мейкера [128]. При таких измерениях снимается зависимость интенсивности генерации второй гармоники от угла падения лазерного пучка основной гармоники (0,64 мкм в данном случае). Ввиду интерференции волн второй гармоники, генерируемых на двух поверхностях образца, сигнал второй гармоники осциллирует с изменением угла. Поскольку сигнал, генерируемый nanoостровками, значительно превышает сигнал, генерируемый свободной поверхностью стекла, амплитуда осцилляций невелика.

Линейные спектры островковых пленок с TiO_2 покрытием продемонстрировали сдвиг плазмонного резонанса для серебряных nanoостровковых плёнок от 400 до 490 нм (Рисунок 3.20(а)), а для золотых – от 530 до 615 нм (Рисунок 3.21(а)). При этом, несмотря на сдвиг длины волны поверхностного плазмонного резонанса в разные стороны относительно длины

волны второй гармоники 532 нм (резонансная длина волны серебряных наностроек при нанесении покрытия сдвигалась ближе к 532 нм, в то время как для золотых островковых планок она, наоборот, сдвигалась дальше от 532 нм), в обоих случаях наблюдалось увеличение сигнала второй гармоники до 40 раз для толщин покрытий от 20 до 100 нм (Рисунки 3.20(в), 3.21(б)). Наблюдаемая интенсивность генерации второй гармоники в плёнке с TiO_2 покрытием толщиной 100 нм была приблизительно в 2,5 раза выше, чем для плёнки нитрида кремния с такой же толщиной (100 нм), которая обладает значительной нелинейностью второго порядка [129]. Для оценки вклада в генерацию второй гармоники слоя диоксида титана без участия металлических наночастиц, в котором, в принципе, возможно нарушение центральной симметрии при нанесении ALD-методом, были исследованы стеклянные подложки с покрытиями TiO_2 без серебряной наностроекковой плёнки, наблюдаемый сигнал был крайне незначителен и соизмерим с сигналом второй гармоники от поверхности стеклянной подложки без какого-либо покрытия или островковой пленки (Рисунок 3.20(б)).

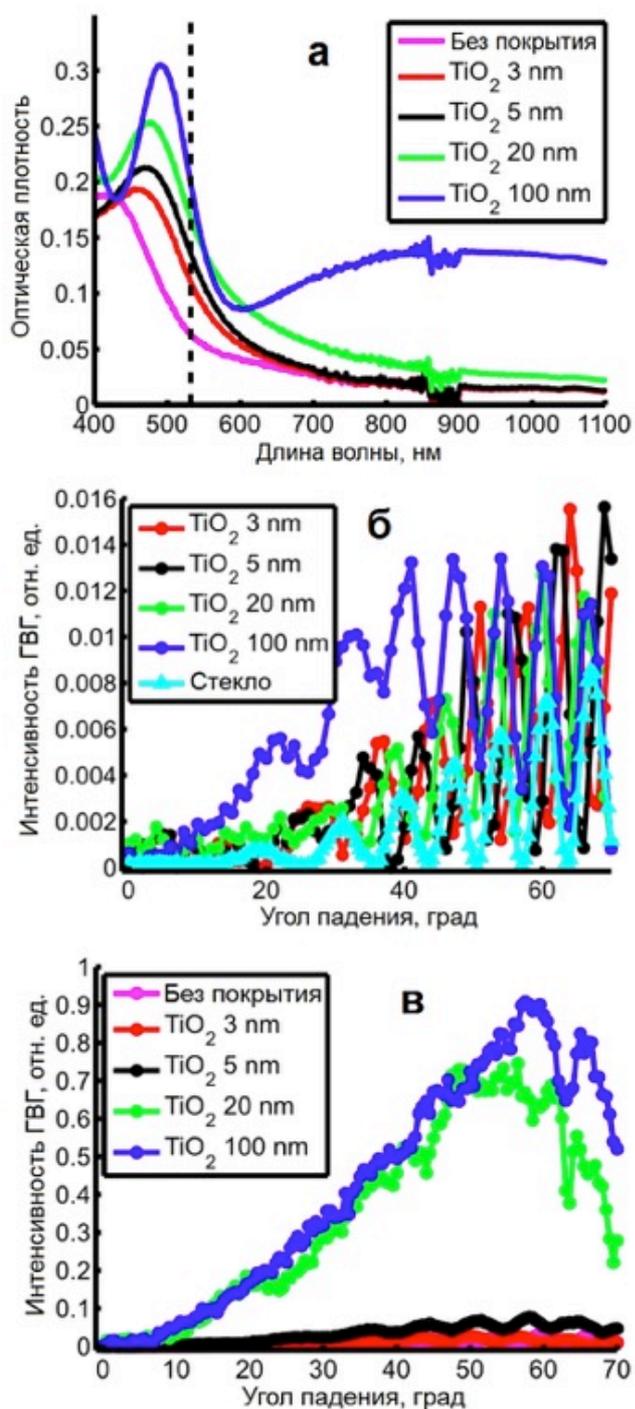


Рисунок 3.20. а) Спектры поглощения образцов с серебряной наноструктурной плёнкой, покрытой слоями TiO_2 различной толщины и без покрытия. б) Зависимость интенсивности генерации второй гармоники от угла падения для стекла и стекла с покрытиями TiO_2 . в) Зависимость интенсивности генерации второй гармоники от угла падения для серебряной наноструктурной плёнки, покрытой слоями TiO_2 различной толщины и без покрытия.

