

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Поволоцкая Анастасия Валерьевна

Лазерно-индуцированное формирование гибридных С-Аu-Аg наночастиц и исследование эффекта гигантского комбинационного рассеяния света на полученных структурах

01.04.21 – лазерная физика

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Машек Игорь Чеславович

Санкт-Петербург
2014

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор современного состояния исследований по теме диссертации	13
1.1 Гигантское комбинационное рассеяние света.....	13
1.1.1 Поверхностный плазмонный резонанс металлических наносфер (дипольное приближение).....	16
1.1.2 Применимость модели Друде на сверхмалые частицы	17
1.1.3 Примеры реализации ГКР спектроскопии	19
1.2 Гибридные материалы	26
1.2.1 Гибридные материалы металл-углерод	28
1.3 Методы формирования наноструктур	35
1.4 Модели описания линейных оптических свойств гибридных наноструктур	40
1.4.1 Ламинарная структура.....	43
1.4.2 Модель Максвелла-Гарнетта	45
1.4.3 Модель Бруггемана.....	46
Глава 2. Описание экспериментальных установок и методов формирования и исследования гибридных наноструктур	48
2.1 Лазерный метод формирования ГКР-активных наноструктур	48
2.2 Экспериментальный комплекс по лазерному осаждению из жидкой фазы для формирования ГКР-активных наноструктур.....	62
2.3 Оборудование для исследования физико-химических и функциональных свойств.....	65
Глава 3. Гибридные С-Au-Ag наноструктуры, получение и исследование физико-химических свойств	70
3.1 Исследование металлической фазы	74
3.2 Исследование углеродной фазы	78
3.2.1 ИК-Фурье спектроскопия.....	79
3.2.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	82
Глава 4. Оптические и функциональные свойства гибридных С-Au-Ag наноструктур.....	88

4.1 Влияние условий формирования на свойства наноструктур	88
4.1.1 Влияние дозы лазерного воздействия на свойства наноструктур	88
4.1.2 Влияние отжига на свойства наноструктур	91
4.2 Оптические свойства гибридных наноструктур	95
4.3 Функциональные свойства гибридных наноструктур	100
Основные результаты и выводы	112
Литература	116

Введение

Объект исследования и актуальность темы. Одной из современных задач лазерной физики является развитие и повышение чувствительности лазерных методов анализа вещества [1, 2]. Так, например, в последние годы значительно возрос интерес к спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) как эффективному методу анализа следовых количеств веществ, что востребовано в различных областях, таких как биология, медицина, криминалистика, экология и т.п. [3, 4]. Главной особенностью ГКР для биомедицинских применений является то, что он, позволяет получать детальную информацию о структуре и ориентации молекул (белков, антител, ДНК) в том числе *in vivo* в составе живых систем, без их разрушения [5]. Основными преимуществами метода также являются простота пробоподготовки и усиление сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) до 10^{14} раз, что обеспечивает возможность детектирования ультранизких концентраций исследуемых веществ вплоть до единичных молекул [6-8].

Метод ГКР основан на эффекте плазмонного резонанса, которым обладают наночастицы (НЧ) металлов (например, серебро (Ag), золото (Au), платина (Pt)) [9-11]. Принято считать, что существует два основных механизма увеличения сечения комбинационного рассеяния адсорбированных молекул: первый - электромагнитный механизм, который состоит в том, что коллективные осцилляции электронов на поверхности металлических НЧ возбуждают сильное ближнее поле в исследуемых молекулах [12-14]. Второй - химический механизм, который основан на переносе заряда между исследуемой молекулой и металлической наночастицей. Общий коэффициент усиления складывается из химического и электромагнитного усиления [4, 15, 16].

Классическими материалами для реализации ГКР являются металлические наноструктуры с размером от 1 до 100 нм. При этом, как

правило, такие ГКР-активные наноструктуры деградируют со временем, поскольку поверхность металла не защищена вследствие чего может происходить окисление металла, а так же агломерация наночастиц [17, 18]. В связи с этим на протяжении последних лет проводятся разработки гибридных материалов для ГКР, в которых наночастицы стабилизированы матрицей – это может быть оксид кремния, полистирол, углерод или другие диэлектрические либо полупроводниковые материалы [19-21]. Весьма интересным и перспективным в качестве матрицы представляется углерод, который не только предотвращает деградацию наночастиц в окружающей среде, но и обеспечивает хорошую биосовместимость вследствие химической инертности [22-25].

При разработке и создании ГКР-активных подложек большое внимание исследователей уделялось монометаллическим наночастицам [26-29]. Однако впоследствии было обнаружено, что сплавы благородных металлов имеют ряд преимуществ [30-33]. Так, например, золото больше подходит для биомедицинских применений из-за его высокой биосовместимости и химической стойкости, при этом именно серебро дает максимальное усиление ГКР во всем видимом диапазоне спектра из-за существенно большего (по сравнению с Au) сечением резонансного поглощения [34]. Таким образом, биметаллическая система Au-Ag представляет особый интерес в связи с возможностью обеспечения, как высоких коэффициентов усиления, так и хорошей биосовместимости и химической стойкости. Кроме того для биметаллических Au-Ag наночастиц возможна перестройка полосы плазмонного резонанса в пределах от ~ 410 нм (Ag НЧ) до ~ 520 нм (Au НЧ) в зависимости от соотношения металлов, что позволяет создавать требуемые наночастицы для различных длин волн возбуждения ГКР [35, 36].

Таким образом, задача создания гибридных материалов для ГКР, в которых матрицей является углерод, а внедренные наночастицы являются сплавами, например, Au-Ag, представляется чрезвычайно актуальной. В настоящее время в литературе, однако, существует небольшое количество

работ, посвященных созданию и исследованию подобных структур, что определяется сложностью их синтеза [24, 35-45]. Методы создания гибридных материалов, содержащих моно- либо биметаллические наночастицы в углеродной матрице, как правило, многостадийны: сначала производится синтез всех составных компонентов по отдельности, а на последующих этапах процедуры синтеза происходит их взаимное внедрение или объединение [46]. Получаемые гибридные наноструктуры, как правило, неоднородны по составу и морфологии, а также достаточно нестабильны и разрушаются со временем.

На данный момент разработано большое количество различных методов создания наноматериалов. Их можно условно разделить на химические и физические методы. Химические методы, как правило, многостадийны, длительны по времени, используют токсичные вещества. Физические методы более эффективны, они могут быть основаны на разных видах напыления, кристаллизации, деформации или измельчении. В отдельный класс физических методов можно выделить лазерные методы, поскольку значительный вклад в прогресс в области нанотехнологий и науке о наночастицах получен благодаря применению различных лазеров. К таким методам относятся, в первую очередь, различные варианты лазерной абляции (в вакууме, газовой фазе и жидкости), а также прямой лазерный синтез наночастиц в жидкой фазе, лазерная нанолитография. Лазерные методы весьма эффективны и благодаря возможности точного контроля параметров лазерного излучения позволяют получать наночастицы требуемого состава и морфологии. Однако разработанные к настоящему времени лазерные методы синтеза позволяют формировать моно- либо биметаллические наночастицы или наночастицы соединений металлов. При этом получение с использованием лазерного излучения гибридных наноструктур, состоящих из металлических наночастиц и матрицы заданного состава и морфологии, мало обсуждается в современной литературе. Несколько исследований посвящено получению таких гибридных наноструктур в результате облучения смеси

заранее приготовленных водных растворов отдельных компонент (металлической и углеродной) наносекундными лазерными импульсами. Следствием облучения является термическое спекание углерода и металлических наночастиц [46].

Одной из задач современной лазерной физики является разработка новых управляемых лазерных методов создания наноструктур и материалов, что с учетом вышесказанного определяет актуальность работы, которая направлена на разработку нового лазерного метода формирования ГКР-активных наноматериалов и изучение физических принципов влияния структуры и состава таких систем на плазмонный резонанс и эффект усиления ГКР.

Целью диссертационной работы являлась разработка лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур, в состав которых входят наночастицы благородных металлов и углеродная матрица. Исследование физико-химических свойств полученной системы, а так же изучение ее функциональных свойств, таких как гигантское комбинационное рассеяние света и сорбция. Исследование влияния физико-химических характеристик (размер, морфология, состав) полученных систем на ее оптические свойства. Сопоставление экспериментальных данных и модельных расчетов оптических свойств системы, обладающей плазмонным резонансом. Исследование функциональных свойств полученной системы на следующих объектах: стандартные красители, суперэкоксиканты, биологические материалы.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие задачи:

- [I] Разработка физических основ лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур;
- [II] Создание гибридных наноструктур системы С-Au-Ag на основе полученного метода;

- [III] Исследование физико-химических характеристик (размер, морфология, состав) полученных гибридных наноструктур методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии энергетической дисперсии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии поглощения;
- [IV] Исследование влияния дозы лазерного воздействия и температуры отжига на состав, морфологию и размер гибридных C-Au-Ag наноструктур;
- [V] Исследование оптических свойств полученной системы и сопоставление с модельным экспериментом;
- [VI] Исследование ГКР-активности полученных гибридных наноструктур на стандартных красителях (Родамин 6Ж и Бриллиант зеленый) в зависимости от их физико-химических свойств (состав, морфология);
- [VII] Получение сигнала ГКР низких концентраций суперэкоксикантов (антрацен) и биологических объектов (препарат крови, альбумин).

Научная новизна:

- [I] Разработан новый лазерный метод формирования ГКР-активных наноструктур.
- [II] Впервые при помощи разработанного метода получены гибридные наноструктуры системы углерод-золото-серебро.
- [III] Показано, что полученные гибридные C-Au-Ag наноструктуры представляют собой сферы (диаметр от 20 до 300 нм) из гидрогенизированного углерода со стохастически распределенными в объеме биметаллическими Au-Ag нанокластерами (диаметр от 2 до 5 нм).
- [IV] Показано, что полученные гибридные C-Au-Ag наноструктуры обладают плазмонным резонансом и их оптические свойства описываются моделью Максвелла-Гарнетта.
- [V] Показано, что полученные гибридные C-Au-Ag наноструктуры являются ГКР-активными и обладают сорбционными свойствами.

[VI] Продемонстрирована возможность использования гибридных C-Au-Ag наноструктур для детектирования и идентификации суперэкоксикантов и биологических объектов методом ГКР.

Научная и практическая ценность. Разработаны физические принципы лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур. Выполненные исследования позволили предложить эффективный одностадийный способ получения гибридных наноструктурированных материалов, основанный на воздействии низкоинтенсивного лазерного излучения на раствор металлоорганического комплекса. Результатом лазерного воздействия является формирование углеродно-металлических наноструктур. Предложен новый гибридный C-Au-Ag материал для сорбции и усиления сигнала КРС исследуемых веществ с малой концентрацией.

Положения, выносимые на защиту:

[I] Разработанный лазерный метод позволяет получать гибридные C-Au-Ag наноструктуры, на которых наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния света. Показано, что наноструктуры формируются в результате резонансного возбуждения физической системы (металлоорганического комплекса) низкоинтенсивным непрерывным лазерным излучением с энергией квантов в диапазоне от 3 до 4.5 эВ.

[II] Установлено методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-Фурье и спектроскопии поглощения, что полученные наноструктуры представляют собой гибридный материал: сферы из аморфного гидрогенизированного углерода (20-300 нм) со стохастически распределенными в объеме биметаллическими Au-Ag нанокластерами (2-5 нм).

[III] Показано, что размер, морфология и состав гибридных C-Au-Ag наноструктур могут быть получены с наперед заданными параметрами на этапе лазерного синтеза при дозах лазерного облучения от 6 до 90 Вт*с/см² и последующего отжига при нормальных условиях с температурой отжига от

~100 до 300 °С. Спектры поглощения гибридных наноструктур определяются составом, средним размером металлических наночастиц и расстоянием между металлическими наночастицами.

[IV] Показано, что наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния света для низкоконцентрированных растворов органических и биологических веществ (растворы РБЖ (10^{-6} г/л), антрацена (10^{-6} г/л), крови (2 г/л), альбумина (10^{-2} г/л)) на гибридных С-Au-Ag наноструктурах. Коэффициент усиления комбинационного рассеяния света составляет более $5 \cdot 10^5$.

Достоверность результатов и выводов работы обеспечивается воспроизводимостью полученных данных и теоретическими расчетами.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

Международная конференция «Приоритетные направления научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения» STRANN, St. Petersburg, Russia, 2014; VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014»; International student conference “Science and Progress” St. Petersburg, Russia, 2013; X Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых, СПбГУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, 2013; ICONO/LAT 2013 Moscow, Russia; Международная практическая научно-конференция «Роль лауреатов Нобелевских премий в развитии мировой цивилизации и научно-технического прогресса», Санкт-Петербург, Россия, 2013; Laser Optics, St. Petersburg, Russia, 2012; Humboldt Colloquium "The Role of Fundamental Sciences in Society" 2012; I Всероссийский конкурс молодых ученых, Санкт-Петербург, Россия, 2012; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2012; Международная конференция «Приоритетные направления научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения» STRANN, St.

Petersburg, Russia, 2011; International student conference “Science and Progress”
St. Petersburg, Russia, 2011.

Публикации и личный вклад автора:

По теме диссертации опубликованы 6 статей в журналах ВАК, 1 патент, 1 монография и 12 тезисов докладов. Личный вклад автора заключается в том, что диссертантка принимала участие в постановке и решении задач, обработке и обсуждении полученных результатов; выбор общего направления исследований и оптимальных методик измерения и расчетов осуществлялись в соавторстве с сотрудниками СПбГУ, в первую очередь – с И.Ч. Машеком, А.А. Маньшиной, А.В. Поволоцким и с Д.А. Ивановым. Подавляющее большинство представленных в диссертации экспериментальных результатов получены автором лично.

