

На правах рукописи



Червинский Семен Дмитриевич

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ОПТИКИ И
ПЛАЗМОНИКИ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

Липовский Андрей Александрович

доктор физико-математических наук, профессор
кафедры «Физика и технология наноструктур» ФГБОУ
ВО «Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»

Официальные оппоненты:

Сидоров Александр Иванович

доктор физико-математических наук, профессор
кафедры оптоинформационных технологий и
материалов ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики»

Рыбин Михаил Валерьевич

кандидат физико-математических наук, старший
научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе» РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 17 мая 2017 г. в 17:30 на заседании диссертационного совета Д 212.229.29 на базе ФГАОУ ВО «СПбПУ» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, д. 29, ауд. 118 главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте <http://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.229.29, к. ф.-м. н.



Ермакова Наталья Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 связанные с плазмонным резонансом. Локализованные плазмоны, представляют интерес для различного рода интегральных датчиков, основывающихся на том, что на резонансную частоту локализованных плазмонов влияет окружающий металл диэлектрик (диэлектрическая постоянная), а электромагнитное поле возбуждённого плазмона, в свою очередь, может взаимодействовать с его окружением. Одним из примеров использования этого является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (SERS – surface-enhanced Raman spectroscopy), заключающаяся в измерении спектров комбинационного рассеяния аналитов, нанесённых на наноструктурированную подложку, обладающую плазмонными свойствами [1], характерное наблюдаемое в экспериментах повышение сигнала $\sim 10^7$ [2]. Таким образом, плазмонные структуры являются крайне привлекательными для использования в сенсорике. 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 [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, и отмеченные эффекты усиления

комбинационного рассеяния/люминесценции/оптической нелинейности здесь проявляются 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». К первой относятся способы, основанные на формировании структур согласно заранее заданным параметрам формы, например, электронная литография, а ко вторым - способы получения наноструктур, основывающиеся на самоорганизации, в том числе рассматриваемый в диссертационной работе рост частиц на поверхности и в объеме стёкол.

Для ряда применений плазмонных наноструктур важна возможность получения этих структур с характерными размерами порядка нанометров [11]. Для большинства литографических методик такие размеры являются практически недостижимыми, при этом уменьшение характерных размеров обычно связано с удорожанием изготовления. В то же время методики, основанные на самоорганизации, в большинстве случаев предлагают не очень высокую степень адгезии наноструктур к поверхности, на которой они формируются.

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

В диссертации 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 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, электрополевую 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. Использованный 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 электролевой 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 ионнообменных 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 нанокомпозитов, 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 20 российских и международных конференциях:

II Всероссийский научный форум “Наука будущего - наука молодых”, Казань, Россия, 20—23 сентября 2016; 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), Thessaloniki, Greece, 5-8 July 2016; International summer school and workshop “Nanostructures for Photonics”, St. Petersburg, Russia, 27 June - 2 July 2016; XXXI EUPROMETA Summer School “Nanophotonics and Metamaterials”, ITMO University, St. Petersburg, Russia, 21 - 24 June 2016; Optics & Photonics Days 2016, Tampere, Finland, 17-18 May 2016; Faraday Discussions “Nanoparticle Assembly: From Fundamentals to Applications”, Royal Society of Chemistry, Mumbai, India, 7-9 January 2016; Symposium on Future Prospects for Photonics, Tampere, Finland, 5-6 November 2015; Международная молодежная конференция “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 26—29 октября 2015; 12th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN15), Thessaloniki, Greece, 7-10 July 2015; Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe and the European Quantum Electronics Conference 2015 (CLEO/Europe-EQEC), Munich, Germany, 21-25 June 2015; Northern Optics & Photonics 2015, Lappeenranta, Finland, 2-4 June 2015; Physics Days 2015/ Fysiikan Päivät 2015, the 49th Annual Meeting of the Finnish Physical Society, Helsinki, Finland, 17-19 March 2015; Российская молодёжная конференция по физике и астрономии “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 2014; European Materials Research Society Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 September 2014; XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, 13 – 18 July 2014; Российская молодёжная конференция по физике и астрономии “Физика.СПб”, ФТИ им Иоффе, СПб, Россия, 2013; Научно-практическая конференция с международным участием "Неделя науки СПбГПУ", 2013; International conference Nanomeeting-2013, Minsk, Belarus, 28-31 May 2013; Annual International Conference “Days on Diffraction”, St. Petersburg, Russia,

27-31 May 2013; 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 патент РФ на изобретение.