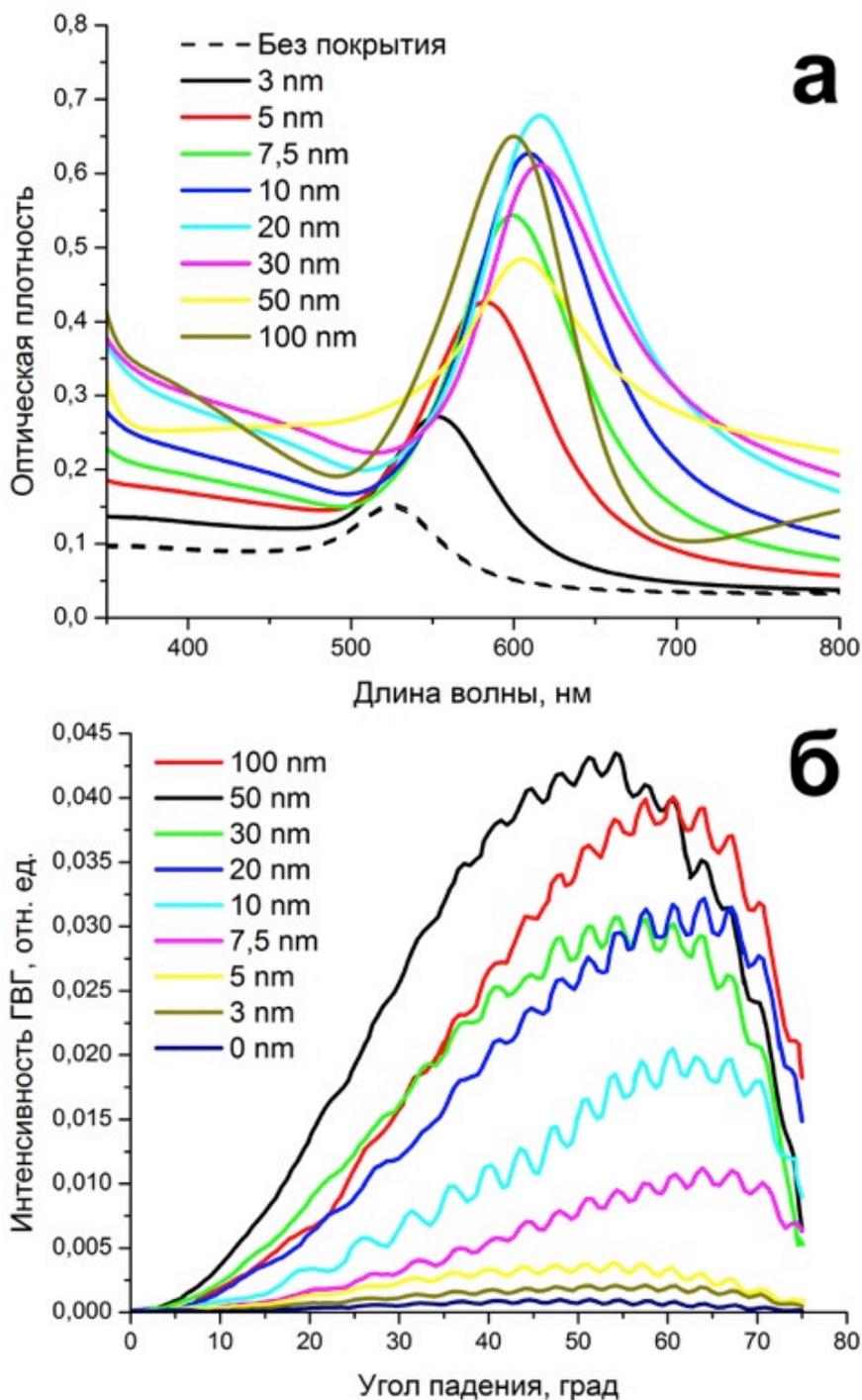


Рисунок 3.21. а) Спектры поглощения золотых наноструктурных плёнок после нанесения TiO_2 покрытий различной толщины и без покрытия. б) Зависимость интенсивности генерации второй гармоники от угла падения для золотых наноструктурных плёнок с разными толщинами покрытий.

Таким образом, в выполненных экспериментах было продемонстрировано, что слой диоксида титана, нанесённый поверх серебряной или золотой nanoостровковой плёнки, может значительно усиливать генерацию второй гармоники. При толщине покрытия не более 100 нм достигается усиление нелинейного отклика приблизительно в 40 раз и более. Скорее всего, этот эффект, помимо влияния спектральной расстройки относительно положения плазмонного резонанса, определяется увеличением локального электрического поля и изменением его локализации за счет изменения диэлектрического окружения nanoостровков. Этот вопрос требует проведения дополнительного моделирования рассматриваемых структур.

3.3.2. Микроскопическая генерация второй и третьей оптических гармоник уединёнными наночастицами и малыми группами частиц

Для исследования свойств уединённых nanoостровков были изготовлены соответствующие образцы. При их изготовлении стекло, в котором был выполнен ионный обмен натрий-серебро, поляризовалось по описанной в Главе 1 методике с помощью анодного электрода с углублениями различных размеров с периодом 5 мкм. Были изготовлены два образца, режимы изготовления были выбраны таким образом, чтобы вырастить изолированные одиночные островки и малые группы островков (образцы 1 и 2). Оба образца были изготовлены на основе обмененного при стандартных условиях стекла ($\text{Ag}_{0.5}\text{Na}_{0.95}\text{NO}_3$, 20 минут, 325 °C), которое подвергалось электролевой модификации под напряжением 500 В при 300 °C в течение минуты, после чего образец 1 был отожжён в атмосфере водорода в течение 5 минут, а образец 2 - в течение получаса. На рисунке 3.22 представлены полученные при помощи атомно-силовой микроскопии карты высот различных

областей этих образцов. Для исследования были выбраны структуры, выращенные в областях, соответствовавших углублениям в электроде 700×500 , 600×300 и 300×200 нм².

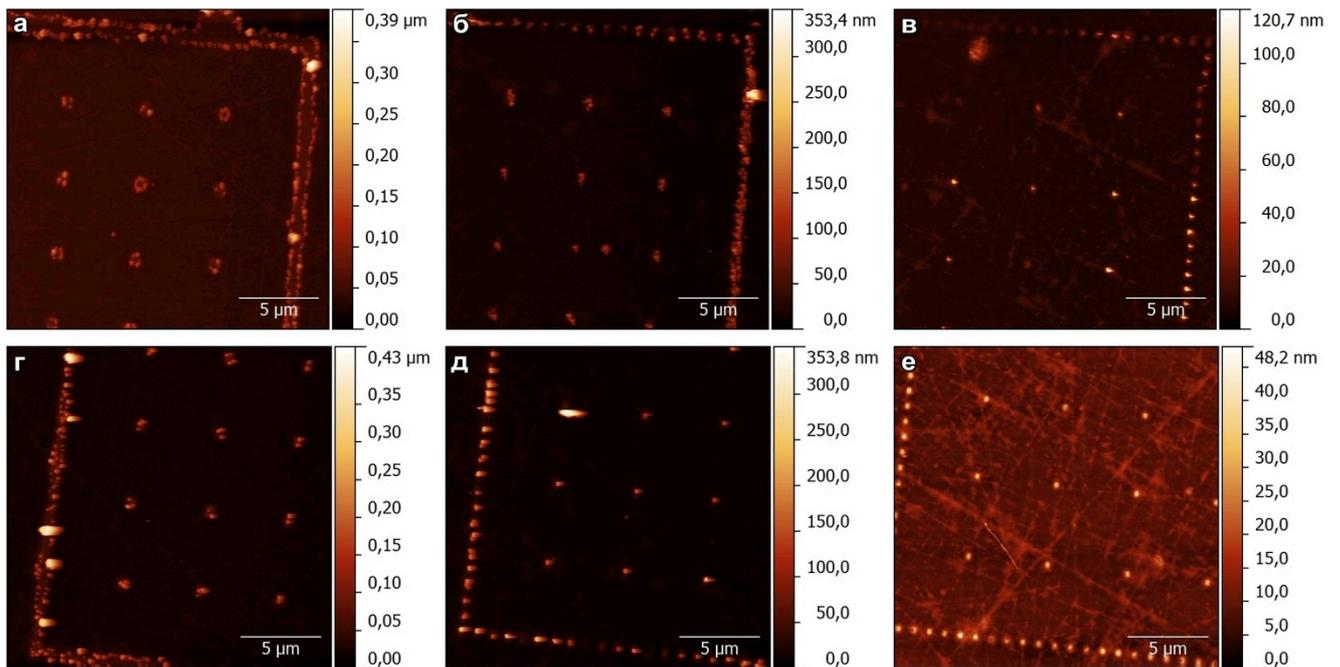


Рисунок 3.22. Карты высот изготовленных образцов «1» и «2» (верхний и нижний ряд), полученные при помощи атомно-силовой микроскопии. Показаны структуры, выращенные в областях, соответствовавших углублениям в электроде (слева направо): 700×500 , 600×300 и 300×200 нм².

В экспериментах было обнаружено, что на обоих образцах наблюдается заметная генерация второй и третьей оптических гармоник (Рисунки 3.23 и 3.24) в линейной поляризации. Для исследования в радиально- и азимутально-поляризованном свете был выбран образец «1», где были выращены одиночные наноструктуры большего размера по сравнению с образцом «2». В соответствии с поляризацией возбуждающего пучка в этом случае при генерации играла роль симметрия островков (Рисунок 3.25). В случае линейной поляризации

наибольший вклад в генерацию дают симметричные структуры, в то время как при использовании векторных (радиально- или азимутально-поляризованных) пучков интенсивнее генерируют вытянутые островки [94]. Это связано со взаимным расположением островка и вектора электромагнитного поля, возбуждаемого таким излучением. Эти особенности открывают дополнительные возможности исследования мультипольных возбуждений в наночастицах, не имеющих осевой симметрии.