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, и списка литературы. В первой главе диссертации отражена актуальность использования метода гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) для обнаружения и детектирования следовых количеств веществ. Описаны наиболее широко применяемые современные лазерные методы создания ГКР-активных материалов. Цель обзора - систематизирование знаний о методах формирования, функциональных свойствах и возможных моделях описания сложных физических систем - гибридных материалов, состоящих из наночастиц благородных металлов, помещенных в диэлектрическую матрицу. Рассматриваются возможные применения гибридных материалов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света для решения задач биофизики, физики поверхности, аналитической химии и т.д.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки и лазерной методики создания ГКР-активных наноструктур, а так же методам

исследования состава, структуры и оптических свойств полученных наноструктур.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты по формированию гибридных С-Au-Ag наноструктур, атак же исследованию их физико-химических свойств.

В четвертой главе обсуждаются функциональные свойства гибридных С-Au-Ag наноструктур, полученных лазерным методом формирования ГКР-активных наноструктур.

Общий объем диссертации 129 страниц машинописного текста, включая 68 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 160 наименований.

Глава 1. Обзор современного состояния исследований по теме диссертации

Нанотехнологии в последнее время стали одной из наиболее перспективных и динамично развивающихся областей знаний. Активное развитие таких технологий по всему миру обеспечивается междисциплинарностью исследований, широким взаимопроникновением идей и разработок, интеграцией методов и процессов из различных областей знаний, а также созданием композитных наноматериалов из различных по своей природе и происхождению веществ. Современные нанотехнологии трансформируют и модифицируют устоявшиеся научные дисциплины и позволяют открывать новые направления исследований. Широкий интерес к наноматериалам обусловлен тем, что при переходе в наноразмерное состояние происходит изменение ряда фундаментальных свойств вещества. Установлено [47], что в системах, которые содержат наночастицы ≤ 100 нм, наблюдаются такие размерные эффекты, которые не характерны для макро состояний. В наночастицах отношение площади поверхности к объему намного больше, чем в макро объектах, что приводит к относительно большим значениям свободной энергии поверхности наночастиц.

Исследование наночастиц металлов играет основополагающую роль в развитии современной науки о нанотехнологиях. В связи с тем, что такие нанообъекты обладают широким спектром возможностей для их практического применения, где будут использованы специфические свойства металлических наночастиц, и материалов, которые модифицированы с их помощью.

1.1 Гигантское комбинационное рассеяние света

Спектроскопия КРС является эффективным методом исследования строения макромолекул и их конформационных изменений, а также

используется для изучения структуры, состава вещества и его взаимодействия с окружающей средой, что важно для фармацевтики, экологии, аналитической химии [48, 49], биосенсорике [50, 51], биомедицинской диагностики и наномедицины [52-54]. В то же время, этот метод отличается низкой чувствительностью. Однако возможности метода КРС сильно возрастают при использовании специально созданных подложек, на которые наносится исследуемое вещество. В начале 80-х годов такую разновидность метода назвали спектроскопией гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Этот подход позволил резко снизить необходимую концентрацию исследуемого вещества, а также повысить информативность за счет высокой селективности анализа. На данный момент метод ГКР является одним из наиболее чувствительных и эффективных методов детектирования очень малых концентраций вещества [48-50, 53, 54]. Для реализации этого метода обычно используются наночастицы благородных металлов или специально созданные подложки, в которых наблюдается поверхностный плазмонный резонанс. При возбуждении образца, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью, покрытой серебром, золотом или платиной, лазерным излучением с соответствующей длиной волны интенсивность спектров КРС адсорбированных молекул усиливается на несколько порядков [55-57].

Существует достаточно большое количество теорий, объясняющих эффект ГКР [4], однако наиболее популярным и экспериментально подтвержденным является объяснение в терминах резонансного КРС, обусловленного электромагнитным механизмом. В основе электромагнитного механизма лежит резонансное взаимодействие оптического излучения с поверхностными плазмонами, приводящее к резкому возрастанию локального электромагнитного поля. Другим объяснением ГКР в настоящее время принято считать химический механизм [58]. В случае химического механизма считается, что под воздействием оптического излучения увеличивается поляризуемость молекул,

адсорбированных на поверхности металлических наночастиц. Увеличение поляризуемости связывают, как правило, или с увеличением дипольного момента молекул, или с переносом заряда с металлической наночастицы на адсорбированную молекулу. Общий коэффициент усиления складывается из химического и электромагнитного усиления.

Успешная реализация метода ГКР в значительной степени зависит от взаимодействия между адсорбированными молекулами и поверхностью плазмонных структур. Часто в качестве материала подложек для ГКР используются такие металлы, как золото (Au), серебро (Ag) и медь (Cu), хотя наиболее распространенными металлами для создания ГКР-активных наночастиц в настоящее время являются золото и серебро [59]. Во-первых, коэффициент усиления локального поля, который прямо пропорционален квадрату отношения действительной части диэлектрической проницаемости к мнимой, в оптическом диапазоне длин волн для серебра значительно выше, чем для других металлов, поскольку в этом диапазоне величина мнимой части диэлектрической проницаемости серебра меньше, чем у остальных [60]. С другой стороны, золото является более стойким металлом к окружающей среде по сравнению с серебром, которое легко окисляется. Медь крайне редко рассматривается в качестве материала для ГКР-активных подложек из-за своей высокой реакционной способности на воздухе. Наночастицы всех трех металлов имеют плазмонную активность в большей части видимого и ближнего инфракрасного диапазона длин волн, используемых для большинства измерений КРС. Для применения в аналитических целях в спектроскопии ГКР в настоящее время используются, в основном, два типа наноструктурированных материалов на основе серебра или золота. Первый тип материалов – заранее приготовленный коллоидный раствор наночастиц серебра, к которому добавляют анализируемый раствор [61]. Второй тип материалов – стеклянные подложки с нанесенными на них наночастицами серебра или золота.

Диэлектрические (оптические) и геометрические свойства металлов определяют возбуждение плазмонного резонанса. В оптическом диапазоне длин волн у металлов действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, из-за чего происходит быстрое затухание света в объеме. Однако на границе раздела металл-диэлектрик при взаимодействии электромагнитной световой волны с поверхностью металла возникают поверхностные плазмоны – коллективные колебания обобществленных электронов, которые, попадая в резонанс с электромагнитной волной падающего света, приводят к резкому усилению поля вблизи поверхности. Максимальное усиление достигается, как правило, на вершинах неоднородностей, или в зазоре между наночастицами, в так называемых “горячих точках” (геометрический фактор).

1.1.1 Поверхностный плазмонный резонанс металлических наносфер (дипольное приближение)

Классическое описание взаимодействия оптической электромагнитной волны с металлическими наночастицами основано на смещении облаков свободных электронов, создающем пространственно-разнесенные нескомпенсированные заряды – электрический диполь. При этом колебания электронных плотностей происходят на поверхности металлических наночастиц и определяются поляризацией этой поверхности. Собственная частота осцилляций локализованных свободных электронов называется плазмонным резонансом. Для элементарного описания плазмонного резонанса используется дипольное приближение и теория Друде. Поглощение и рассеяние света в рамках такой модели описания определяются электростатической поляризуемостью α_0 , которая выражается для малой металлической сферы в однородной диэлектрической среде следующим выражением:

$$\alpha_0 = \frac{3V}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (1.1)$$

где ε – оптическая диэлектрическая проницаемость сферической частицы радиусом a и объемом V , ε_m – диэлектрическая проницаемость среды.

Тогда интегральные сечения поглощения C_{abs} , рассеяния C_{sca} и экстинкции C_{ext} будут выражаться:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{12\pi k}{a^3} \frac{\varepsilon_m \text{Im}(\varepsilon)}{|\varepsilon - \varepsilon_m|^2} |\alpha|^2 + \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha|^2 \cong 4\pi k \text{Im}(\alpha), \quad (1.2)$$

где $k = 2\pi \varepsilon_m^{1/2} / \lambda$ – волновое число в среде, λ – длина волны в вакууме, α – перенормированная поляризуемость:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \varphi(ka) a^{-3} \alpha_0}, \quad (1.3)$$

где $\varphi(ka)$ учитывает эффекты радиационного затухания:

$$\varphi(ka) = 2 + 2(ika - 1) \exp(ika) \cong -(ka)^2 - i \frac{2}{3} (ka)^3. \quad (1.4)$$

Для малых частиц ($a \ll \lambda$) выражение перенормируемой поляризуемости сводится к приближению:

$$\alpha = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - i(2/3)(ka)^3(\varepsilon - \varepsilon_m)}. \quad (1.5)$$

Физический смысл мнимой части в знаменателе – затухание осцилляций диполя в результате обратного действия поля на диполь.

1.1.2 Применимость модели Друде на сверхмалые частицы

В приближении малости металлических наночастиц можно пренебречь рассеянием оптической электромагнитной волны: $C_{abs} = C_{ext} = 4\pi k \text{Im}(\alpha = \alpha_0)$, тогда поляризуемость будет иметь резонанс при условии:

$$\varepsilon(\omega_{max} \equiv \omega_0) = \varepsilon(\lambda_{max}) = -2\varepsilon_m. \quad (1.6)$$

Согласно теории Друде функция диэлектрической проницаемости объемного металла выражается формулой:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)}, \quad (1.7)$$

где ε_{ib} – вклад межзонных электронных переходов, ω_p – частота свободных плазмонных колебаний свободных электронов, γ_b – объемная константа затухания:

$$\gamma_b = l_b/v_F, \quad (1.8)$$

где l_b – длина свободного пробега электронов, v_F – скорость Ферми. Таким образом, сечение поглощения можно выразить:

$$C_{abs} = \pi a^2 \frac{12ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{ib})^2} \frac{\omega_p^2(\gamma_b/\omega)(\omega + \gamma_b)^2}{(\omega^2 + \gamma_b^2 - \omega_0^2)^2 + \omega_0^4\gamma_b^2/\omega^2}. \quad (1.9)$$

Резонансная плазмонная частота ω_0 и соответствующая ей длина волны определяются уравнениями:

$$\omega_0 = \omega_p(\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m)^{-1/2}, \quad (1.10)$$

$$\lambda_0 = \lambda_p(\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m)^{1/2}, \quad (1.11)$$

где $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ – длина волны объемных колебаний электронного облака. Вблизи резонансной частоты выражение для сечения поглощения сводится к формуле контура Лорентца:

$$C_{abs} = \pi a^2 \frac{3ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{ib})^2} \frac{\omega_p^2(\gamma_b/\omega)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2/4}. \quad (1.12)$$

Этим выражением определяется первый резонанс для сферической металлической частицы. Возбуждение более высоких резонансных мод так же возможно и для n -ой резонансной моды в соответствии с условиями резонансов для парциальных коэффициентов Ми можно вывести:

$$\omega_n = \omega_p(\varepsilon_{ib} + \varepsilon_m(n + 1)/n)^{-1/2}. \quad (1.13)$$

При переходе от объемных металлов к наночастицам на величину длины свободного пробега электронов в металле накладываются размерные ограничения. Если принять, что отклонение функции диэлектрической проницаемости среды отклоняется от объемного значения в связи с размерными эффектами, то можно расширить применимость модели Друде на сверхмалые частицы. Тогда поправка в диэлектрическую функцию будет иметь вид:

$$\Delta\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_b^{Dr}(\omega) - \varepsilon_p^{Dr}(\omega, a) = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} - \frac{\omega_{pa}}{\omega(\omega + i\gamma_p)}, \quad (1.14)$$

где $\gamma_b = \tau_b^{-1}$ – константа затухания в объемном металле, τ_b – среднее время пробега электронов в объемном металле, ω_{pa} – резонансная плазмонная частота для частицы размером a , γ_p – размерно-зависимая константа затухания:

$$\gamma_p = \tau_p^{-1} = \gamma_b + \gamma_s = \gamma_b + Av_F/L_{eff}, \quad (1.15)$$

где τ_p – среднее время пробега электрона в частице, γ_s – размерно-зависимый вклад в константу затухания, A – безразмерный параметр, L_{eff} – эффективный средний пробег электрона. Стандартными значениями для сферических частиц являются $L_{eff} = a$ для изотропного рассеяния и $L_{eff} = 4a/3$ для диффузного рассеяния.

1.1.3 Примеры реализации ГКР спектроскопии

Большим преимуществом ГКР является его способность идентифицировать химические вещества и получать достаточно полную информацию об их структуре и взаимодействии с окружающей средой, что немаловажно для совершенно различных областей науки от материаловедения до биохимии. Ниже представлено несколько вариантов применения ГКР.

Благодаря гигантскому усилению электромагнитного поля в “горячих точках” в последнее время повышенное внимание уделяется наночастицам золота несферической формы в виде суспензии или нанесенные на поверхность подложки для их использования в ГКР-спектроскопии [50, 62, 63]. Теоретические расчеты усиления электромагнитного поля в зависимости от формы частиц (в том числе треугольных нанопризм) и их окружения проведены в работах [64-67]. Однако экспериментальных работ, подтверждающих теоретические расчеты, совсем немного [68-70].

Монокристаллы золота в виде плоских нанопризм различной морфологии (правильных треугольников, треугольников с усеченными вершинами, гексагонов) получены авторами [71] в водной и неводной среде (рисунок 1.1). Для формирования пленки кристаллов золота на поверхности стекла использовались гексан и ацетонитрил.