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. Punnnathanam, 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. Seviuk, 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., 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 127 наименований. Общий объём работы – 126 страниц машинописного текста, включая 40 рисунков и 1 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит информацию об актуальности и научной новизне темы диссертации. Также в нём представлены цели и задачи работы, и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена использованным экспериментальным методам. Приводятся описания ионного обмена стёкол в расплаве солей, отжига в восстановительной атмосфере, и электрополевой модификации стёкол, на основе которых автором был разработан способ самоорганизованного роста серебряных наностроек и их групп в соответствии с заданным в ходе электрополевой модификации шаблоном [A9, A12, A13], и позволяющих также получать наночастицы серебра в объёме стекла [A4] (Рис. 1). Описаны

использовавшиеся для модификации резонансных свойств получаемых структур атомно-слоевое осаждение и модификация при помощи фемтосекундного лазера, а также получение золотых наностроек плёнок, которые в ряде случаев использовались для сравнения. Помимо этого, приведены описания методов, использованных для характеристики получаемых наноструктур, таких как атомно- силовая и электронная микроскопия, спектроскопия поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния, и исследования генерации высших оптических гармоник. Описание каждого метода предваряется исторической справкой, а также обзором текущего состояния. Во **второй главе** обсуждаются изготовленные в ходе диссертационного исследования наноструктуры, приводятся микроскопические изображения (Рис. 2). 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.

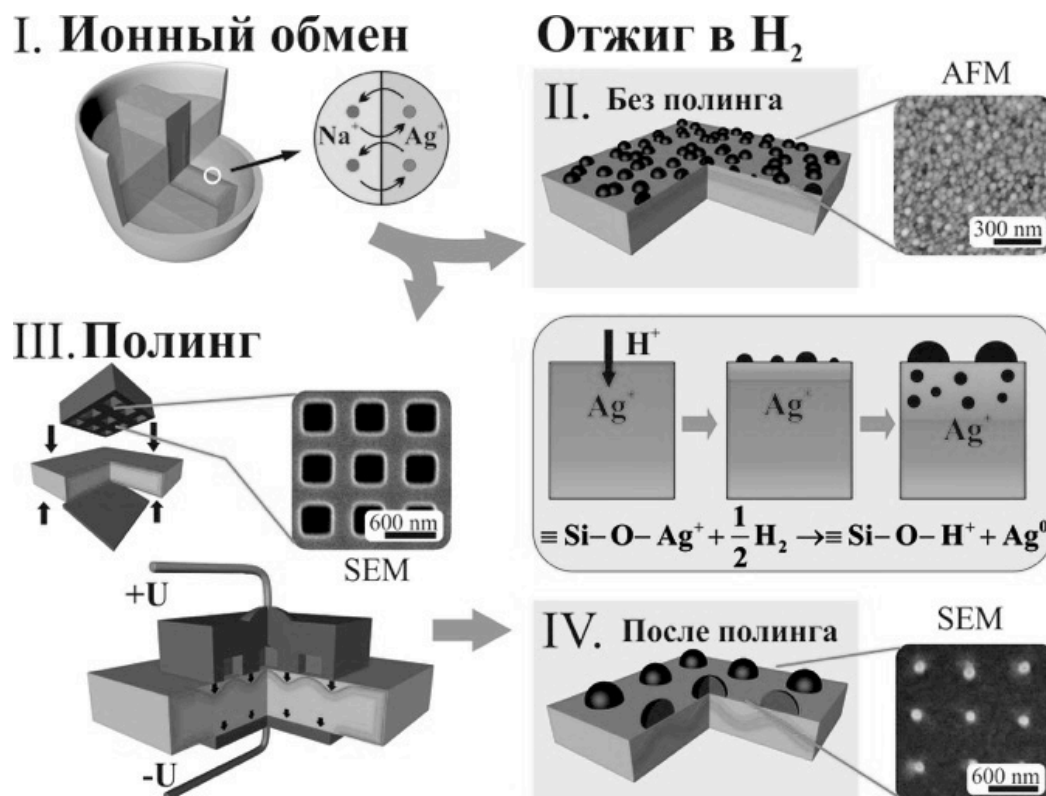


Рис. 1. Схема процесса роста nanoостровковых плёнок и структур [A4]. (I) В ходе ионного обмена, пластинка натрий-силикатного стекла погружается в расплав $Ag_xNa_{1-x}NO_3$ ($x = 0.01-0.15$; $325\text{ }^\circ\text{C}$, 5-60 мин). (II) После отжига ионообменного стекла в водородной атмосфере ($75-350\text{ }^\circ\text{C}$, 30 сек – 3 ч) вырастает серебряная nanoостровковая плёнка. (III) Термический полинг ионообменного стекла с использованием профилированного анода ($200-350\text{ }^\circ\text{C}$, постоянное напряжение $500-600\text{ V}$, 30 с - 30 мин) позволяет модифицировать распределение ионов серебра в стекле. (IV) После отжига полингованного 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.