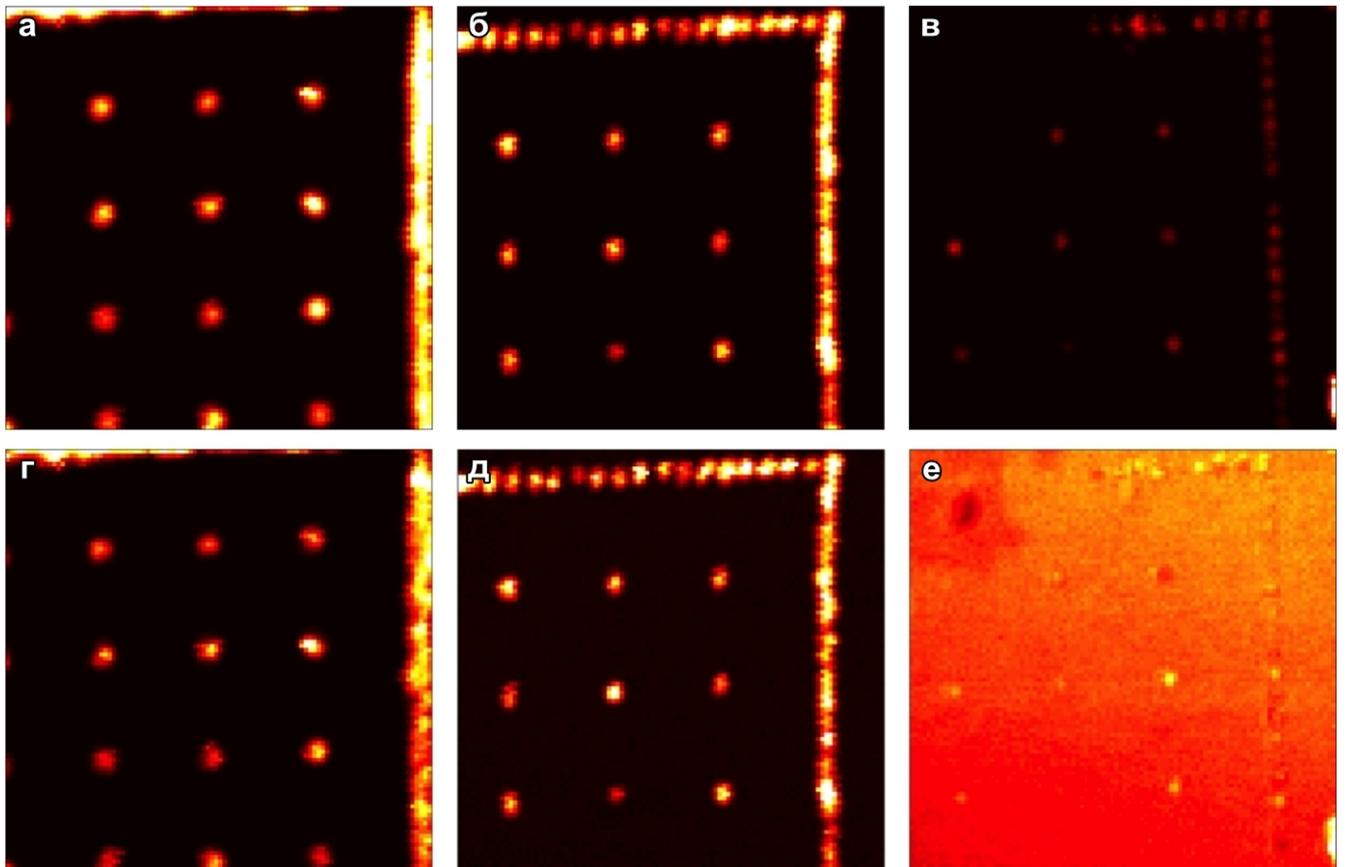


Рисунок 3.23. Карты генерации второй и третьей оптической гармоник (верхний и нижний ряд) образцом «1» в линейной поляризации. Показаны структуры, выращенные в областях, соответствовавших углублениям в электроде (слева направо): 700×500 , 600×300 и 300×200 нм²

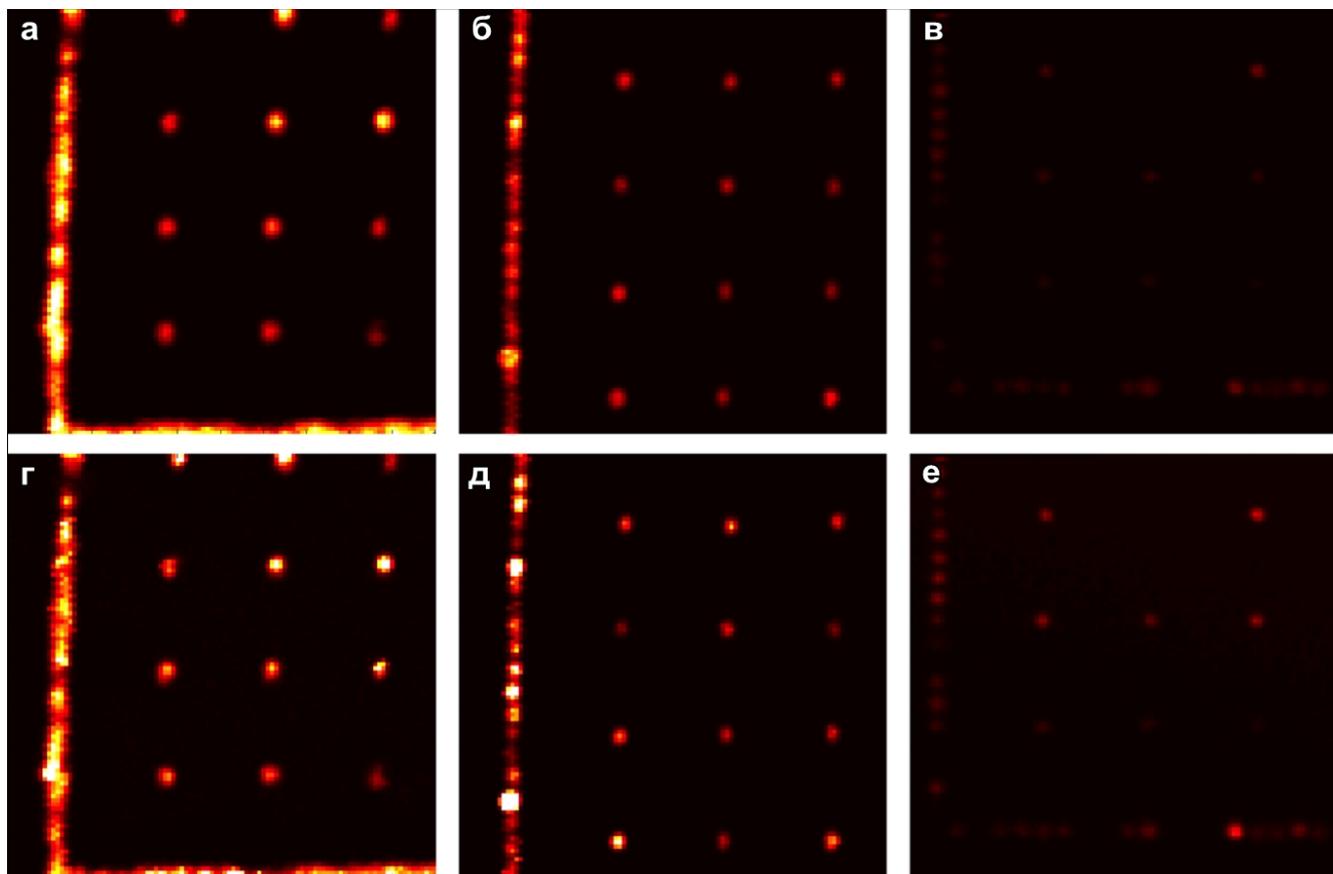


Рисунок 3.24. Карты генерации второй и третьей оптической гармоник (верхний и нижний ряд) образцом «2» в линейной поляризации. Показаны структуры, выращенные в областях, соответствовавших углублениям в электроде (слева направо): 700x500, 600x300 и 300x200 нм²