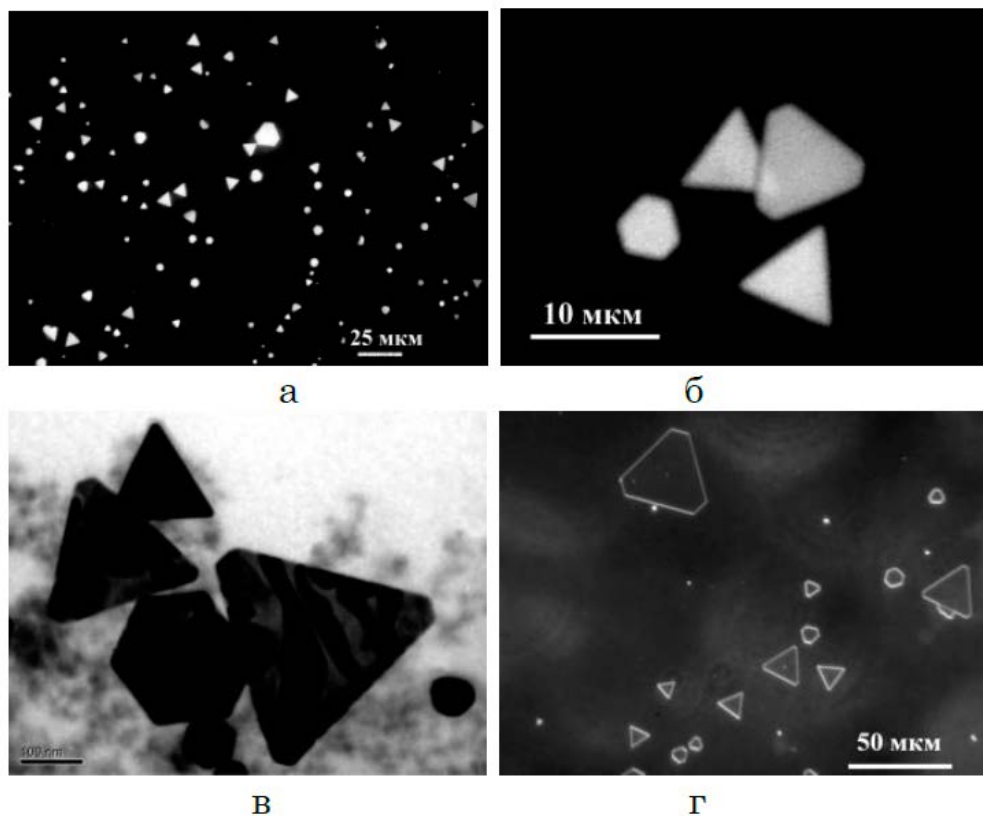


Рисунок 1.1 –Микрофотографии кристаллов золота, синтезированных в водной (а,б) и неводной (в, г) среде. Микрофотографии получены методом электронной (в) и оптической микроскопии в режиме светлого (а, б) и темного (г) поля [71].

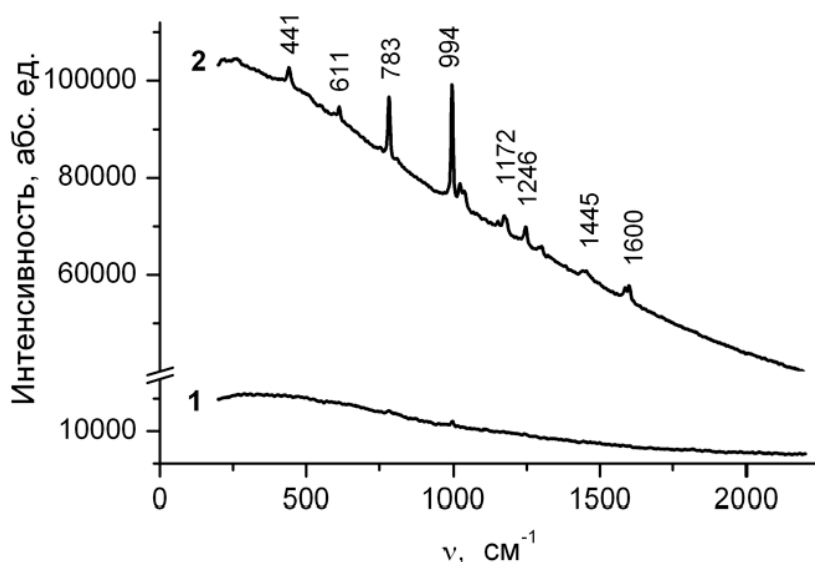


Рисунок 1.2 – Спектры КРС и ГКР родамина 6Ж с полиметилметакрилатом (ПММА), полученные с поверхности стекла - кривая 1 и с поверхности золотых кристаллов – кривая 2 [71].

Анализируемое вещество – родамин 6Ж (Р6Ж) с полиметилметакрилатом (ПММА) – в виде раствора наносились на стекло с кристаллами золота, и образец высушивался при комнатной температуре. На рисунке 1.2 представлены спектры КРС, измеренные с поверхности стекла (кривая 1 – контроль) и с поверхности золотых кристаллов – кривая 2. Как видно из рисунка 1.2, ГКР-спектр (кривая 2), измеренный с поверхности золотых кристаллов, имеет ряд интенсивных пиков, которые совсем не проявляются в спектре, полученном с поверхности стекла (кривая 1). Установлено, что интенсивность пика 994 см^{-1} в “горячей точке” на кристалле золота увеличивается в 10^4 раз по сравнению с таковым на кривой 1 (рисунок 1.2).

Использование метода ГКР эффективно в изучении топологии сверхмолекулярных комплексов, что обусловлено уникальными возможностями метода [72-74]:

1. Усиление КРС сигнала происходит только для молекул, находящихся на небольшом расстоянии ($<10\text{ \AA}$) от металлической

поверхности. При больших размерах молекул усиливаться будет только сигнал от их фрагментов, соприкасающихся с поверхностью. что позволяет оценить взаимное расположение фрагментов молекулы.

2. Коэффициент усиления ГКР для различных колебательных мод различный и максимален для мод, перпендикулярных к металлической поверхности, что позволяет оценить ориентацию молекул и их фрагментов относительно плоскости усиливающей поверхности.

На рисунке 1.3 представлены спектры КРС и ГКР топтекана [75].

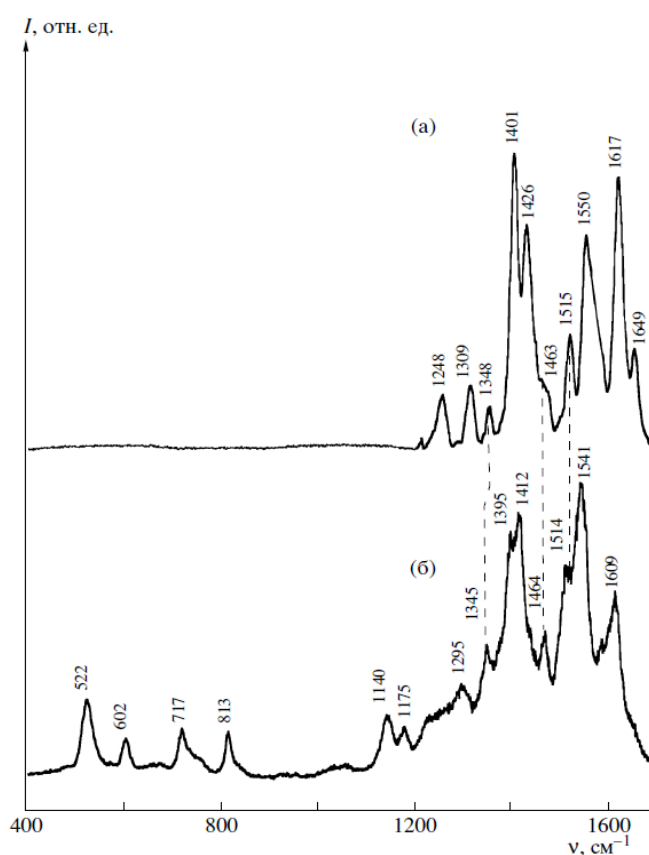


Рисунок 1.3 - Спектры комбинационного рассеяния света для топтекана а) КРС, б) ГКР [75].

Как видно из рисунка 1.3, для топтекана можно зарегистрировать полосы КРС только в диапазоне частот $1200\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, в то время как на спектре ГКР водного раствора топтекана (рН 6.8) появляются полосы в низкочастотной области спектра ($522, 602, 717$ и 813 cm^{-1}). Согласно работе

[42], эти полосы соответствуют внеплоскостным колебаниям молекулы и их усиление свидетельствует о том, что плоскость кольцевой системы молекулы топотекана не перпендикулярна плоскости усиливающей поверхности [76].

Достижение аналитического предела при помощи ГКР является центральным вопросом наноплазмоники. Исследования единичных молекул при помощи ГКР спектроскопии произвели революцию в био-визуализации и проведении манипуляций с единичными клетками. Спектры единичных молекул при помощи ГКР получены в основном на серебряных коллоидных наночастицах, которые случайным образом нанесены на поверхность стеклянных или кремниевых подложек. Низкие концентрации молекул ($< 10^{-8}$ М) обычно выбираются из того расчета, что статистически существуют не более одной молекулы на серебряную наночастицу. Высокоинтенсивные электромагнитные поля для детектирования единичных молекул обычно генерируются на стыке между наночастицами или на острых вершинах неоднородностей (так называемые «горячие точки»). Обширные исследования сосредоточены на создании «горячих точек» или повышении ГКР-активности наноструктур, таких как гетеродимеры серебра [77], нанозвезды [78] или изолированные специальной оболочкой наноструктуры [79].

В работе [80] для исследования единичных молекул Родамина 6Ж (Р6Ж) использованы нано-пористые пленки из $Au_{79}Ag_{21}$, которые содержат в себе большое количество «горячих точек» с локальным ГКР с коэффициентом усиления более 10^9 . Как показано на рисунке 1.4а сигнал КРС не детектируется для Р6Ж с концентрацией 10^{-10} М на гладкой поверхности. Длина волны возбуждения 532 нм.

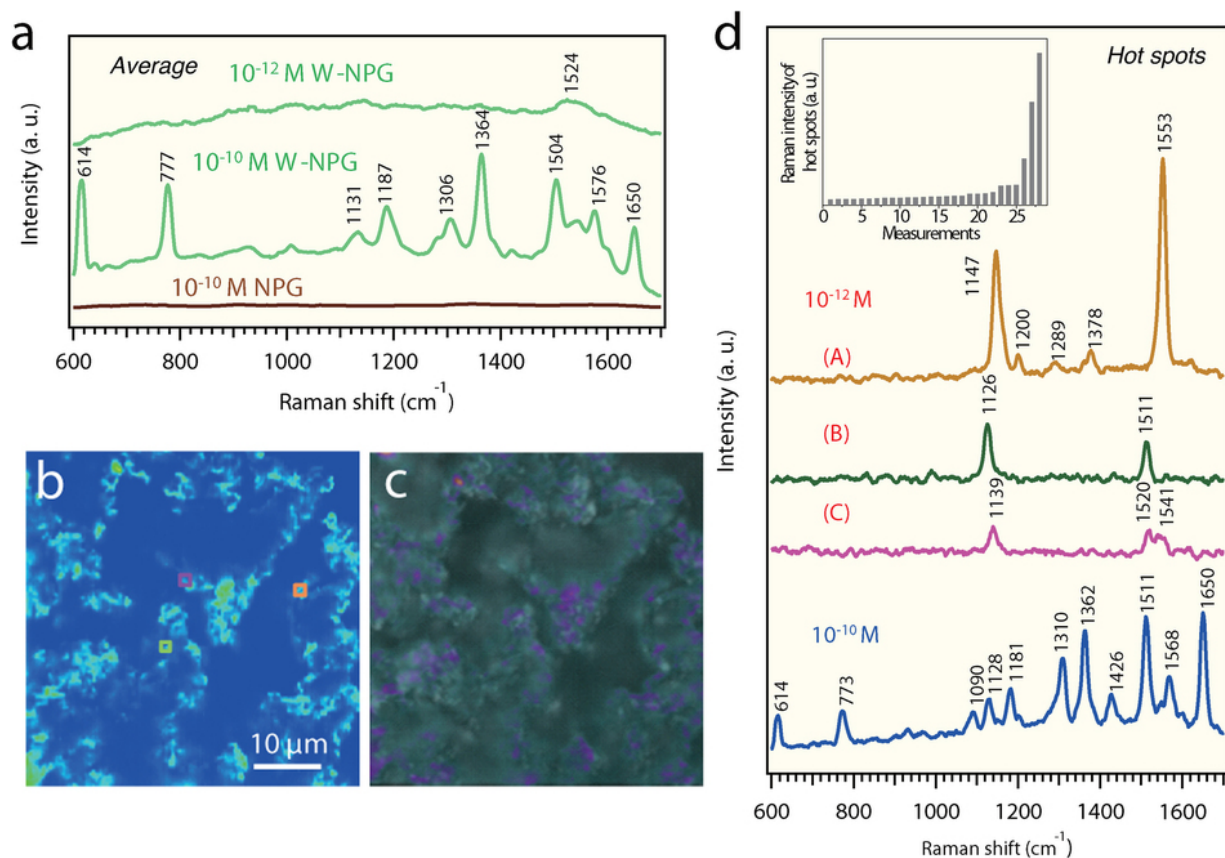


Рисунок 1.4 - а) спектры КРС и ГКР 10⁻¹⁰ и 10⁻¹² Р6Ж на поверхности гладкой и наноструктурированной пленки AuAg, б) КРС картирование, в) наложение картирования и СЭМ фотографии, д) спектры ГКР 10⁻¹⁰ и 10⁻¹² М Р6Ж, вставка – статистическое распределение интенсивности сигнала КРС на «горячих точках» [80]

Тем не менее, интенсивные характерные КРС полосы молекул Р6Ж той же концентрации получены на структурированной AuAg пленке. При дополнительном разбавлении Р6Ж до концентрации 10⁻¹² М (~0.25 молекулы на мкм²), возможность детектирования сохраняется, в спектре присутствуют характерные полосы Р6Ж. КРС картирование представлено на рисунке 1.4б. Наложение картирования и микрофотографии пористой структуры показывает, что максимальное увеличение сигнала КРС происходит на наиболее острых ребрах. На рисунке 1.4д представлен типичный спектр ГКР (синяя кривая), измеренный с «горячей точки» для 10⁻¹⁰ Р6Ж. Представлены спектры единичных молекул (А, В, С), измеренный с различных «горячих

точек» для 10^{-12} М Р6Ж (рисунок 1.4b). Вставка в рисунке 1.4d демонстрирует статистическое распределение интенсивности КРС от 28 «горячих точек» на карте КРС 10^{-12} М Р6Ж. Большинство «горячих точек» демонстрируют одинаковый коэффициент усиления, но около 1/10 «горячих точек» показывают усиление, увеличенное практически на порядок. Средний коэффициент усиления для пористых AuAg наноструктур составляет около $3 \cdot 10^8$. Достижение сверхсильного коэффициента усиления (до 10^{10} - 10^{11}), скорее всего, связано с суперпозицией высокой напряженности электрического поля и поляризуемости молекул.