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

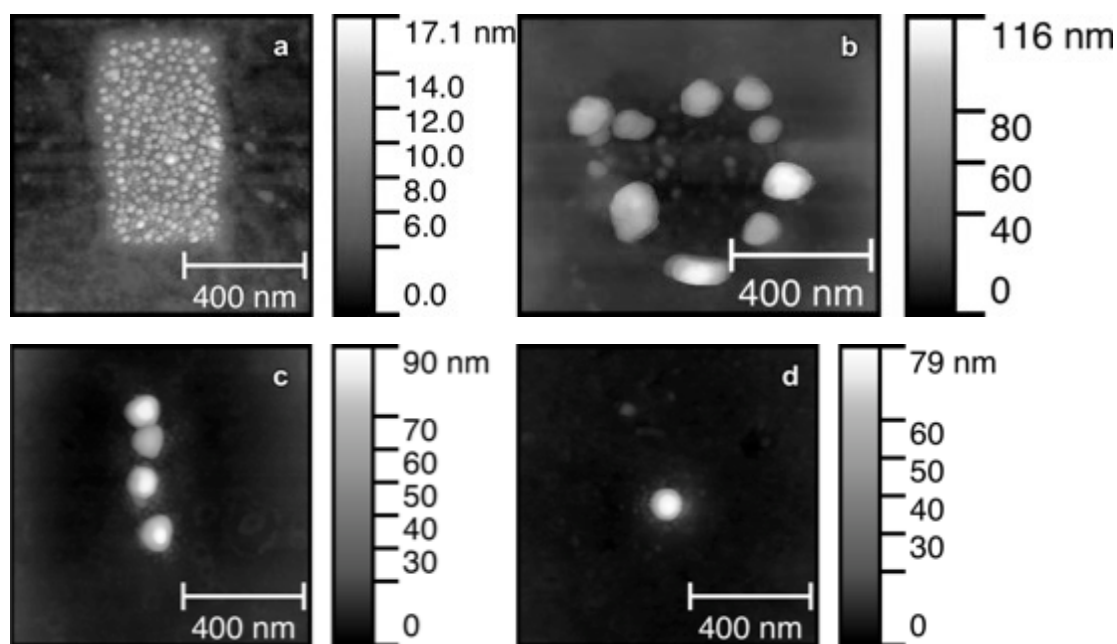


Рис. 2. Примеры серебряных nanoостровковых структур, полученных при помощи разработанной методики двумерного структурирования с использованием различных электродов, и разных параметров электрополевой модификации и отжига [A4]. Изображения получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

был ограничен характерными размерами электрода-шаблона 200 нм. Показано, что при использовании такого структурирования можно получать nanoостровки значительно больших, чем в неструктурированной плёнке,

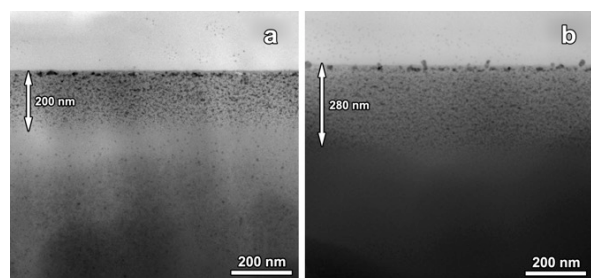


Рис. 3. Серебряные наночастицы, сформировавшиеся в ионно-обменном стекле в ходе отжига в водороде при 300°C в течение 7,5 (a) и 15 минут (b) [A4]. Изображения получены при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

размеров – вплоть до 150-200 нм. 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 (Рис. 3).

В третьей главе представлены результаты экспериментальных и численных исследований резонансных свойств ряда изготовленных наноструктур, 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 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.