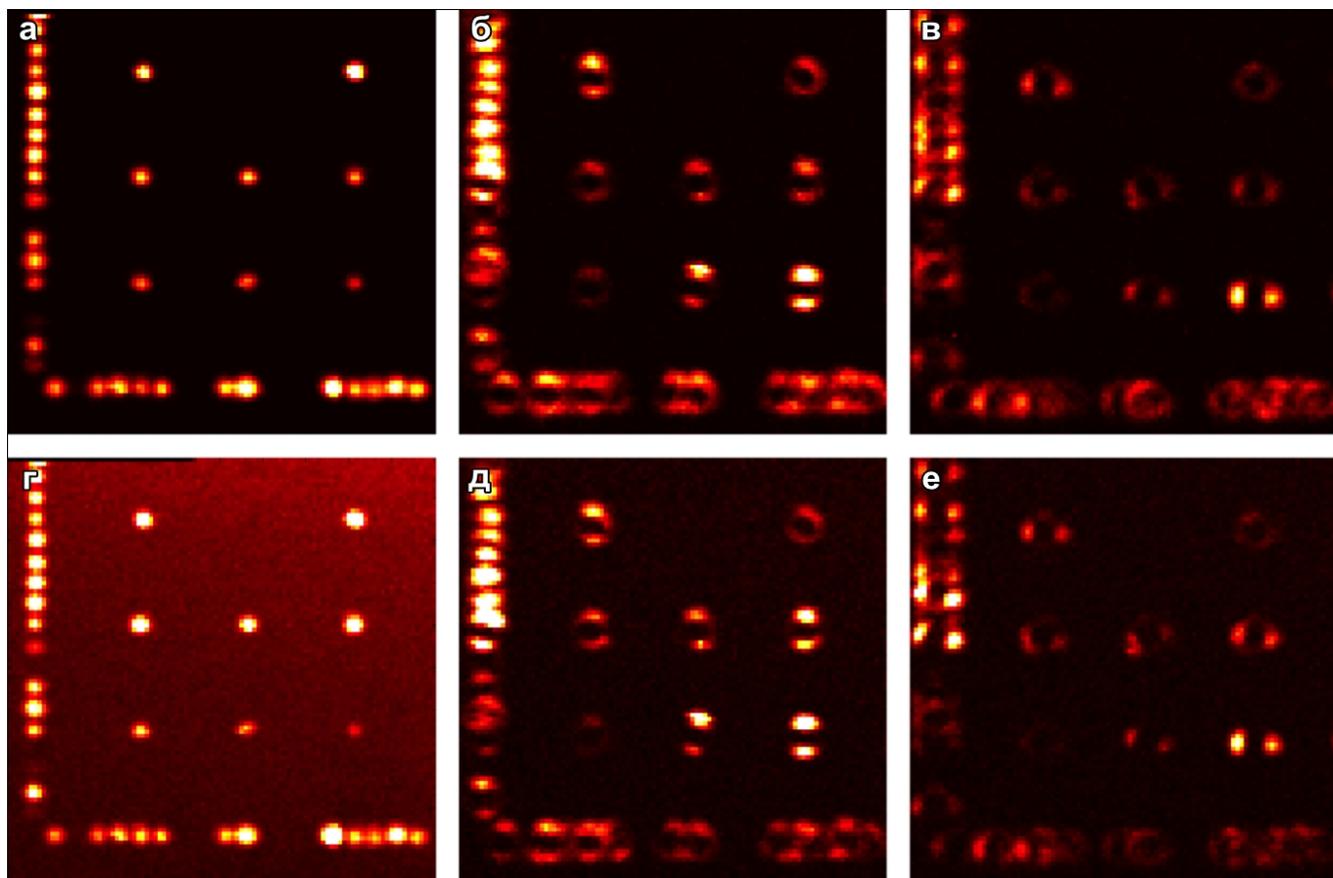


Рисунок 3.25. Карты генерации второй и третьей оптической гармоник (верхний и нижний ряд) областью образцом «2» в векторных поляризациях. Показаны структуры, выращенные в области, соответствовавшей углублениям в электроде $300 \times 200 \text{ нм}^2$.

3.4. Заключение третьей главы

В данной главе приведены результаты экспериментальных и численных исследований резонансных свойств ряда изготовленных наноструктур. В частности:

1) Исследованы спектры оптического поглощения nanoостровковых плёнок серебра; спектральный максимум поглощения, соответствующий поверхностному плазмонному резонансу, находится у таких плёнок в районе 400-450 нанометров,

длина волны резонанса и амплитуда пика поглощения определяются параметрами режима изготовления. Показано, что спектры поглощения nanoостровковых пленок слабо изменяются при длительной атмосферной выдержке.

2) Продемонстрирована возможность изменения длины волны плазмонного резонанса при нанесении на островковую пленку высокопреломляющего покрытия, увеличение длины волны при этом достигает 100 нанометров как для серебряных, так и для золотых nanoостровковых плёнок.

2) Исследована модификация резонансных свойств стеклометаллических композитов под действием интенсивного лазерного излучения. Построена модель, позволяющая на ее основе управлять дихроизмом модифицированных композитов, вызванного удлинением наночастиц в композите посредством изменения параметров облучения лазером. В выполненных экспериментах получено максимальное отношение полуосей вытянутых частиц, составляющее 3.5.

3) Продемонстрирована применимость изготовленных серебряных nanoостровковых плёнок в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Исследовано влияние диэлектрического покрытия пленок на коэффициент усиления рассеяния..

4) Исследованы нелинейно-оптические свойства серебряных nanoостровковых плёнок и структур на их основе, а именно генерация второй и третьей оптической гармоник. Продемонстрирована зависимость интенсивности генерации второй гармоники от толщины диэлектрического покрытия.

Приведённые в главе результаты опубликованы в трудах автора [А3, А6, А7, А8, А11, А12].

Заключение

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, можно сформулировать следующим образом:

1) Разработана методика получения самоорганизующихся заданным образом в соответствии с конфигурацией используемого при поляризации стекол электрода-шаблона по структур из наностроек серебра формирующихся на поверхности стекла за счёт обратной диффузии;

2) Установлены зависимости резонансных свойств самоорганизующихся на поверхности стекла серебряных наностроек плёнок от режимов их изготовления;

3) Продемонстрирована возможность управления спектральным положением плазмонного резонанса резонанса посредством нанесения диэлектрического покрытия;

4) Продемонстрирована возможность управления дихроизмом остеклометаллических нанокмполитов при облучении их лазером;

5) Показана применимость самоорганизующихся при обратной диффузии серебряных наностроек плёнок в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния;

6) Исследована генерация второй и третьей оптической гармоник серебряными наностроеквыми плёнками и структурами, установлена зависимость эффективности генерации второй гармоники от толщины диэлектрического покрытия.

Список литературы.