Измерение спектров ГКР внутри живого организма (лат. *in vivo*), так же привлекает повышенное внимание исследователей [34]. Нанометки, принцип работы которых основан на эффекте ГКР, могут использоваться в качестве альтернативы флуоресцентным маркерам. Использование ГКР-активных нанометок позволит преодолеть такие недостатки, как фотообесцвечивание, перекрывание/наложение пиков полезного сигнала и неспособность функционировать в некоторых экстремальных условиях в биологической системе. В последнее время разработаны такие металлические наночастицы с КРС активными молекулами-репортерами, которые могут быть успешно применены для маркировки биологических систем в клетках и тканях в качестве неинвазивного метода визуализации с пикомолярной чувствительностью и возможностью многократного применения.

В работе [81] метод ГКР применялся для визуализации раковой опухоли молочной железы мыши.

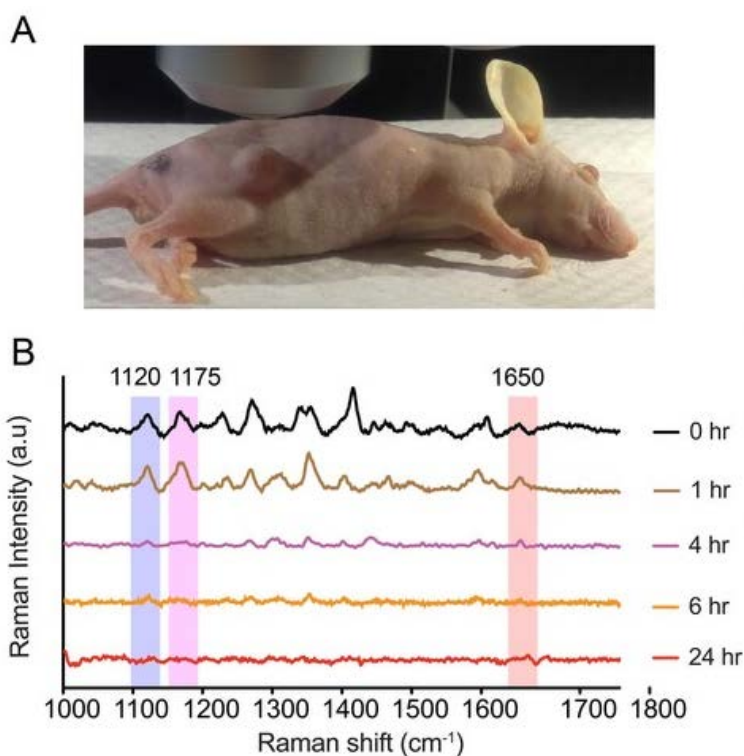


Рисунок 1.5 - детектирование *in vivo* раковой опухоли мыши а) изображение несущей опухоль мыши из испытываемой группы, используемой в эксперименте, б) ГРП спектры из опухоли трех различных нанометок: краситель (цианин5, малахитовый зеленый, Р6Ж) и Au НЧ с характеристическими пиками 1120, 1175 и 1650 cm^{-1} соответственно[81]

Как видно из рисунка 1.5В интенсивность сигнала КРС не обнаруживается через 6 часов после инъекции и нанометки выводятся быстро из организма из-за отсутствия специфического связывания. Таким образом, данные метки могут быть использованы для визуализации пораженных раковой опухолью областей.

1.2 Гибридные материалы

Нанокompозитные/гибридные материалы привлекают все возрастающий интерес, так как с ними связывают разработку новых приборов и устройств, благодаря тому, что свойствами гибридных

наноструктур можно управлять с помощью подбора морфологии, состава и дизайна исходных наноблоков. Структура и свойства таких материалов интенсивно изучаются в связи с многообещающим потенциальным использованием.

За последние несколько десятилетий тонкие нанокompозитные пленки, содержащие наночастицы благородных металлов, диспергированных в матрице, привлекают большое внимание исследователей [82-85]. Особый интерес представляют наночастицы металлов, внедренных в матрицу, за счет чего происходит стабилизация наночастиц и предотвращение агломерации под действием Ван-дер-Вальсовых сил. Такие матрицы, например, как оксид кремния или оксид алюминия, активно используются для включения наночастиц благородных металлов из-за их оптической прозрачности в видимом диапазоне [86-88]. Свойства наночастиц напрямую зависят от химического состава [89] и размера участвующих компонентов, например, толщины слоев структур оболочка-ядро [90], а так же от общей структуры и состава [91, 92]. Например, в структурах с близкорасположенными наночастицами наблюдается сдвиг положения максимума полосы поглощения плазмонного резонанса в красную область [93]. Контроль состава, размера и пространственного распределения металлических наночастиц является важным при создании гибридных структур с заданными свойствами, в первую очередь с перестраиваемым поверхностным плазмонным резонансом [89-92]. Углеродная матрица, например, в этом случае интересна не только в качестве защитной оболочки металлических наночастиц от окисления, но и обнаруженной в последние годы многофункциональностью нанокompозитов металл-углерод в электронике, оптике, магнетизме и катализе [44].

1.2.1 Гибридные материалы металл-углерод

Размерная зависимость оптических свойств наночастиц в сочетании с уникальными свойствами углеродных пленок: механической прочностью и биосовместимостью [94], - говорят о перспективности их использования для широкого круга приложений. Металл-углеродные нанокompозиты, как правило, широко используются в качестве высокоэффективных катализаторов. Например, Моррисон и др. (Morrison et al.) показали, что нанокompозитная пленка «серебро - алмазоподобный углерод» обладает достаточно высокой твердостью и достаточным значением модуля Юнга для медицинского применения [95]. Другая группа исследователей в работе [96] продемонстрировала значительное увеличение трибологических свойств Ag-углеродного нанокompозита по сравнению с углеродом. Более того, металл-содержащие аморфные углеродные (a-C) пленки даже для очень низких концентраций металла показывают улучшенные электропроводящие свойства по сравнению с чистыми a-C пленками [97]. Кроме того, тонкие пленки a-C лишь частично поглощают в видимой области спектрального диапазона.

Аморфные углеродные пленки могут быть изготовлены из любого сочетания sp^3 , sp^2 и sp^1 гибридизации с возможным присутствием водорода (до 60 ат.%), демонстрируя промежуточные между алмазом и графитом свойства [98-101]. В зависимости от соотношения sp^3 и sp^2 гибридизации, существуют различные формы a-C, такие как алмазоподобный углерод, тетраэдрический аморфный углерод, гидрогенизированный аморфный углерод, стекловидный углерод и т.д. [102]. Гидрогенизированный a-C носит название алмазоподобного углерода, когда количество sp^3 гибридизации начинает превышать 70-80% - тетраэдрический аморфный углерод или аморфный алмаз. С другой стороны, гидрогенизированный аморфный углерод содержит значительную часть sp^1 гибридизации, а так же sp^3 , которая стабилизируется, когда углерод связан с водородом. Разные типы a-C

демонстрируют совершенно разные физические свойства. Например, пленка из гидрогенизированного аморфного углерода обладает отличной абразивной стойкостью, высокой теплопроводностью, низким коэффициентом трения, механической прочностью и химической инертностью [103].

Гибридные Au/a-C структуры могут быть синтезированы при помощи установки атомно-лучевого распыления [104]. На рисунке 1.6а представлена микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа исходной гибридной структуры Au/a-C [97]. Частицы имеют почти сферическую форму и узкое гауссово распределение по размерам. Средний диаметр частиц составляет $\sim 3.3 \pm 0.7$ нм. На рисунке 1.6б, с и d показаны микрофотографии с просвечивающего электронного микроскопа гибридных наноструктур, облученных при плотности $3 \cdot 10^{13}$ ионов/см² и отожженных при 300 и 500 °С, соответственно. Рост золотых наночастиц хорошо виден на микрофотографиях после облучения $3 \cdot 10^{13}$ ионов/см² (рисунок 1.6б) и отожженных при 300 °С (рисунок 1.6с). Средний размер наночастиц, облученных при плотности $3 \cdot 10^{13}$ ионов/см² составляет 4.7 ± 1.3 нм. Для отожженных при 300 °С структур прослеживается четкое распределение размеров наночастиц со средними размерами, составляющими 5.2 ± 1.2 нм и 11.2 ± 1.5 нм. Картина электронной дифракции для исходных, облученных и отожженных гибридных наночастиц доказывает кристаллическую природу золотых частиц.

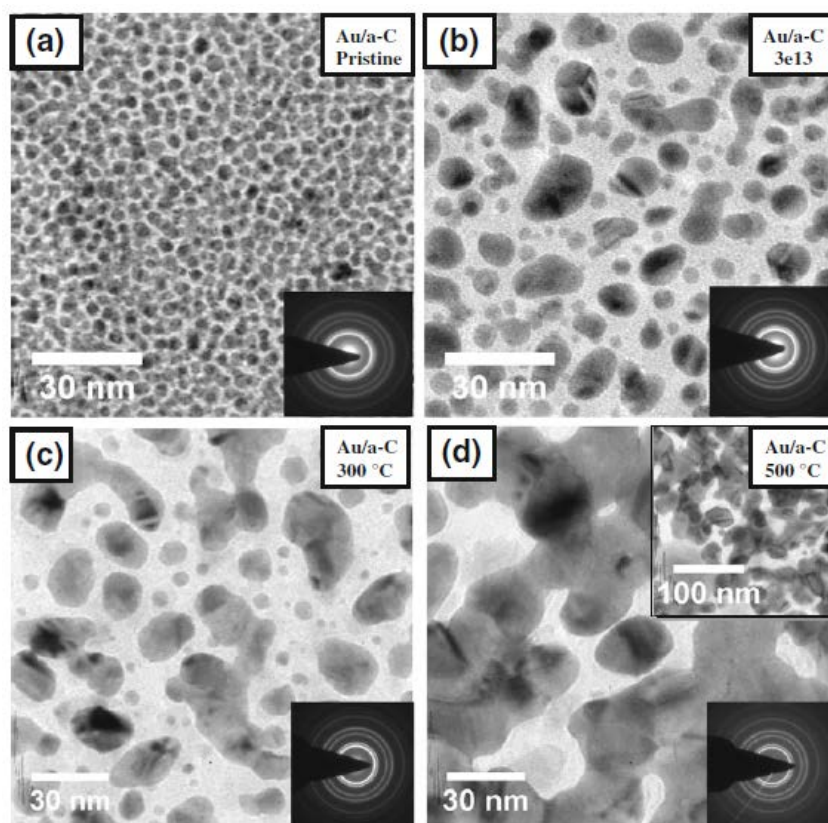


Рисунок 1.6 – Au/a-C гибридные наноструктуры, (a) исходные, (b) облученные при плотности потока $3 \cdot 10^{13}$ ионов/см², (c) отожженные пленки при 300 °C, (d) отожженные пленки при 500 °C. Электронная дифракция выбранных областей продемонстрирована на соответствующих вставках [97].

Спектры поглощения облученных и отожженных гибридных наноструктур представлены на рисунке 1.7. Авторами работы обнаружено, что в обоих случаях наблюдается смещение поверхностного плазмонного резонанса Au наночастиц в углеродной матрице в «синюю» область спектра. Поверхностный плазмонный резонанс зависит от многих факторов, таких как форма и размер наночастиц металлов, их распределение, а также показатель преломления окружающей среды. Наиболее вероятной причиной подобного «синего» смещения является изменение оптических свойств основной среды при ионном облучении и термическом отжиге. Поскольку оптические свойства углеродных пленок a-C зависят от содержания sp^2 гибридизации и происходит существенное увеличение количества sp^2 в a-C структурах при

ионном облучении и термическом отжиге, «синее» смещение поверхностного плазмонного резонанса может быть объяснено уменьшением показателя преломления матрицы. Таким образом, «синее» смещение за счет изменения структуры матрицы доминирует над «красным» смещением, вызываемым ростом размера золотых наночастиц.

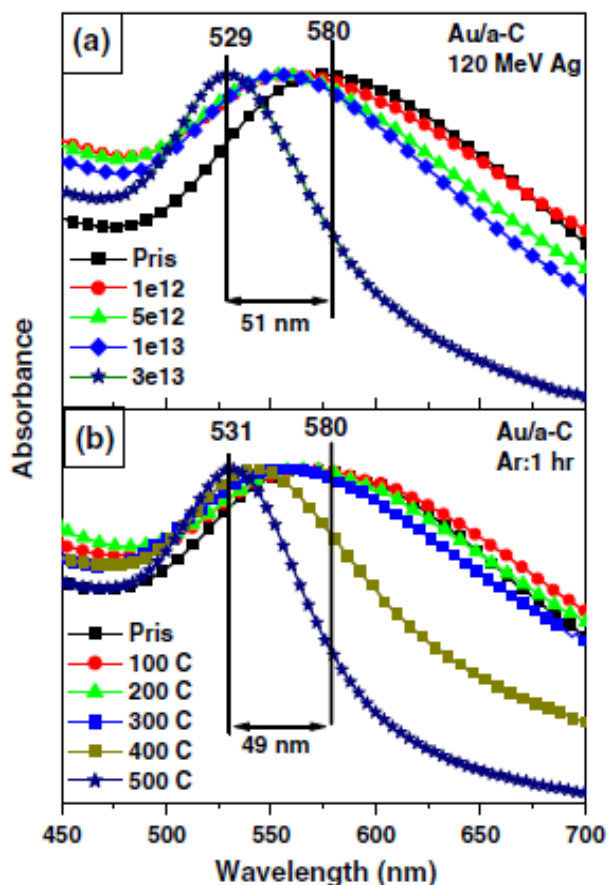


Рисунок 1.7 – Спектры поглощения гибридных наноструктур Au/a-C, облученных 120 МэВ ионами Ag (a) и отожженных при температуре от 100 до 500 °С (b) [97].