Исследование спектров оптического поглощения показало, что спектральный максимум поглощения nanoостровковых плёнок серебра,

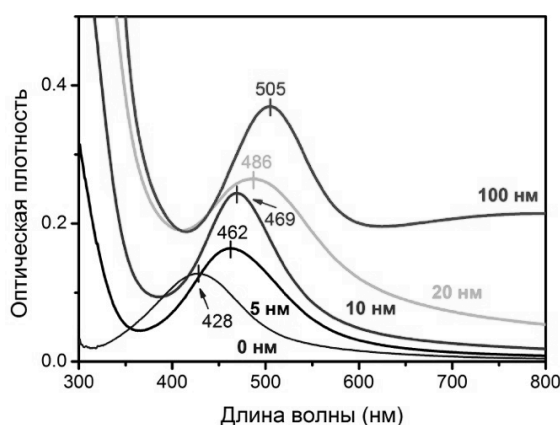


Рис. 4. Спектры оптического поглощения серебряных nanoостровковых плёнок, покрытых слоями TiO₂ различных толщин (обозначены рядом с кривыми) [A9]. Поглощение подложки вычтено. Отмечены положения поверхностного плазмонного резонанса. Плёнки выращены в ходе отжига в водороде в течение 10 минут при температуре 150°C, перед этим стекло было подвергнуто ионному обмену в расплаве Ag_{0,05}Na_{0,95}NO₃ при температуре 325°C в течение 20 минут.

достигает 100 нанометров как nanoостровковых плёнок (Рис. 4).

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. Продemonстрирована 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

Исследована модификация резонансных свойств стеклометаллических композитов под действием интенсивного лазерного излучения (Рис. 5). 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.

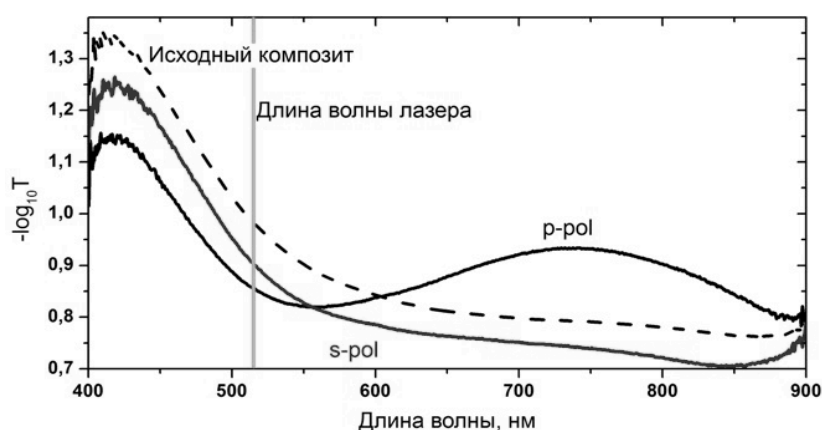


Рис. 5. Спектры поглощения стеклометаллического композита до (пунктир) и после лазерной модификации с экспозицией $0,5 \text{ Дж/см}^2$ (сплошная линия) в s- и p-поляризованном свете. Вертикальная линия обозначает длину волны модифицирующего лазера [A7].

Продemonстрирована применимость изготовленных серебряных наноостровковых плёнок в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Исследовано влияние диэлектрического покрытия пленок на коэффициент усиления рассеяния (Рис. 6).

Исследованы нелинейно-оптические свойства серебряных наноостровковых плёнок и структур на их основе, а именно генерация второй и третьей оптической гармоник. Продemonстрирована зависимость интенсивности генерации второй гармоники от толщины диэлектрического покрытия (Рис. 7).