Публикации автора

- A1. Scherbak, S. Tuning Plasmonic Properties of Truncated Gold Nanospheres by Coating / S. Scherbak, N. Kapralov, I. Reduto, S. Chervinskii, O. Svirko, A. Lipovskii // *Plasmonics*. – 2016. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1007/s11468-016-0461-5> – 5p.
- A2. Som, M. Synthesis of Nanoparticle Assemblies: general discussion / M. Som, S. Majumdar, N. Bachhar, G. Kumaraswamy, G.V.P. Kumar, V.N. Manoharan, S. Kumar, M.G. Basavaraj, S. Kulkarni, R. Bandyopadhyay, S. Punnathanam, H. Medhi, A. Srivastav, D. Frenkel, M. Tripathy, E. Eiser, L. Gonzalez-Garcia, P.R. Chowdhury, J. Singh, V. Sridurai, A. Edwards, B.L.V. Prasad, A.K. Singh, M. Bockstaller, N.S. John, J. Seth, M. Misra, C. Chakravarty, V. Shinde, R. Bandyopadhyaya, J. Jestin, R. Poojari, N. Kotov, O. Gang, A. Karim, Y. Ju-Nam, S. Granick, S. Chervinskii, A. Tao // *Faraday Discussions*. – 2016. – V.186 – P.123-152.
- A3. Редуто, И.В. Самоорганизованное выращивание малых групп наноостровков на поверхности поляризованных ионообменных стекол / И. В. Редуто, С.Д. Червинский, А.Н. Каменский, Д.В. Карпов, А.А. Липовский // *Письма в "Журнал технической физики"*. - 2016. - Т. 42, вып. 2. - С. 72-78.
- A4. Chervinskii, S. 2D-patterning of self-assembled silver nanoisland films / S. Chervinskii, I. Reduto, A. Kamenskii, I. S. Mukhin, A. A. Lipovskii // *Faraday discussions*. – 2016. – V.186 – P.107-121.
- A5. Heisler, F. Resonant optical properties of single out-diffused silver nanoislands / F. Heisler, E. Babich, S. Scherbak, S. Chervinskii, M. Hasan, A. Samusev, A.A. Lipovskii // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V.119 – N.47 – P.26692–26697.

- A6. Piliugina, E. S. Control of surface plasmon resonance in out-diffused silver nanoislands for surface-enhanced Raman scattering / E.S. Piliugina, F. Heisler, S.D. Chervinskii, A.K. Samusev, A.A. Lipovskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V.661. – P.012034 (6p.).
- A7. Chervinskii, S. Revealing the nanoparticles aspect ratio in the glass-metal nanocomposites irradiated with femtosecond laser / S. Chervinskii, R. Drevinskas, D. V. Karpov, M. Beresna, A. A. Lipovskii, Yu. P. Svirko, P. G. Kazansky // Scientific Reports. – 2015. – V.5. – P.13746 (10p.); Chervinskii, S. Corrigendum: Revealing the nanoparticles aspect ratio in the glass-metal nanocomposites irradiated with femtosecond laser / S. Chervinskii, R. Drevinskas, D. V. Karpov, M. Beresna, A. A. Lipovskii, Yu. P. Svirko, P. G. Kazansky // Scientific Reports. – 2016. – V.6. – P. 18522 (1p.).
- A8. Redkov, A. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // Nanoscale Research Letters. – 2014. – V.9. – P.606 (6p.); Redkov, A. Erratum to: Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10. – P.201 (1p.).
- A9. Chervinskii, S. Out-diffused silver island films for surface-enhanced Raman scattering protected with TiO₂ films using atomic layer deposition / S. Chervinskii, A. Matikainen, A.Dergachev, A. A. Lipovskii, S. Honkanen //Nanoscale research letters. – 2014. – V. 9. – №.1. – P. 398 (8p.).
- A10. Хайслер, Ф. ГКР спектроскопия молекул бактериородопсина, адсорбированных на серебряные nanoостровковые пленки / Ф. Хайслер, Е.С. Пилюгина, С.Д. Червинский, А.К. Самусев, А.А. Липовский // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – Т.93. - №.5. – С. 18-22.

- A11. Reduto, I. SERS-applicable silver nanoisland film grown under protective coating / I. Reduto, S. Chervinskii, A. Matikainen, A. Baklanov, A. Kamenskii, A. Lipovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V. 541. – №. 1. – P. 012073 (6p.).
- A12. Chervinskii, S. Formation and 2D-patterning of silver nanoisland film using thermal poling and out-diffusion from glass / S. Chervinskii, V. Sevriuk, I. Reduto, A. Lipovskii // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 114. – №. 22. – P. 224301 (5p.).
- A13. Способ получения структурированных сплошных и островковых плёнок на поверхности стекла : пат. 2562619 Рос. Федерация МПК С 03 С 21/00, В 82 Y 30/00 / Червинский С.Д., Редьков А.В., Редутто И.В., Сергеев В.Ю., Липовский А.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный политехнический ун-т. – N 2014106390/03; заявл. 20.02.2014; опубл. 10.09.2015, Бюл. N 25. – 10 с.: ил.

Цитируемая литература

1. Bantz, K.C. Recent progress in SERS biosensing / Bantz K.C., Meyer A.F., Wittenberg N.J., Im H., Kurtulus O., Lee S.H., Lindquist N.C., Oh S.-H., Haynes C.L. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V.13. – P.11551–11567.
2. Le Ru, E.C. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study / E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. - V.111 – N.37. – P.13794-13803.
3. Gaio, M. Percolating plasmonic networks for light emission control / M. Gaio, M. Castro-Lopez, J. Renger, N. van Hulstbc, R. Sapienza // *Faraday Discussions*. – 2015. – V.178. – P.237–252.
4. Watts, C.M. Metamaterial Electromagnetic Wave Absorbers / C.M. Watts, X. Liu, W.J. Padilla // *Advanced Materials*. – 2012. – V.24. – P.OP98–OP120.

5. Kauranen, M. Nonlinear plasmonics / M. Kauranen, A.V. Zayats // *Nature Photonics*. – 2012. – V.6. – P.737–748.
6. Xu, P. Mechanistic understanding of surface plasmon assisted catalysis on a single particle: cyclic redox of 4-aminothiophenol / P. Xu, L. Kang, N. H. Mack, K. S. Schanze, X. Han, H. L. Wang // *Scientific Reports*. – 2013. – V.3. – P.2997.
7. Clavero, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices / C. Clavero // *Nature Photonics*. – 2014. – V.8. – P.95–103.
8. Kim, J. Surface-plasmon resonance for photoluminescence and solar-cell applications / J. Kim, H. Choi, C. Nahm, B. Park // *Electronic Materials Letters*. – 2012. – V.8. – N.4. – P.351-364.
9. Orendorff, C.J. Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold Nanoparticles / C.J. Orendorff, T.K. Sau, C.J. Murphy // *small*. – 2006. – V.2. – N.5. – P.636 – 639.
10. Weia, H. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy / H. Weia, H. Xu // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – P.10794-10805.
11. Pavaskar, P. Plasmonic hot spots: nanogap enhancement vs. focusing effects from surrounding nanoparticles / P. Pavaskar, J. Theiss, S.B. Cronin // *Optics Express*. – 2012. – V.20. – V.13. – P.14656-14662.
12. Biswas, A. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: techniques, applications & future prospects / A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2012. – V.170. – P.2–27.
13. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1835>
14. Ringe, E. Single nanoparticle plasmonics / E. Ringe, B. Sharma, A.-I. Henry, L.D. Marks, R.P. Van Duyne // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V.15. – P.4110—4129.

15. Perez-Arantegui, J. Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film / J. Perez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, I. Borgia, B. Brunetti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, A. Sgamellotti, C. Viti // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V.84. – P.442–446.
16. Borgia, L. Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery / L. Borgia, B. Brunetti, A. Sgamellotti, I. Mariani, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti // *Applied Surface Science*. – 2002. – V.185. – P.206–216.
17. Findakly, T. Glass waveguides by ion exchange: a review / T. Findakly // *Optical Engineering*. – 1985. – V.24. – N.2. – P.244–250.
18. Padovani, S. Copper in Glazes of Renaissance Luster Pottery: Nanoparticles, Ions, and Local Environment / S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, B. Brunetti, L. Borgia, A. Sgamellotti, A. Giulivi, F. D’Acapito, G. Battaglin // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V.93 – P.10058–10063.
19. Ross, L. Integrated optical components in substrate glasses / L. Ross // *Glastechnische Berichte*. – 1989. – V.62. – N.8. – P.285–297.
20. Padovani, S. Silver and copper nanoclusters in the lustre decoration of Italian Renaissance pottery: an EXAFS study / S. Padovani, L. Borgia, B. Brunetti, C. Sada, A. Sgamellotti, A. Giulivi, F.D’Acapito, P. Mazzoldi, C. Sada, G. Battaglin // *Applied Physics A*. – 2004. – V.79. – P.229–233.
21. Mazzoldi, P. Potentialities of ion implantation for the synthesis and modification of metal nanoclusters / P. Mazzoldi, G. Mattei // *La Rivista del Nuovo Cimento*. – 2005. – V.28. – N.7. – P.1–69.
22. Gonella, F. Metal Nanocluster Composite Glasses: in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* [ed. H.S.Nalwa] / F.Gonella, P.Mazzoldi. - S. Diego: Academic Press, 2000. – V.4. – P.81–158.