В настоящее время хорошо изучены гибридные материалы допированные монометаллами [93, 105-114] и мало внимания уделялось изучению и развитию мультиметаллических наноразмерных материалов, чьи свойства изменяются с изменением состава [89, 115-118]. Мультиметаллические системы часто демонстрируют, например, улучшенную чувствительность в биосенсорике, по сравнению с

соответствующими монометаллическими структурами [117]. Многие исследования сосредоточены на структуре ядро-оболочка [89, 92, 119-123], а не на гибридных наноструктурах с дисперсными наночастицами внутри, которые могли бы иметь более широкое применение. В работе [45] рассмотрен микроволновой метод, который позволяет допировать металлом заранее подготовленные углеродные сферы для создания Ag-C гибридных наноструктур (рисунок 1.8).

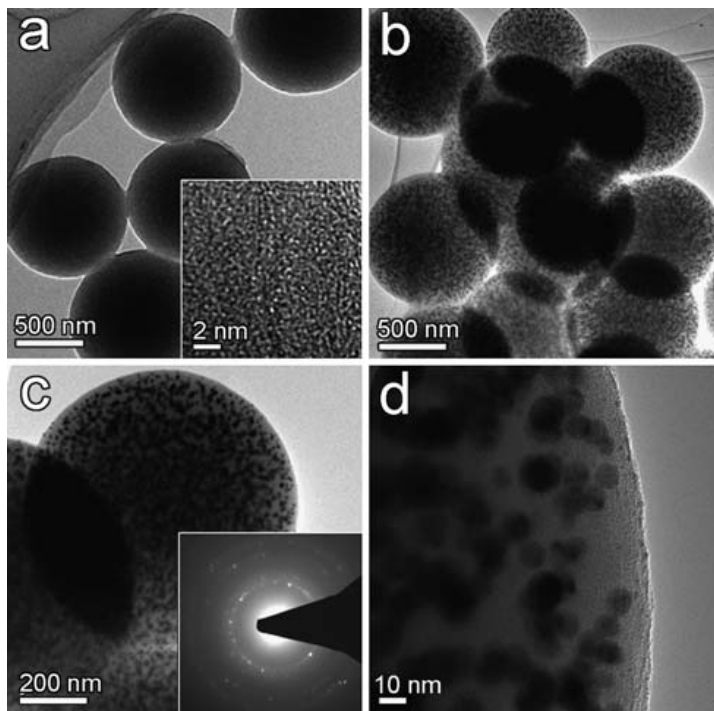


Рисунок 1.8 – микрофотографии углеродных сфер, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (а), вставка – микрофотография с высоким разрешением. Микрофотографии углеродных сфер, допированных серебряными наночастицами с низким (b) и высоким (c и d) разрешением. [45].

Метод модифицирования состава основан на использовании уже готовых Ag-C структур, позволяет дополнительно внедрить в объем углеродных сфер золото и получить Ag-Au-C структуры (рисунок 1.9). Для формирования подобных структур Ag-C сферы помещаются на 12 часов в раствор HAuCl_4 с

концентрацией 4.8×10^{-4} моль/л⁻¹ (a), 1.5×10^{-3} моль/л⁻¹ (b) и 4.8×10^{-3} моль/л⁻¹ (c)[45].

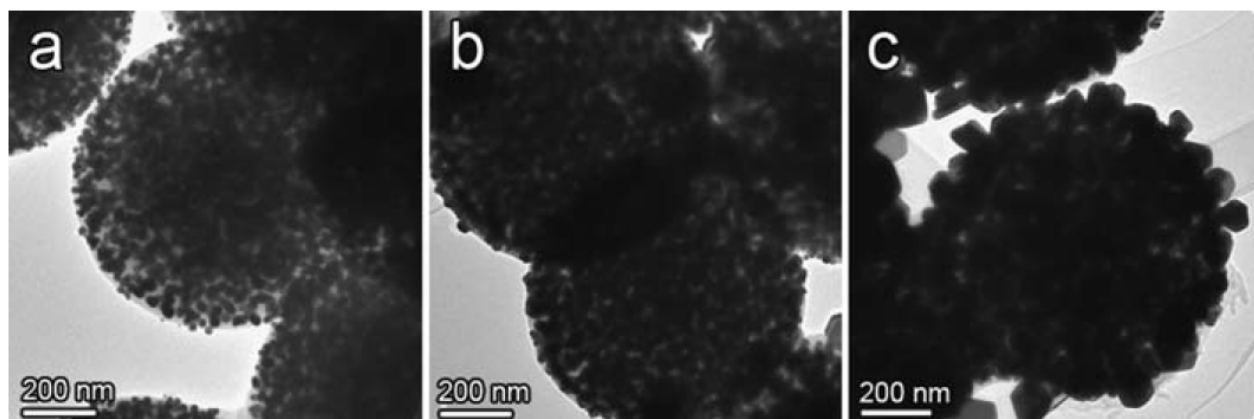


Рисунок 1.9 - микрофотографии Au-Ag-C структур, полученные на просвечивающем электронном микроскопе [45].

Авторы работы [45] отметили проявление интересных оптических свойств структур уже на стадии приготовления суспензий гибридных наночастиц (рисунок 1.10). Au-C суспензии имеют красный оттенок (рисунок 1.10a (b)). При этом цвета суспензий биметаллических наночастиц представляют собой не просто смесь их монометаллических цветов. Исходный желтый оттенок Ag-C (рисунок 1.10a (a)) переходит в светло-фиолетовый для Au-Ag-C, демонстрируя дальнейший сдвиг в «синюю» область спектра при увеличении содержания золота (рисунок 1.10a (c)-(e)). Ag-C структуры обладают полосой поглощения с максимумом в области 460 нм (рисунок 1.10b), который смещен в «красную» спектральную область относительно чистых серебряных наночастиц (420 нм) [124]. Полоса поглощения уширена по сравнению с чистыми серебряными наночастицами, что может быть связано со взаимодействием плотноупакованных серебряных наночастиц [110]. Кроме того, положение максимума поглощения, соответствующего поглощению Ag-Au-C наноструктур, смещено в красную область по сравнению с гибридом Ag-C.

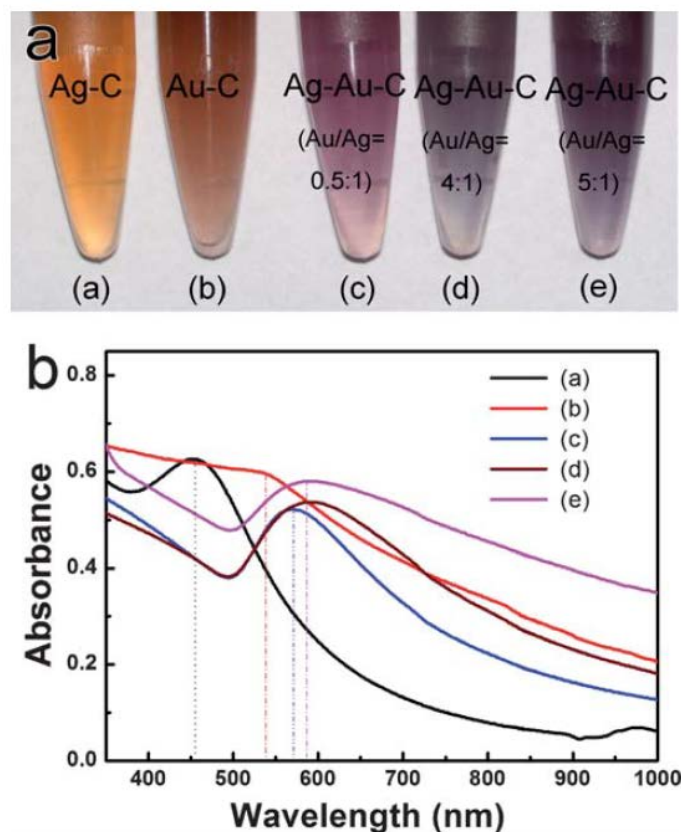


Рисунок 1.10 – (а) фотографии суспензий Ag-C, Au-C и Au-Ag-C при различных соотношениях Au/Ag; (б) Спектры поглощения соответствующих суспензий [45].

Изменение цвета суспензии при увеличении содержания золота сопровождается сдвигом положения максимума полосы поглощения в длинноволновую область спектра. Подобный сдвиг максимума полосы поглощения связывается с биметаллическим составом и структурой наночастиц [125]. Как известно, положение максимума полосы оптического поглощения, связанного с плазмонным резонансом Au-Ag наночастиц, находится в спектральном диапазоне между длинами волн, соответствующими золотым и серебряным наночастицам по отдельности.

1.3 Методы формирования наноструктур

В настоящее время количество методов создания наночастиц, наноструктур и наноструктурированных материалов достигло своего максимального значения. Методы формирования наноструктур обычно условно подразделяют на две категории – химические и физические методы [126] (рисунок 1.11). В процесс формирования наноструктур и наноматериалов входит, как правило, этап самого синтеза, и последующая стабилизация, которая позволяет применять наноструктуры в качестве материалов.

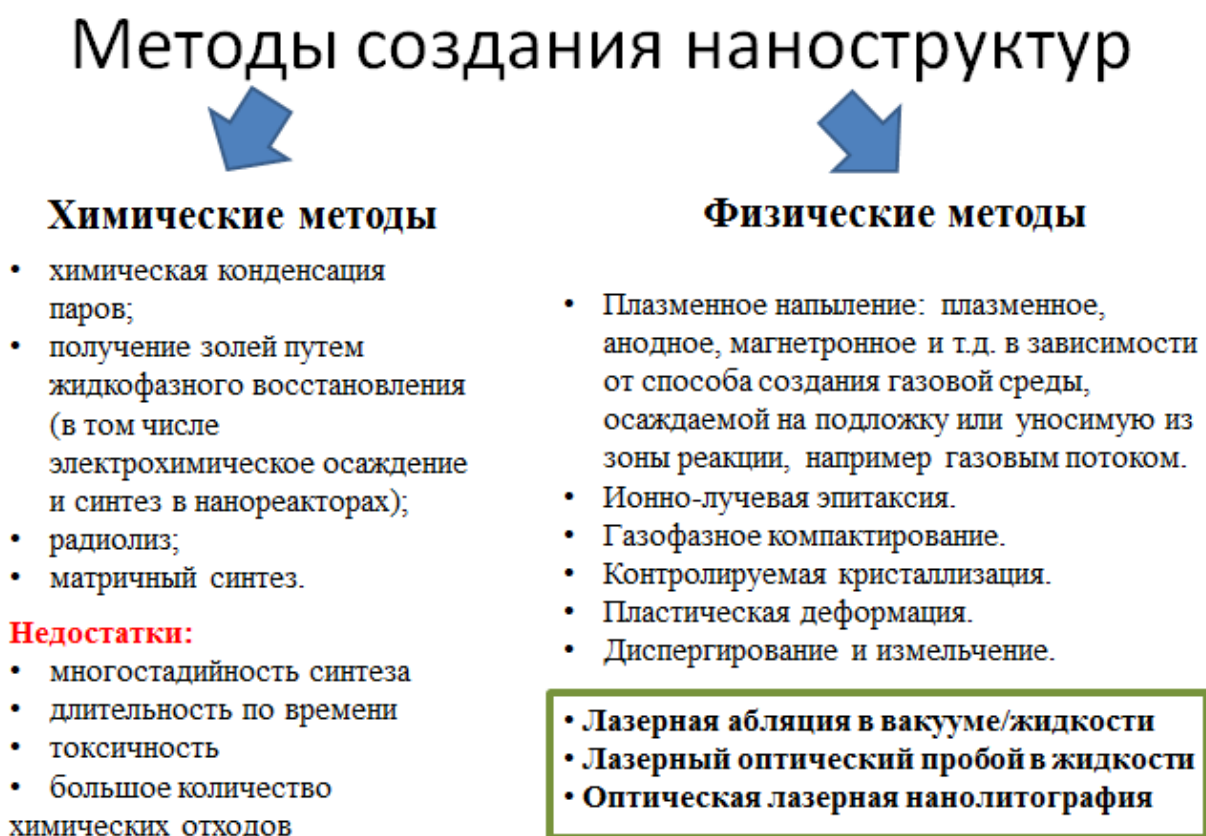


Рисунок 1.11 – методы создания наноструктур.

К химическим методам можно отнести такие способы получения нанообъектов, как матричный синтез, золь-гель технология, разложение солей, полиольный синтез и т.д. В основу химических методов положена

инициация химической реакции и дальнейший контроль над процессами агломерации частиц и/или их дальнейшего роста.

Физические методы, как правило, более эффективны, не требуют токсичных растворителей, не производят химических отходов. Физические методы в большинстве случаев основаны на цикле испарения и конденсации металлов в инертной атмосфере или вакууме. К физическим методам синтеза можно отнести, например, получение нанопленок методами напыления из газовой фазы и молекулярно-лучевой эпитаксии, размол наночастиц в шаровых мельницах, хотя в последнем случае возможно протекание химической реакции [127].

В физических методах не предполагается протекание химических реакций с образованием новых соединений. Физические методы получения дисперсных частиц основаны, в основном, фазовых превращениях I-го рода, исключая химические реакции. К фазовым превращениям I-го рода относятся такие переходы как «газ–жидкость–твердое тело», «газ–твердое тело». В результате превышения предела растворимости или переохлаждения происходит образование затравок новой фазы.

В отдельный класс физических методов можно выделить лазерные методы. Значительный прогресс в развитии нанотехнологий достигнут благодаря применению лазеров. Лазеры являются удобными и легкоуправляемыми источниками электромагнитного излучения, благодаря возможности изменения их параметров (длина волны, мощность лазерного излучения, частота следования и длительность импульсов).