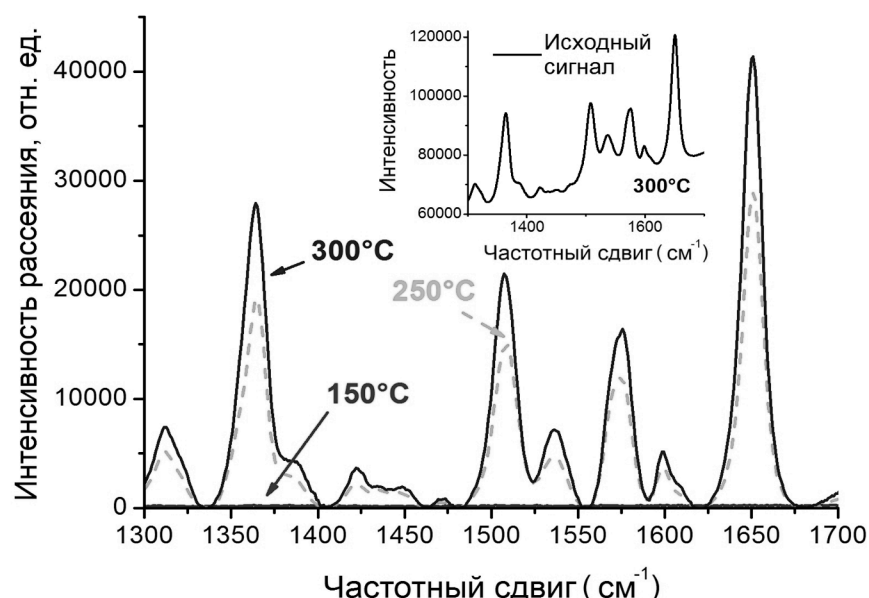


Рис. 6. [A9] Спектры гигантского комбинационного рассеяния родамина 6G, нанесенного на островковые плёнки, выращенные при отжиге ионообменных стёкол при температуре 150°C, 250°C, и 300°C, перед этим стекла были подвергнуты ионному обмену в расплаве $\text{Ag}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NO}_3$ при температуре 325°C в течение 20 минут. Мощность лазера 50 мВт, диаметр пучка 5 мкм, время накопления сигнала 10 с. Врезка: необработанный сигнал с фоновой флуоресценцией.

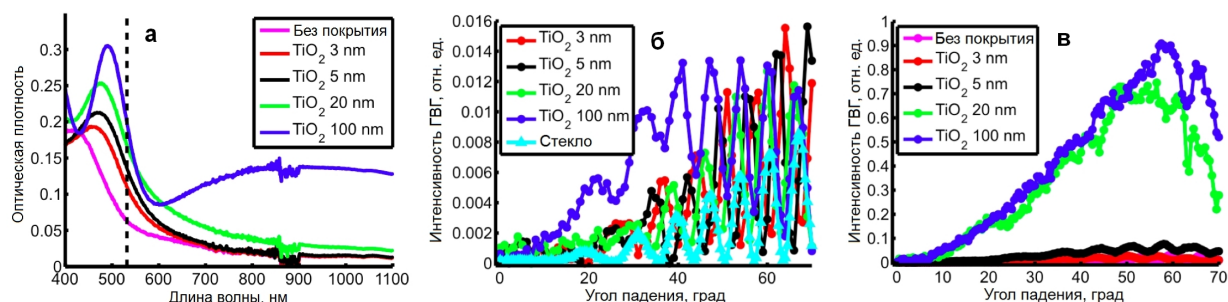


Рис. 7. а) Спектры поглощения образцов с серебряной наноостровковой плёнкой, покрытой слоями TiO_2 различной толщины и без покрытия. б) Зависимость интенсивности генерации второй гармоники от угла падения для стекла и стекла с покрытиями TiO_2 . в) Зависимость интенсивности генерации второй гармоники от угла падения для серебряной наноостровковой плёнки, покрытой слоями TiO_2 различной толщины и без покрытия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- 1) Разработана методика получения самоорганизующихся заданным образом в соответствии с конфигурацией используемого при поляризации стекол электрода-шаблона структур из nanoостровков серебра формирующихся на поверхности стекла за счёт обратной диффузии;
- 2) Установлены зависимости резонансных свойств самоорганизующихся на поверхности стекла серебряных nanoостровковых плёнок от режимов их изготовления;
- 3) Продемонстрирована возможность управления спектральным положением плазмонного резонанса резонанса посредством нанесения диэлектрического покрытия;
- 4) Продемонстрирована возможность управления дихроизмом стеклометаллических нанокомпозитов при облучении их лазером;
- 5) Показана применимость самоорганизующихся при обратной диффузии серебряных nanoостровковых плёнок в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния;
- 6) Исследована генерация второй и третьей оптической гармоник серебряными nanoостровковыми плёнками и структурами, установлена зависимость эффективности генерации второй гармоники от толщины диэлектрического покрытия.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 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. M. Gaio, M. Castro-Lopez, J. Renger, N. van Hulstbc, R. Sapienza // *Faraday Discussions*. – 2015. – V.178. – P.237–252.
4. C.M. Watts, X. Liu, W.J. Padilla // *Advanced Materials*. – 2012. – V.24. – P.OP98–OP120.
5. M. Kauranen, A.V. Zayats // *Nature Photonics*. – 2012. – V.6. – P.737–748.
6. P. Xu, L. Kang, N. H. Mack, K. S. Schanze, X. Han, H. L. Wang // *Scientific Reports*. – 2013. – V.3. – P.2997.
7. C. Clavero // *Nature Photonics*. – 2014. – V.8. – P.95–103.
8. Kim, H. Choi, C. Nahm, B. Park // *Electronic Materials Letters*. -2012. – V.8. – N.4. – P.351-364.
9. C.J. Orendorff, T.K. Sau, C.J. Murphy // *small*. – 2006. – V.2. – N.5. – P.636 – 639.
10. H. Weia, H. Xu // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – P.10794-10805.
11. E. Ringe, B. Sharma, A.-I. Henry, L.D. Marks, R.P. Van Duyne // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V.15. – P.4110—4129.