23. Bunker, B.C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses / B.C. Bunker // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – V.179. – P.300–308.
24. Iler, R.K. *The Chemistry of Silica* / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979.
25. Barbana, F. Alteration and corrosion phenomena in Roman submerged glass fragments / F. Barbana, R. Bertocello, L. Milanese, C. Sada // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V.337. – P.136–141.
26. *Operazione Iulia Felix, dal Mare al Museo* / ed. R. Auriemma. – Edizioni della Laguna, 1999.
27. Geotti-Bianchini, F. La tecnica Raman nell'analisi dei vetri / F. Geotti-Bianchini, G. Formenton, M. Placidi // *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*. – 2000. – V.5 – P.277–284.
28. Henderson, J. *The Science and Archaeology of Materials An Investigation of Inorganic Materials* / J. Henderson. - London: Routledge, 2000.
29. Doremus, R.H. Exchange and diffusion of ions in glass / R.H. Doremus // *Journal of Physical Chemistry* – 1964. – V.68. – P.2212-2218.
30. Korkishko, Y.N. *Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics* / Y.N. Korkishko, V.A. Fedorov. – Cambridge: Cambridge International Science, 1999.
31. Milliou, A.N. Modeling of the index change in K^+-Na^+ ion-exchanged glass / A.N. Milliou, R. Srivastava, R.V. Ramaswamy // *Applied Optics*. – 1991. – V.30. – P.674–681.
32. Possner, T. Special glass for integrated and microoptics / T. Possner, G. Schreiter, R. Mueller, C. Kaps, H. Kahnt // *Glastechnische Berichte*. – 1991. – V.64. – P.185-190.
33. Najafi, S. I. *Introduction to Integrated Optics* / S. I. Najafi. – Boston: Artech House, 1992.

34. Ильин, В.Г. Оптика градианов / Ильин В.Г., Карапетян Г.О., Ремизов Н.В., Петровский Г.Т., Полянский М.Н. // Успехи научной фотографии. – 1985. – Т. 23. – С. 106-121.
35. Микаэлян, А.Л. Применение свойств среды для фокусирования волн / Микаэлян А.Л. // Доклады академии наук СССР. – 1951. – В.81. – С.569–571.
36. Журихина, В.В. Ионнообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по моновым спектрам / В.В. Журихина, М.И. Петров, К.С. Соколов, О.В. Шустова // Журнал Технической Физики. – 2010. – Т.80 – С.58-63.
37. <http://menzel.de/Microscope-Slides.687.0.html?&L1/41>.
38. De Marchi, G. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere / G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta // Applied Physics A. – 1996. – V.63. – P.403-407.
39. Miotello, A. Ionic transport model for hydrogen permeation inducing silver nanocluster formation in silver-sodium exchanged glasses / A. Miotello, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi // Applied Physics A. – 1998. – V.67. – P.527.
40. Linares, J. Characterization of ion diffusion process in glasses with simple mode-index measurements / J. Linares, A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, J. Turunen // Optical Materials. – 2000. – V.14 – P.115.
41. Battaglin, G. Silver nanocluster formation in ion-exchanged glasses by annealing, ion beam and laser beam irradiation: An EXAFS study / G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, R. Polloni, F. D’Acapito, S. Colonna, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Padovani, C. Sada, A. Quaranta, A. Longo // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2003. – V.200 – P.185–190.

42. Zhang, J. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation / J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao, L. Jiang // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V.310. – P.234–239.
43. Kaganovskii, Yu. Formation of nanoclusters in silver-doped glasses in wet atmosphere / Yu Kaganovskii, E. Mogilko, A. A. Lipovskii, M. Rosenbluh // *Journal of Physics Conference Series*. – 2007. – V.61. – N.1. – P.508-512.
44. Suszynska, M. Microstructure and silver nanoparticles in ion-exchanged and deformed soda-lime silicate glasses / M. Suszynska, L. Krajczyk, R. Capelletti, A. Baraldi, K.J. Berg // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – V.315. – P.114.
45. Kaganovskii, Yu. Mechanism and kinetics of particle motion and coalescence in quantum dot glass under pulsed laser irradiation / Kaganovskii, Yu., Lipovskii, A., Rosenbluh, M. // *Functional materials*. – 1999. – V.6. – N.2. – P.221–228.
46. Carlson, D.E. Electrode 'polarization' in alkali-containing glasses / D. E. Carlson, K. W. Hang, and G. F. Stockdale // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1972. – V.55. – P.337.
47. Krieger, U. V. Field assisted transport of Na⁺ ions, Ca²⁺ ions and electrons in commercial soda-lime glass: experimental / U. V. Krieger, W. A. Lanford // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – V.102. – P.50-61.
48. An, H. Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses / H. An, S. Fleming // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2006. – V.23. – N.11. – P.2303-2309.
49. Dussauze, M. Thermal Poling of Optical Glasses: Mechanisms and Second-Order Optical Properties / M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E.

- Fargin, G. Yang, T. Cardinal // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2012. – V.3. – N.4. – P.309–320.
50. Алесковский, В.Б. О химии и технологии твердого вещества / Алесковский В.Б. // *Журнал прикладной химии*. – 1974. – Т.47. – № 10. – С.2145 - 2157.
51. Pat. US 4058430 United States. Method for producing compound thin films / T. Suntola, J. Antson. – 1977.
52. Puurunen, R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process / R.L. Puurunen // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V.97. – P.121301.
53. Johnson, R.W. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications / R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent // *Materials Today*. – 2014. – V.17. – N.5. – P.236-246.
54. Bai, Yu. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications / Yu Bai, I. Mora-Sero, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – N.19. – P.10095–10130.
55. Шишкин, И.И. Стеклообразная наноструктура, изготовленная методом лазерной нанолитографии / И.И. Шишкин, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов, Ю.С. Кившарь, А. Гайдукевичуте, Р.В. Киян, Б.Н. Чичков // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, № 10. – С. 1852-1857.
56. Kazansky, P. Eternal 5D data storage via ultrafast-laser writing in glass / P. Kazansky, A. Cerkauskaite, M. Beresna, R. Drevinskas, A. Patel, J. Zhang, M. Gecevicius // *SPIE Newsroom*. – 11 March 2016.
57. Stalmashonak, A. Intensity-driven, laser induced transformation of Ag nanospheres to anisotropic shapes / Stalmashonak, A., Podlipensky, A., Seifert, G., Graener, H. // *Applied Physics B*. – 2009. – V.94. – P.459–465.
58. Podlipensky, A.V. Laser assisted modification of optical and structural properties of composite glass with silver nanoparticles. / Ph.D. Thesis, Martin-Luther-