Лазерная абляция твердых тел в газе, вакууме или жидкости является одним из наиболее активно используемых методов получения наночастиц различной формы и состава [128]. Лазерная абляция обладает неоспоримым преимуществом перед, например, химическими методами синтеза, т.к. не происходит никакого дополнительного образования нежелательных продуктов реакции, которые сложно или невозможно отделить. Разумеется, не исключается, например, при лазерной абляции в жидкости, химическое

взаимодействие формируемых наночастиц с окружающей жидкостью, которое наиболее вероятно в момент лазерного импульса, когда температура мишени достигает максимального значения, но данная проблема решается выбором оптимального состава среды, использование которой позволит свести к нулю химическое взаимодействие.

Механизм образования наночастиц при лазерной абляции в вакууме или газе детально исследован в течение последних десятилетий в связи с пристальным интересом к лазерному абляционному напылению тонких пленок. Установлено, что формирование кластеров наночастиц происходит в результате столкновения молекул вещества мишени друг с другом при адиабатическом расширении и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. Адсорбция образовавшихся наночастиц, как правило, происходит либо на подложке, помещенной на определенном расстоянии от мишени, либо на стенках самой камеры [128].

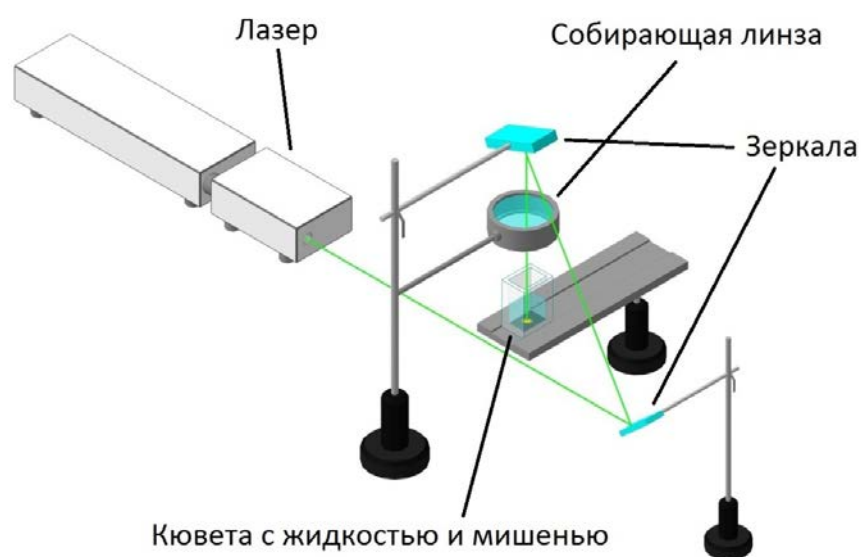


Рисунок 1.12 – Установка для реализации метода лазерной абляции в жидкости [128].

В вакууме длина свободного пробега молекул в несколько раз выше, чем при лазерной абляции твердых тел в жидкости, так как материал,

который испаряют с мишени, испытывает столкновения с молекулами окружающей среды. Это позволяет упростить сбор полученных наночастиц, т.к. полученные наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя коллоидный раствор. В качестве жидких сред для лазерной абляции, как правило, используется вода, алифатические спирты, хлорированные углеводороды, диметилсульфоксид и т.д. [129].

Одним из успешно применяемых на данный момент лазерных методов синтеза наночастиц благородных металлов (золото, серебро, платина) является прямой лазерный синтез из растворов. Идея метода заключается в инициировании лазерным излучением, сфокусированным в растворе, химической реакции, одним из продуктов которой будут наночастицы. В настоящее время известны работы, посвященные лазерному получению наночастиц благородных металлов из водных растворов солей. Авторы [130] использовали метод прямого лазерного синтеза наночастиц из водных растворов для получения серебряных наночастиц (рисунок 1.13). Для облучения раствора был использован фемтосекундный лазер с длиной волны лазерного излучения 800 нм, энергией импульса 6 мДж, длительностью импульсов 100 фс, частотой следования импульсов 10 Гц и плотностью мощности лазерного излучения в фокусном пятне равной 2.1×10^{14} Вт/см². Время облучения составляло 45 минут. Растворы для формирования наночастиц были приготовлены путем растворения нитрата серебра в дистиллированной воде с концентрацией 0.3, 3, 30, и 300 мМ.

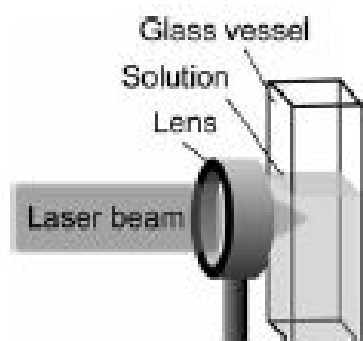


Рисунок 1.13 – Схема реализации прямого лазерного синтеза.

На рисунке 1.14 представлены микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии, демонстрирующие, что наночастицы Ag в растворе AgNO_3 с концентрацией 300 мМ имеют размер в диапазоне от 2 до 20 нм, средний размер составил 4 нм. Добавление в данный раствор поливинилпирролидона в концентрации $1,0 \times 10^{-2}$ масс% в качестве диспергатора приводит к более узкому распределению частиц по размерам около 2 нм. Авторы работы отмечают, что используемый метод прост, удобен, экологичен и может быть использован для синтеза наночастиц с регулируемым размером и конфигурацией.

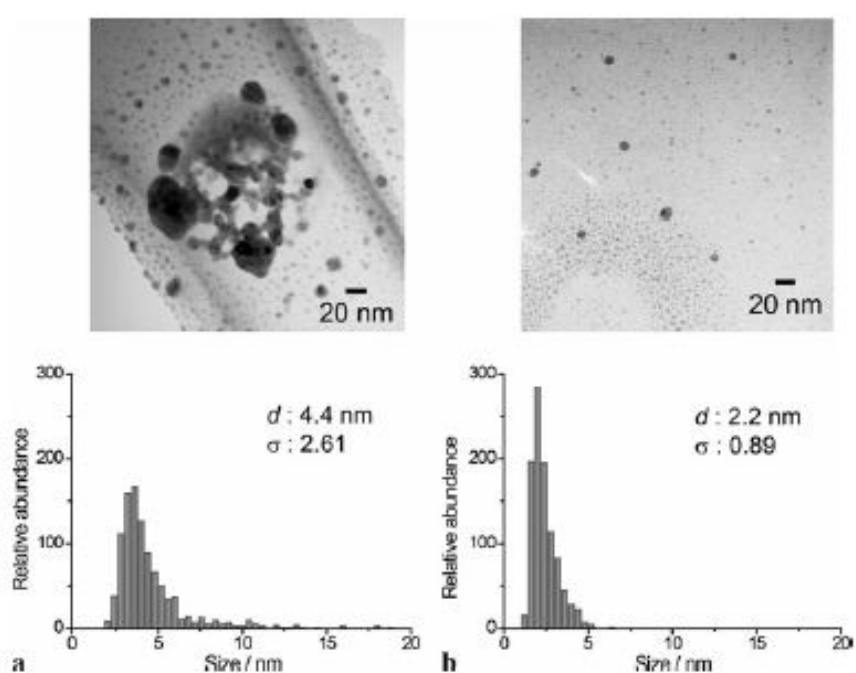


Рисунок 1.14 Микрофотографии наночастиц серебра, полученные методом ТЕМ (сверху) и их распределение по размерам (снизу) без добавления поливинилпирролидона (ПВП) (слева) и при добавлении ПВП 0,01 масс% (справа).

Представленные лазерные методы позволяют получать наночастицы благородных металлов, но вопрос о создании гибридных наноструктур требует более тщательного подхода. Одной из задач современной лазерной

физики является разработка новых управляемых методов создания наноструктур и материалов.

Данная диссертационная работа направлена на разработку эффективного одностадийного лазерного метода создания гибридных металл-углерод наноструктур.

1.4 Модели описания линейных оптических свойств гибридных наноструктур

Исследование свойств гибридных наноструктур представляет собой важную задачу современной физики. Свойства таких структур могут значительно отличаться как от свойств матрицы, так и от свойств наночастиц, входящих в состав гибрида/нанокompозита. Таким образом, гибридные наноструктуры являются основой создания новых материалов с заданной структурой, электронными и оптическими свойствами, которые определяются размерами, формой, составом и распределением входящих в их состав наночастиц и основной матрицы. Как правило, наночастицы, входящие в состав гибрида, имеют размеры от единиц до сотни нанометров. Выделяют несколько основных причин изменения свойств конечных структур:

- квантоворазмерные эффекты;
- поверхностные эффекты;
- возникновение локальных полей в новой среде.

При этом стоит отметить, что квантоворазмерные эффекты демонстрируют наноструктуры, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля электронов. Поверхностные эффекты связаны с образованием модифицированных электронных и фононных состояний. Локальные поля в гибридных/нанокompозитных структурах определяются размерами, формой, составом и распределением наночастиц по объему.

Оптические свойства металлических наночастиц и наноструктур, обладающих плазмонным резонансом интенсивно изучались в последние 10-15 лет, параллельно с бурным развитием технологий синтеза таких объектов. Отношение малого размера наночастиц по отношению к длине волны видимого света позволяет в большинстве случаев ограничиться дипольным приближением, рассмотренным в классических работах Рэля [131] и затем обобщенным Ми [132]. Это приближение применяется для описания оптических свойств наночастиц, обладающих плазмонным резонансом.

Спектры поглощения и рассеяния металлических наночастиц характеризуются резонансными полосами в видимой и ультрафиолетовой области спектра, которые отсутствуют у макрообразцов. Появление этих полос связано с коллективным поведением электронов в поле световой волны, как это описывалось в пункте 1.1.1.

Однако классическое дипольное приближение (п. 1.1.1) не может быть применено для исследования распространения света в неоднородных средах, таких как гибридные наноструктуры/нанокомпозиты. Для описания таких сред может быть использована модель эффективной среды. Идея этой модели состоит в том, что ансамбль наночастиц/нанокластеров в матрице рассматривается, как новая среда со своей эффективной диэлектрической проницаемостью.

Для решения оптических задач в модели эффективной среды, как правило, используют электростатическое приближение, условиями которого являются малость размеров и расстояния между НЧ по сравнению с длиной оптической волны в среде (рис. 1.15) [133]. Если это требование не соблюдается, то возникает задача, в которой следует учитывать рассеяние и интерференцию волн на составляющих нанокомпозитную среду.

Модель эффективной среды позволяет определить эффективные параметры всей среды как единого целого, зная оптические параметры каждого из компонент композитной среды, их концентрацию и геометрическую форму.

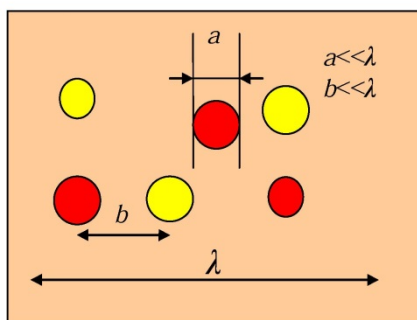


Рисунок 1.15 – Модель эффективной среды. Электростатическое приближение. [133].

Средняя по объему V электрическая индукция $\langle D \rangle$

$$\langle D \rangle = \frac{1}{V} \int_V D(r) dr = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(r) \cdot E(r) dr \quad (1.16)$$

связывается с величиной напряженности внешнего электрического поля E_0 . Данная связь и будет определять эффективную диэлектрическую проницаемость ε_{eff} композитной среды:

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{eff} \cdot E_0, \quad (1.17)$$

где $D(r)$ – локальное в точке с радиус-вектором r значение электрической индукции, $E(r)$ – напряженность электрического поля и $\varepsilon_{eff}(r)$ – диэлектрическая проницаемость.

От формы наночастиц зависит локальное поле $E(r)$. Интегрирование в (1.16), в самом общем случае вызывает значительные трудности. Точное определение ε_{eff} , и, следовательно, эффективных оптических констант, возможно, в ряде исключительных случаев, например, в случае ламинарной структуры, которая состоит из параллельных чередующихся слоев различных диэлектриков с проницаемостями ε_1 и ε_2 (рисунок 1.16) [134,135]. Для других случаев необходимо рассматривать различного рода приближения, учитывая локальные поля, которые определяются из решения задач электростатики.

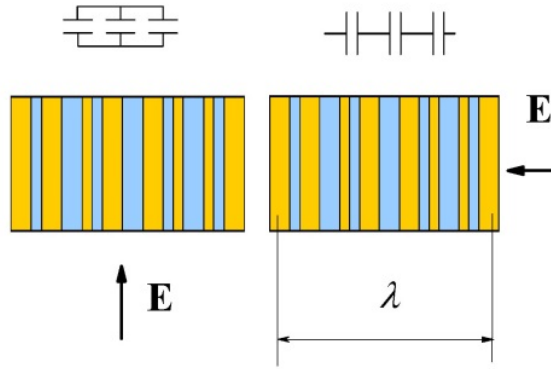


Рисунок 1.16 - Ламинарная структура. Случай различных направлений вектора электрического поля относительно слоистости структуры: параллельно (слева) и перпендикулярно (справа).

1.4.1 Ламинарная структура

Простейшим случаем композитной среды является ламинарная структура (рисунок 1.16). В этом случае необходимо рассчитать среднюю величину электрической индукции в соответствии с (1.16):

$$\langle D \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_1} D_1(r) dr + \frac{1}{V} \int_{V_2} D_2(r) dr, \quad (1.18)$$

где $V_{1,2}$ - объемы, занимаемые различными средами (диэлектриками) с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 соответственно (при этом вся структура занимает объем $V = V_1 + V_2$), а $D_{1,2}(r)$ - соответствующие электрические индукции в данных объемах. В случае, когда электрическое поле направлено перпендикулярно направлению слоистости структуры (рисунок 1.16), то

$$\varepsilon_{eff} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2, \quad (1.19)$$

где $f_{1,2}$ - факторы заполнения:

$$f_1 = V_1/V, f_2 = V_2/V \quad (1.20)$$

Если электрическое поле направлено вдоль направления слоистости структуры (рисунок 1.16) имеет место выражение:

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}} = \frac{f_1}{\varepsilon_1} + \frac{f_2}{\varepsilon_2} \quad (1.21)$$

Выражения (1.19) и (1.21) – верхний и нижний пределы Винера, соответственно [136].

Одними из наиболее широко применяемых в настоящее время моделей эффективной среды являются модели Максвелла-Гарнетта [137] и Бруггемана [138], что связано, в первую очередь, с их наглядностью и физической простотой. Представленные модели основываются на решении стандартной электростатической задачи о поле в диэлектрическом шаре.

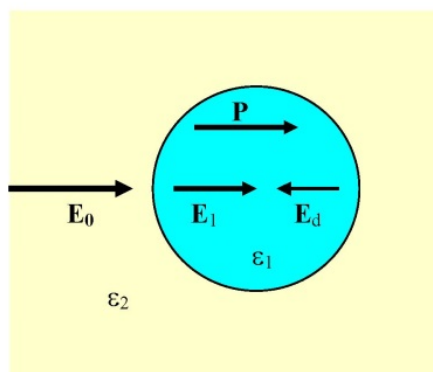


Рисунок 1.17 – модель диэлектрического шара ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$)

На рисунке 1.17 представлена модель диэлектрического шара, обладающего диэлектрической проницаемостью ε_1 , окруженного диэлектрической средой с проницаемостью ε_2 . Локальное поле E_1 внутри такого шара складывается из поля поляризованной сферы E_d , направление которого зависит от соотношения ε_1 и ε_2 и внешнего поля E_0 :

$$E_1 = E_0 + E_d, \quad (1.22)$$

где

$$E_d = -\frac{4\pi}{3}P, \quad (1.23)$$

где P - вектор поляризации среды в шаре [134, 139]

$$P = \chi_0 E_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0, \quad (1.24)$$

χ_0 – величина поляризуемости этой среды.

1.4.2 Модель Максвелла-Гарнетта

Рассмотрим объем V , который образован средой с диэлектрической проницаемостью ε_2 и небольшим количеством сферических включений с диэлектрической проницаемостью ε_1 , тогда поляризуемость такого объема в соответствии с (1.24):

$$\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} \quad (1.25)$$

При этом поляризация такого объема складывается из поляризаций каждого сферического включения:

$$\chi = \frac{1}{V} \sum_i V_i \chi_0 = f_1 \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (1.26)$$

где V_i - объем i -й частицы, f_1 - объемная доля сферических включений в рассматриваемом объеме, равная $f_1 = \frac{4\pi}{3} NR^3$, где R – радиус металлических включений, N – объемная плотность сферических наночастиц.

Таким образом, из (1.25) и (1.26) следует формула Максвелла-Гарнетта (известная также, как формула Винера-Вагнера) [137]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (1.27)$$

В этом случае, как видно из формулы (1.27), составляющие такой композитной среды имеют неравноправные значения. Принято считать, что модель Максвелла-Гарнетта справедлива, когда одно из веществ является матрицей, а другое выступает в роли изолированных включений, при этом объемная доля таких включений крайне мала [137].

1.4.3 Модель Бруггемана

Если в сложной композитной среде нельзя однозначно определить одно вещество, как матрицу, а другое как изолированные включения в ней (статистическая среда) [140], то часто используют модель, которая была предложена Д.А.Г. Бруггеманом [138]. На рисунке 1.18 представлена среда, которая образована шарами из двух различных материалов, с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 .

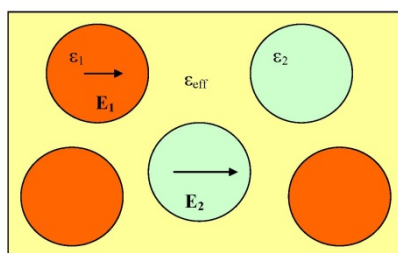


Рисунок 1.18 – Модель эффективной среды. Модель Бруггемана.

В рамках модели Бруггемана принято считать, что каждая частица находится не в матрице, а помещена в некоторую эффективную среду с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} , которая отличается от диэлектрических проницаемостей ϵ_1 и ϵ_2 . Более того, выдвигается предположение о том, что на каждый шар действует поле, усредненное по всему объему. Следовательно, среднее поле $\langle E \rangle$ определяется полями E_1 и E_2 существующими в шарах с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 , соответственно:

$$\langle E \rangle = f_1 \frac{3\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_1} \langle E_1 \rangle + f_2 \frac{3\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_2} \langle E_2 \rangle, \quad (1.28)$$

где $f_{1,2}$ - соответствующие факторы заполнения, при этом

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (1.29)$$

Из (1.28) следует:

$$f_1 \frac{3\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_1} + f_2 \frac{3\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_2} = 1 \quad (1.30)$$

$$\text{или } f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0 \quad (1.31)$$

В этом случае компоненты, которые формируют нанокомпозитную среду, равноправны. Условием применимости модели Бруггемана является ограничение на факторы заполнения:

$$1/3 < f < 2/3, \quad (1.32)$$

Это требование обусловлено наличием контакта между нанокластерами. Второе ограничение устанавливается на величины диэлектрических проницаемостей:

$$1/20 < |\varepsilon_1/\varepsilon_2| < 20 \quad (1.33)$$

В данной диссертационной работе, для описания оптических свойств, полученных гибридных наноструктур, выбрана модель Максвелла-Гарнетта, т.к. исследуемая система представляет собой углеродную матрицу, в которую инкапсулированы металлические наночастицы. Размер металлических включений $\leq 0,1\lambda$.

Выводы: Обзор литературы, посвященный современному состоянию исследований, наглядно демонстрирует актуальность разработки метода создания новых наноструктурированных элементов, в состав которых входит углерод, золото, и серебро. В соответствии с литературными источниками наиболее рациональным является внедрение в состав углеродной матрицы наночастиц, состоящих из сплава Au-Ag, плазмонное поле которых позволит проводить различные виды анализа вещества с использованием эффекта ГКР.

Глава 2. Описание экспериментальных установок и методов формирования и исследования гибридных наноструктур

2.1 Лазерный метод формирования ГКР-активных наноструктур

Основная идея разрабатываемого метода состоит в воздействии лазерного излучения на физическую систему [A1-A4]. Результатом лазерного воздействия может быть формирование наноструктур, вследствие разрушения или трансформации исходной физической системы. В таком случае возможно управление свойствами получаемых наноструктур за счет изменения параметров лазерного воздействия, а также свойств исходной физической системы. В связи с этим к физической системе предъявляются следующие требования: это содержание всех необходимых химических компонентов в ее составе (в данном случае это углерод, золото и серебро), кроме того система должна обладать фоточувствительностью (переход физической системы в возбужденное состояние в результате поглощения фотонов с последующим изменением структурных или физико-химических свойств).

Была проведена предварительная серия экспериментов по поиску возможных физических систем [A5]. Оказалось, что требованию по составу удовлетворяют металлоорганические комплексы, которые могут содержать все необходимые компоненты. Однако было установлено, что одновременному требованию фоточувствительности соответствует класс алкинил-фосфиновых металлоорганических комплексов (рисунок 2.1). При оптическом возбуждении комплексов в ультрафиолетовой (УФ) области наблюдается фотолюминесценция, спектральное положение которой зависит от структуры и состава комплексов.

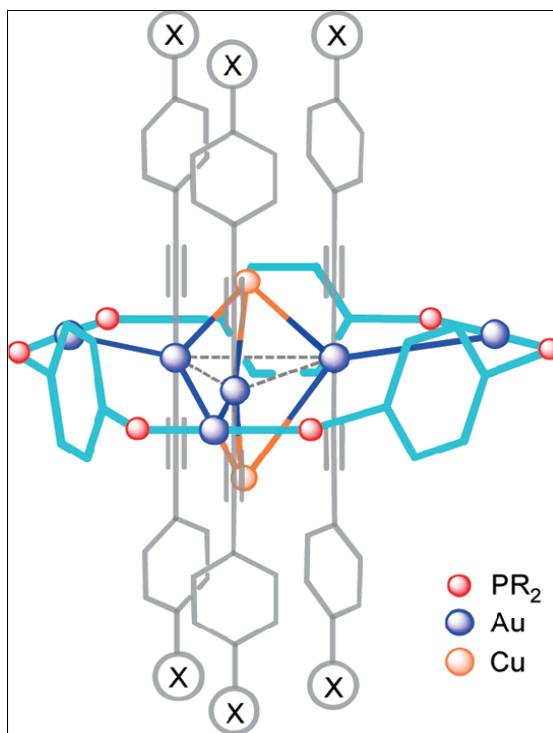


Рисунок 2.1 - типичная структура алкинил-фосфиновых металлоорганических комплексов, где (X) - заместители в ароматическом кольце ацителенового лиганда: NO₂, H, OMe, NMe₂; (R) = Ph, NC₄H₄ [141-144].

В состав этих комплексов входит биметаллическое ядро, состоящее из золота, серебра, меди и других металлов, размером 3-5 нм и богатое углеродом лигандное окружение. В зависимости от выбранных (X) – заместители в ароматическом кольце ацителенового лиганда и (R) – органического радикала при атоме фосфора фосфинового лиганда меняются физико-химические и оптические свойства гетерометаллических комплексов, в том числе спектры поглощения и люминесценции (рисунок 2.2) [141-144].

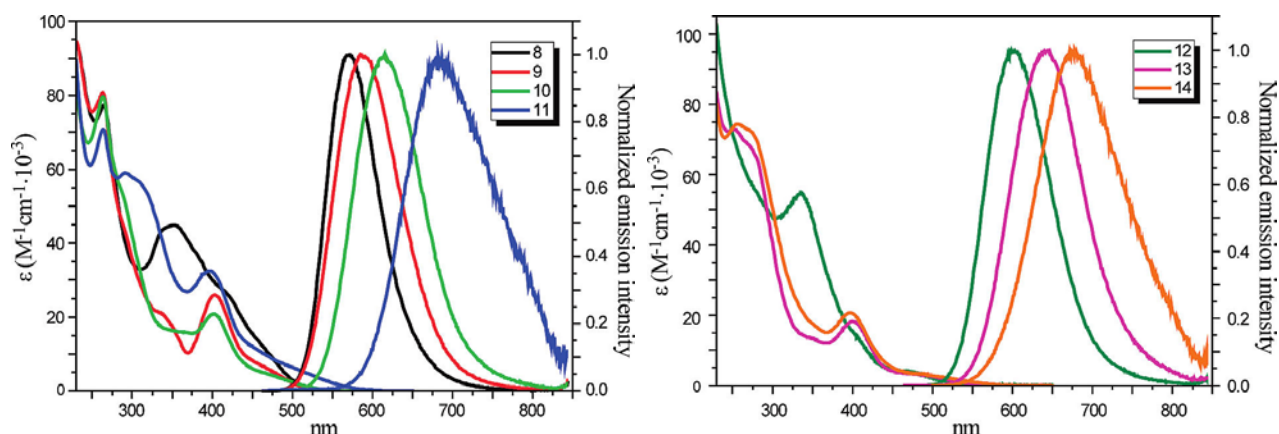


Рисунок 2.2 - спектры поглощения и люминесценции различных алкинил-фосфиновых металлоорганических комплексов $[\{Au_3Cu_2(C_2C_6H_4X)_6\}Au_3(PR_2C_6H_4PR_2)_3]^{2+}$, где (8) X = NO₂, R = Ph; (9) X = H, R = Ph; (10) X = OMe, R = Ph; (11) X = NMe₂, R = Ph; (12) X = NO₂, R = NC₄H₄; (13) X = H, R = NC₄H₄; (14) X = OMe, R = NC₄H₄ [141].

Металлоорганические комплексы синтезированы на кафедре Общей и неорганической химии Химического факультета СПбГУ в группе под руководством профессора Туника С.П.

В результате проведения серии экспериментов было обнаружено, что при облучении растворов комплексов оптическим излучением с длиной волны, соответствующей положению максимума полосы поглощения наблюдается люминесценция, которая деградирует при длительном лазерном воздействии. Типичная картина деградации люминесценции представлена на рисунке 2.3а.

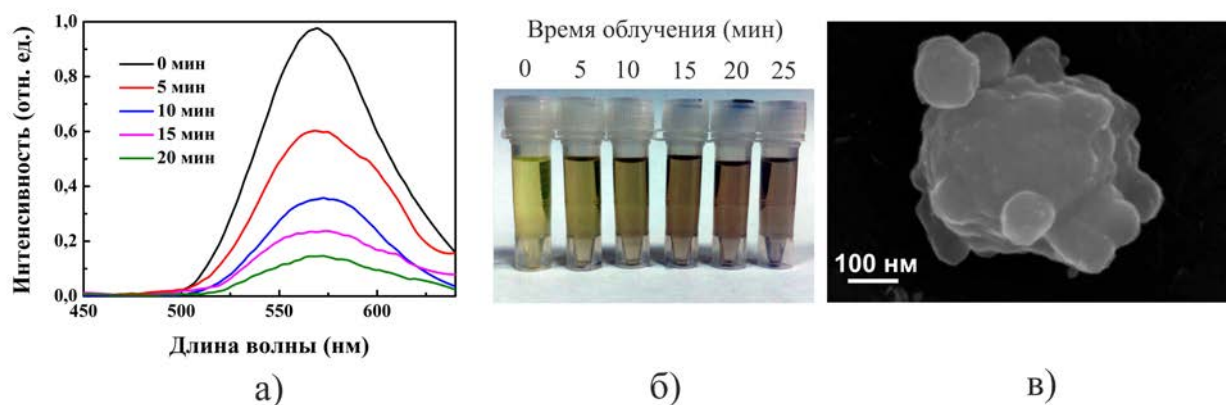


Рисунок 2.3 – а) спектры люминесценции раствора металлоорганического комплекса при различном времени лазерного воздействия, б) иллюстрация изменения цвета и помутнения раствора металлоорганического комплекса в результате воздействия лазерного излучения, в) микрофотография твердой фазы, полученной в результате лазерного воздействия.