- Universität Halle-Wittenberg. – 2005. – Режим доступа:
<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/dissonline/05/05H084/t1.pdf>
59. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М., 2005. – («Теоретическая физика», том VIII).
 60. Seifert, G. Production of “dichroitic” diffraction gratings in glasses containing silver nanoparticles via particle deformation with ultrashort laser pulses / Seifert, G., Kaempfe, M., Berg, K.-J. & Graener, H. // *Applied Physics B*. – 2001. – V.73. – P.355.
 61. Rangel-Rojo, R. Linear and Nonlinear Optical Properties of Aligned Elongated Silver Nanoparticles Embedded in Silica: in *Silver Nanoparticles* [ed. Perez D.P.]/ R. Rangel-Rojo, J.A. Reyes-Esqueda, C. Torres-Torres, A. Oliver, L. Rodriguez-Fernandez, A. Crespo-Sosa, J.C. Cheang-Wong, J. McCarthy, H.T. Bookey, A.K. Kar // Ch. 2. – InTech, 2010.
 62. Berger, A. Stress state and twin configuration of spheroidal silver nanoparticles in glass: in *Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology* [ed. A. Vaseashta]/ Berger, A., Drost, W.-G., Hopfe, S., Steen, M., Hofmeister, H. – Springer, 2004. – P. 323-326.
 63. Baraldi, G. Reorganizing and shaping of embedded near-coalescence silver nanoparticles with off-resonance femtosecond laser pulse / Baraldi, G., Gonzalo, J., Solis, J., Siegel, J // *Nanotechnology*. – 2013. – V.24. – P.255301.
 64. Kaempfe, M. Ultrashort laser pulse induced deformation of silver nanoparticles in glass / Kaempfe, M., Rainer, T., Berg, K.-J., Seifert, G., Graener, H. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V.74. – P.1200.
 65. Kaempfe, M. Erratum: Ultrashort laser pulse induced deformation of silver nanoparticles in glass / Kaempfe, M., Rainer, T., Berg, K.-J., Seifert, G., Graener, H. // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V.77. – P.459.

66. Podlipensky, A. Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles / Podlipensky, A., Abdolvand, A., Seifert, G., Graener, H. // *Applied Physics A*. – 2005. – V.80. – P.1647.
67. Fleming, L. Controlled modification of optical and structural properties of glass with embedded silver nanoparticles by nanosecond pulsed laser irradiation / Fleming, L., Tang, G., Zolotovskaya, S. A., Abdolvand, A. // *Optical Materials Express*. – 2012. – V.4. – P.969–975.
68. Oliver, A. Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation / A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J. A. Seman, C. Noguez // *Physical Review B*. – 2006. – V.74. – P.245425.
69. Mishra, Y. K. Synthesis of elongated Au nanoparticles in silica matrix by ion irradiation / Y. K. Mishra, F. Singh, D. K. Avasthi, J. C. Pivin, D. Malinowska, E. Pippel // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V.91. – P.063103.
70. Stalmashonak, A. Optical three-dimensional shape analysis of metallic nanoparticles after laser-induced deformation / Stalmashonak, A., Seifert, G., Graener, H. // *Optics Letters*. – 2007. – V.32. – N.21. – P.3215–3217.
71. Tyrk, M. A. Picosecond pulsed laser induced optical dichroism in glass with embedded metallic nanoparticles / Tyrk, M. A., Gillespie, W. A., Seifert, G., Abdolvand, A. // *Optics Express*. – 2013. – V.21. – N.19. – P.21823–8.
72. Fleming, L., Controlled modification of optical and structural properties of glass with embedded silver nanoparticles by nanosecond pulsed laser irradiation / Fleming, L., Tang, G., Zolotovskaya, S. A., Abdolvand, A. // *Optical Materials Express*. – 2014. – V.4. – P.969–975.
73. Destouches, N. Dichroic colored luster of laser-induced silver nanoparticle gratings buried in dense inorganic films / N. Destouches, J. Martínez-García, M. Hébert, N. Crespo-Monteiro, G. Vitrant, Z. Liu, A. Trémeau, F. Vocanson, F.

- Pigeon, S. Reynaud, Y Lefkir // *Journal of the Optical Society of America B* – 2014. – V.31. – N.11. – C1–C7.
74. Stalmashonak, A. Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites / Stalmashonak, A., Seifert, G., Abdolvand, A. // *Springer Briefs in Physics*. – Springer, 2013. – P.59–67.
75. Seifert, G. Laser-Induced, Polarization Dependent Shape Transformation of Au/Ag Nanoparticles in Glass / Seifert, G., Stalmashonak, A., Hofmeister, H., Haug, J., Dubiel, M. // *Nanoscale Research Letters*. – 2009. – V.4. – N.11. – P.1380–1383.
76. Gupta, G. Absorption spectroscopy of gold nanoisland films: optical and structural characterization / G Gupta, D Tanaka, Y Ito, D Shibata, M Shimojo, K Furuya, K Mitsui, K Kajikawa // *Nanotechnology*. – 2009. – V.20. – P.025703.
77. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2009.
78. Jalili, N. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences / N. Jalili, K. Laxminarayana // *Mechatronics*. -2004. – V.14. – P.907–945.
79. Moore, A.M. Functional and Spectroscopic Measurements with Scanning Tunneling Microscopy / A.M. Moore and P.S. Weiss // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2008. - V.1. – P.857-882.
80. Joy, D.C. Scanning Electron Microscopy: in *Howitt Encyclopedia of Physical Science and Technology (3rd Edition)* [ed. R. Meyers]/ David C. Joy D.G. – Academic Press, 2003. – P.457–467.
81. Pennycook, S.J. Transmission Electron Microscopy: Overview and Challenges / S. J. Pennycook, A. R. Lupini, A. Borisevich, M. Varela, Y. Peng, P. D. Nellist, G. Duscher, R. Buczko, S. T. Pantelides // *AIP Conference Proceedings*. – 2003. – V.683. – P.627.

82. Galbraith, C.G. Super-resolution microscopy at a glance / C.G. Galbraith, J.A. Galbraith // *Journal of Cell Science*. – 2011. – V.124. – P.1607-1611.
83. Graener, H. Optical properties of photonic/plasmonic structures in nanocomposite glass / H. Graener, A. Abdolvand, S. Wackerow, O. Kiriyyenko, W. Hergert // *Physica Status Solidi (a)* – 2007. – V.204. – N.11. – P.3838– 3847.
84. Hu, M. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance / M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xiae, G.V. Hartland // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – V.18. – P.1949–1960.
85. Royer, P. Substrate effects on surface-plasmon spectra in metal-island films / Royer P, Goudonnet JP, Warmack RJ, Ferrell TL // *Physical Review B*. – 1987. – V.35. – P.3753.
86. Ji-Fei, W. Tunable surface-plasmon-resonance wavelength of silver island films / Ji-Fei W, Hong-Jian L, Zi-You Z, Xue-Yong L, Ju L, Hai-Yan Y // *Chinese Physics B*. – 2010. – V.19. – P.117310.
87. Dieringer, J.A. Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications / Dieringer JA, McFarland AD, Shah NC, Stuart DA, Whitney AV, Yonzon CR, Young MA, Zhang X, Van Duyne RP // *Faraday Discussions*. – 2006. – V.132. – P.9–26.
88. Sharma, B. SERS: Materials, applications, and the future / B. Sharma, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne // *Materials Today*. – 2012. – V.15. – N.1–2. – P.16–25.
89. Lee, S.J. Surface-enhanced Raman spectroscopy and nanogeometry: the plasmonic origin of SERS / Lee SJ, Guan ZQ, Xu HX, Moskovits M // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V.111. – P.17985–17988.

90. Bigot, J.-Y. Electron dynamics in metallic nanoparticles / J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle, A. Daunois // *Chemical Physics*. – 2000. – V.251. – P.181-203.
91. Halonen, M. Femtosecond absorption dynamics in glass-metal nanocomposites / M. Halonen, A. A. Lipovskii, Yu. P. Svirko // *Optics Express*. – 2007. – V.15. – N.11. – P.6840-6845.
92. Ким, А.А. Нелинейно-оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди / А.А. Ким, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В. А. Цехомский, П.С. Ширшнев // *Письма в ЖТФ*. - 2011. - Т. 37. - № 9. - С. 22-28.
93. Wu, D. Gold nanoparticles as a saturable absorber for visible 635 nm Q-switched pulse generation / D. Wu, J. Peng, Z. Cai, J. Weng, Z. Luo, N. Chen, H. Xu // *Optics Express*. – 2015. – V.23. – P.24071-24076.
94. Bautista, G. Second-harmonic generation imaging of metal nano-objects with cylindrical vector beams / Bautista, G.; Huttunen, M. J.; Makitalo, J.; Kontio, J. M.; Simonen, J.; Kauranen, M. // *Nano Letters*. – 2012. – V.12. – P.3207.
95. Huttunen, M. J. Three-dimensional winged nanocone optical antennas / Huttunen, M. J.; Lindfors, K.; Andriano, D.; Makitalo, J.; Bautista, G.; Lippitz, M.; Kauranen, M. // *Optics Letters*. – 2014. – V.39. – P.3686.
96. Лифшиц, Е. М., Питаевский, Л. П. Физическая кинетика. – изд. 2. – М.: Физматлит, 2007. – («Теоретическая физика», том X).
97. Севрюк, В.А. Статистический анализ топографических АСМ-изображений самоорганизованных квантовых точек / В.А. Севрюк, П.Н. Брунков, И.В. Шальнев, А.А. Гуткин, Г.В. Климко, С.В. Гронин, С.В. Сорокин, С.Г. Конников // *Физика и техника полупроводников*. - 2013. - Т.47. - В.7. - С.921-926.
98. Kaganovskii, Yu. Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: The model / Kaganovskii, Yu., Lipovskii, A., Rosenbluh, M., Zhurikhina, V. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – V.353. – P.2263–2271.

99. Redkov, A.V. Formation and self-arrangement of glass-metal nanocomposite via glass anneal in hydrogen / A.V. Redkov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline solids*. – 2013. – V.376. – P.152–157.
100. Reagor, B. Tarnishing of silver by sulfur vapor: film characteristics and humidity effects / Reagor, B., Sinclair, J. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1981. – V.128. – P.701–705.
101. McMahan, M. Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air / McMahan, M., Lopez, R., Meyer, H. III, Feldman, L. & Haglund Jr, R. // *Applied Physics B*. – 2005. – V.80. – P.915–921.
102. Kreibig, U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Springer Science & Business Media, 2013. – 535 c.
103. Kettunen, H. Electrostatic resonances of a negative-permittivity hemisphere / Kettunen H, Wallen H, Sihvola A // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V.103. – P.094112.
104. Saleem, M.R. Thermal properties of TiO₂ films fabricated by atomic layer deposition / Saleem MR, Honkanen S, Turunen J // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – V.60. – P.012008.
105. Johnson, P.B. Optical constants of noble metals / P.B. Johnson, R.W. Christy // *Physical Review B*. – 1972. – V.6. – P.4370–4379.
106. Stalmashonak, A. Interaction of Ultra-Short Laser Pulses with Metal Nanoparticles Incorporated in Dielectric Media / Stalmashonak, A., Seifert, G., Abdolvand, A. // *Springer Briefs in Physics*. – Springer, 2013. – P.17–38.
107. Del Fatti, N. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals / Del Fatti, N., Voisin, C., Achermann, M., Tzortzakis, S., Christofilos, D., Vallee, F. // *Physical Review B*. – 2000. – V.61. – P.16956.

108. Kelly, K.L. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment / Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V.107. – P.668–677.
109. Pfeiffer, W. Electron dynamics in supported metal nanoparticles: Relaxation and charge transfer studied by time-resolved photoemission / Pfeiffer, W., Kennerknecht, C., Merschorf, M. // *Applied Physics A*. – 2004. – V.78. – P.1011–1028.
110. Akella, A. Two-photon holographic recording in aluminosilicate glass containing silver particles / Akella, A., Honda, T., Liu, A.Y., Hesselink, L. // *Optics Letters*. – 1997. – V.22. – P.967–969.
111. Podlipensky, A.V. Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study / Podlipensky, A.V., Grebenev, V., Seifert, G., Graener, H. // *Journal of Luminescence*. – 2004. – V.109. – P.135–142.
112. Melikyan, A. On surface plasmon damping in metallic nanoparticles / Melikyan, A., Minassian, H. // *Applied Physics B*. – 2004. – V.78. – P.453–455.
113. Garnett, J.C.M. Colours in metal glasses and in metallic films / J.C.M. Garnett // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*. – 1904. – V.203. – P.385–420.
114. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* / Maier, S. A. – Springer, 2007.
115. Sihvola, A. Effective Permittivity of Dielectric Mixtures / Sihvola, A., Kong, J. A. // *IEEE Transactions on Geosciences and Remote Sensing*. – 1988. – V.26. – N.4. – P.420–429.
116. Uskov, A. V. Broadening of plasmonic resonance due to electron collisions with nanoparticle boundary: a quantum-mechanical consideration / Uskov, A. V.,

- Protsenko, I. E., Mortensen, N. A., O'Reilly, E. P. // *Plasmonics*. – 2014. – V.9. – P.185–192.
117. Афросимов, В.В. Массоперенос при термо-электрополевой модификации стеклометаллических нанокompозитов / В.В.Афросимов, Б.Я.Бер, В.В.Журихина, М.В.Заморянская, Д.Ю.Казанцев, Е.В.Колесникова, А.А.Липовский, В.Г.Мелехин, М.И.Петров // *Журнал Технической Физики*. – 2010. – Т.80. - № 11. – С.53-61.
118. Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment / Noguez, C. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V.111. – P.3806–3819.
119. Tribelsky, M. I. Laser Pulse Heating of Spherical Metal Particles / Tribelsky, M. I., Miroshnichenko, A. E., Kivshar, Yu. S., Luk'yanchuk, B. S., Khokhlov, A. R. // *Physical Review X*. – 2011. – V.1. – P.021024.
120. Petrov, M. I. On the stability of elastic particles / Petrov, M. I., Melehin, V. G., Lipovskii, A. A. // *Physica Status Solidi B*. – 2012. – V.249. – P.2137–2139.
121. Deparis, O. Poling-assisted bleaching of metal-doped nanocomposite glass / O. Deparis, P.G. Kazansky, A. Abdolvand, A. Podlipensky, G. Seifert, H. Graener // *Applied Physics Letters* – 2004. – V.85. – P.872-874.
122. McCall, S.L. Surface enhanced Raman scattering / McCall SL, Plat PM, Wolff PA // *Physics Letters*. – 1980. – V.77A. – P.381–383.
123. Cotton, T.M. Distance dependence of SERS: enhancement in Langmuir-Blodgett dye multilayers / Cotton TM, Uphaus RH, Mobius DJ // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V.90. – P.6071–6073.
124. Maher, R.C. SERS hot spots: in Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization / Maher, R.C. - Berlin: Springer, 2012. – P.215–260.

125. Kleinman, S.L. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots / Kleinman SL, Frontiera RR, Henry A-I, Dieringer JA, Van Duyne RP // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V.15. – P.21–36.
126. Borys, N.J. Surface plasmon delocalization in silver nanoparticle aggregates revealed by subdiffraction supercontinuum hot spots / Borys NJ, Shafran E, Lupton JM // *Scientific Reports*. – 2013. – V.3. – P.2090.
127. Scherbak, S.A. Electric properties of hemispherical metal nanoparticles: influence of the dielectric cover and substrate / S. A. Scherbak, O. V. Shustova, V. V. Zhurikhina, A. A. Lipovskii // *Plasmonics*. – 2015. – V.10. – P.519-527.
128. Jerphagnon, J. Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals / J. Jerphagnon, S. K. Kurtz // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – V.41. – P.1667.
129. Ning, T. Strong second-harmonic generation in silicon nitride films / T. Ning, H. Pietarinen, O. Hyvärinen, J. Simonen, G. Genty, and M. Kauranen // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V.100. – P.161902.