Одновременно с деградацией люминесценции наблюдается изменение цвета и помутнение раствора. При центрифугировании раствора, который облучали на протяжении 25 мин, была получена твердая фаза, представляющая собой агломерат наночастиц (рисунок 2.3в).

Для выявления механизма формирования твердой фазы в результате облучения растворов металлоорганических комплексов на рисунке 2.4 предложена схема возбуждения и релаксации физической системы. Это не энергетическая схема уровней молекул металлоорганических комплексов. Молекулы очень сложные и построение энергетической системы уровней представляется чрезвычайно затруднительной задачей.

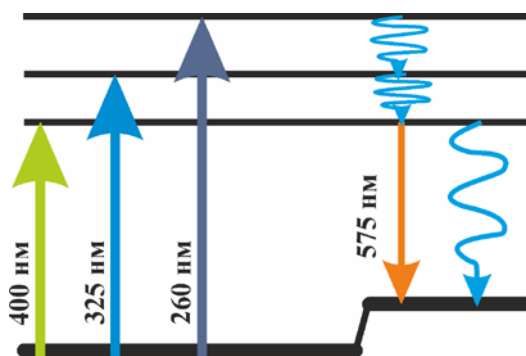


Рисунок 2.4 - схема возбуждения и релаксации системы

Выбранная физическая система характеризуется тремя полосами поглощения связанными с переходами внутри лиганда (~ 260 нм), внутри металлического ядра (~ 400 нм) и переходами металл-лиганд (~ 325 нм). Результатом оптического возбуждения является люминесценция. Было обнаружено, что в зависимости от состава и структуры комплекса квантовый выход люминесценции может варьироваться в широких пределах от 2 до 97 %. При этом, оказалось, что наиболее эффективное формирование наночастиц наблюдается для комплексов, имеющих небольшой квантовый выход. Комплексы, обладающие большим квантовым выходом, достаточно стабильны и длительное облучение не приводит к заметному уменьшению интенсивности люминесценции и изменению раствора. Таким образом, по всей вероятности, существуют несколько конкурирующих процессов релаксации оптического возбуждения – люминесценция, многофотонная релаксация и трансформация комплекса, приводящая к нарушению стабильности комплекса, результатом чего является формирование наночастиц.

Исходя из вышесказанного, для дальнейших исследований был выбран комплекс $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{C}_2\text{Ph})_{20}(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PPh}_2)_3][\text{PF}_6]_5$ (рисунок 2.5) с минимальным квантовым выходом равным 2%. В состав комплекса входит 13 атомов серебра и 12 золота и 286 атомов углерода.

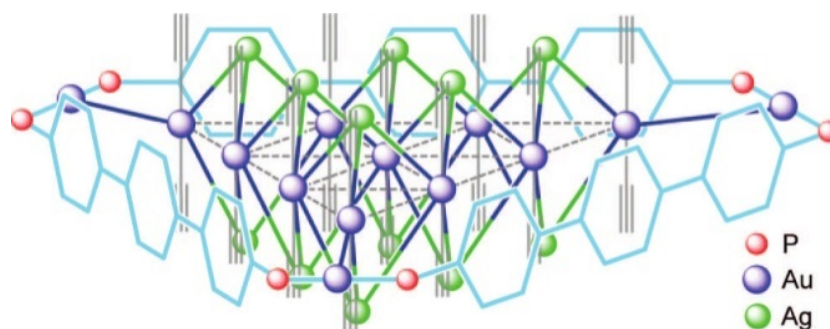


Рисунок 2.5 - схематическое изображение супрамолекулы выбранного металлоорганического комплекса [145, 146].

На рисунке 2.6 представлен спектр поглощения этого комплекса, как видно, наиболее интенсивная полоса поглощения находится в области от 300 до 350 нм.

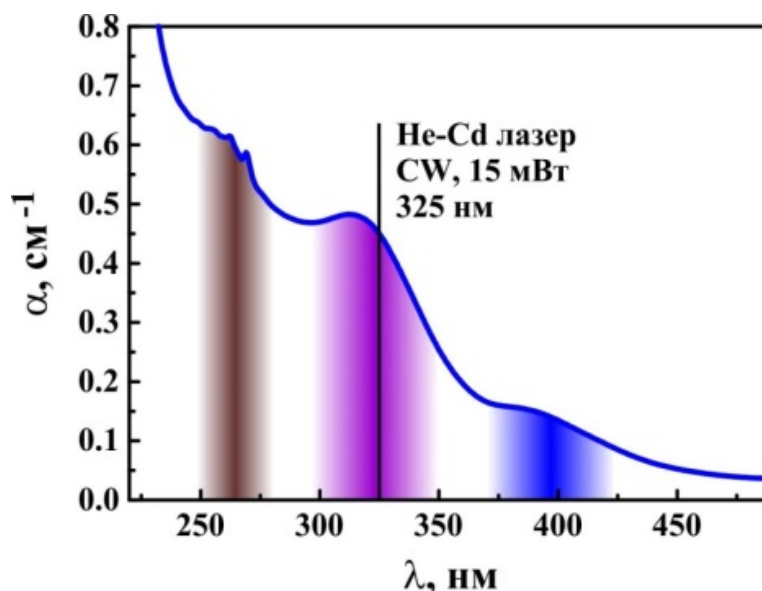


Рисунок 2.6 - спектр поглощения супрамолекулярного гетерометаллического комплекса.

В связи с этим для оптического возбуждения физической системы был выбран гелий-кадмиевый лазер с длиной волны 325 нм.

Все эксперименты проводились с растворами металлоорганических комплексов, при этом к растворителю предъявлялись следующие требования: не приводит к диссоциации комплекса в процессе растворения и прозрачен на длине волны лазерного излучения. Первому требованию удовлетворяют

ацетон, ацетофенон и 1,2-дихлорэтан, растворение в них металлоорганических комплексов не приводит к разрушению/диссоциации системы, что было подтверждено при помощи ЯМР спектроскопии. Так как при синтезе гибридных наноструктурированных материалов используется He-Cd лазер, излучающий свет длиной волны 325 нм, важнейшим параметром потенциального растворителя является положение его края оптического поглощения. Спектры поглощения растворителей представлены на рисунке 2.7.

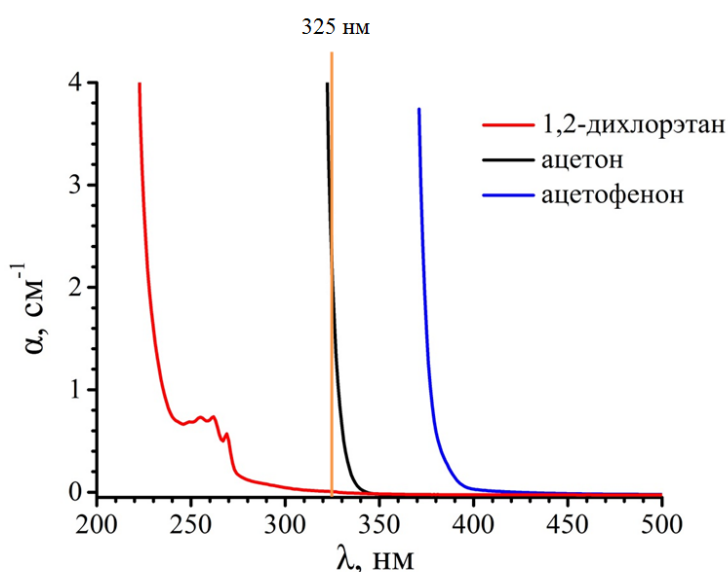


Рисунок 2.7 – Спектр поглощения растворителей – 1,2 дихлорэтана, ацетона и ацетофенона.

Как видно из рисунка 2.7 единственно приемлемым растворителем в данной постановке эксперимента и при выбранной длине волны лазерного излучения является 1,2 дихлорэтан, так как по сравнению с другими возможными растворителями 1,2-дихлорэтан практически не поглощает лазерное излучение в выбранном спектральном диапазоне (325 нм).

При относительно больших мощностях лазерного излучения возможно развитие не только фотоиндуцированного, либо термоиндуцированного процесса, поэтому следует произвести оценку температуры в области

лазерного воздействия на раствор металлоорганического комплекса. Температура термической диссоциации металлоорганических комплексов составляет 95 °С. Необходимо исключить процессы, связанные с нагревом физической системы, так как это может приводить к потере контроля над процессом формирования наноструктур и термической диссоциации молекул супрамолекулярных комплексов.

Было проведено моделирование пространственного распределения температуры в области лазерного воздействия на раствор металлоорганического комплекса. Оценка температуры раствора в области лазерного воздействия проводилась на основе уравнения теплопроводности. Задача рассматривалась для непрерывного источника лазерного излучения.

Пространственное распределение температуры $T(x, y, z)$ в области лазерного воздействия может быть описано уравнением теплопроводности

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \Delta T = f(x, y, z, t), \quad (2.1)$$

где c – удельная теплоемкость, ρ - плотность, κ - теплопроводность, Δ - оператор Лапласа, $f(x, y, z, t)$ - плотность тепловых источников. Такое описание не учитывает конвекционные процессы, происходящие в растворе, и поэтому позволяет получить лишь оценочные значения температуры (оценка сверху). Очевидно, что учет конвекции приведет к более низким значениям температуры.

Предполагая сферическую симметрию области воздействия лазерного излучения, уравнение термической диффузии запишется в виде

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rT(r)] = -\frac{\alpha P_0}{\pi w^2 \kappa} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right). \quad (2.2)$$

Где α - коэффициент поглощения раствора, на длине волны используемого для осаждения лазерного источника, P_0 - средняя мощность, w – радиус пятна фокусировки.

Решение уравнения (2.2) дает следующее пространственное распределение температуры:

$$T(r) = T_0 + \frac{\alpha w P_0}{4\sqrt{\pi k r}} \operatorname{erf}\left[\frac{r}{w}\right], \quad (2.3)$$

где T_0 – начальная температура, $\operatorname{erf}(r, r_0) = (2/\sqrt{\pi}) \int_{r_0}^r e^{-\xi^2} d\xi$ – функция ошибок.

Формирование наноструктур возможно как с использованием сфокусированного лазерного излучения (использование микрообъектива), так и несфокусированного лазерного излучения. Пространственное распределение температуры (2.3) для используемых в эксперименте параметров (таблица 2.1) представлено на рисунке 2.8.

Таблица 2.1 – Параметры лазерного излучения и характеристики раствора при осаждении с помощью гелий-кадмиевого лазера, где c – удельная теплоемкость, ρ – плотность, k – теплопроводность.

Параметры лазерного излучения		Характеристики раствора			
P_0 , мВт	w , мкм	k , Вт/(м*К)	c , кДж/(кг К)	ρ , кг/м ³	α , см ⁻¹
15	10	0.147	1.289	1260	2
100	10	0.147	1.289	1260	2
500	10	0.147	1.289	1260	2

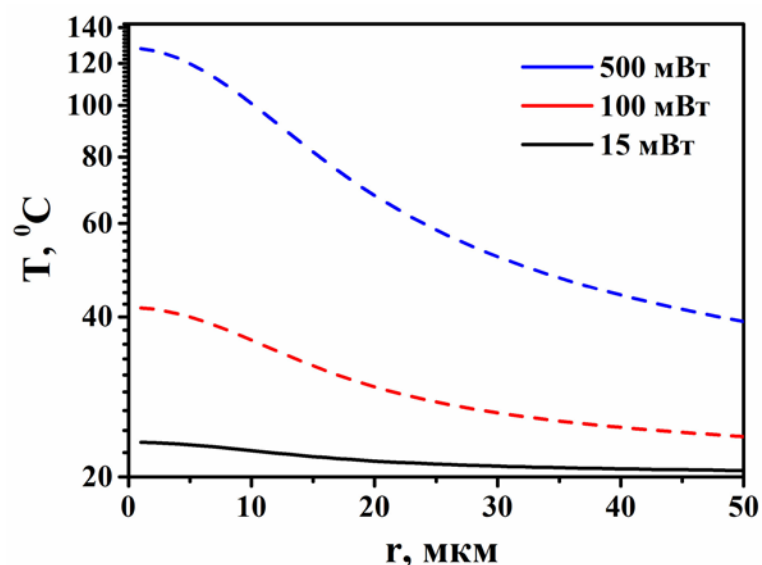


Рисунок 2.8 – Пространственное распределение температуры в области лазерного воздействия для случая различных мощностей He-Cd лазера – 15, 100 и 500 мВт.

Как видно из рисунка 2.8, при использовании низкоинтенсивного лазерного излучения (15 мВт) в точке фокусировки лазерного излучения максимальное значение температуры составляет ~ 23 °C. На краях пятна фокусировки температура составляет ~ 22 °C. На расстоянии 50 мкм от максимума температура раствора спадает до начальной (~ 20 °C). Увеличение мощности лазерного излучения до 100 и 500 мВт приводит к увеличению температуры в области фокусировки до ~ 40 °C и ~ 130 °C соответственно. Полученные значения температуры раствора свидетельствуют о том, что фотолитический механизм трансформации комплекса возможен лишь при использовании низкоинтенсивного лазерного излучения равного 15 мВт. Увеличение мощности лазерного излучения неизбежно приведет к развитию нежелательных термоиндуцированных процессов.

Согласно полученному теоретическому пространственному распределению температуры в области фокального пятна лазерного излучения, максимальная температура достигается в центре фокальной области и не превышает 24 °C (рисунок 2.8). Следовательно, наиболее

вероятным процессом трансформации металлоорганического комплекса следует считать фотолитический, так как в данном случае влияние температурных эффектов сведено к минимуму.

Создание наночастиц лазерным методом формирования ГКР-активных наноструктур возможно как в объеме раствора, так и на поверхности подложек. В ходе проведения экспериментов было установлено, что получение наноструктур на поверхности подложек возможно несколькими способами в зависимости от прозрачности подложки для лазерного излучения. В случае, если подложка прозрачна для лазерного излучения выбирается вариант 2.9а, если подложка не пропускает лазерное излучение выбранной длины волны, то рисунок 2.9б.

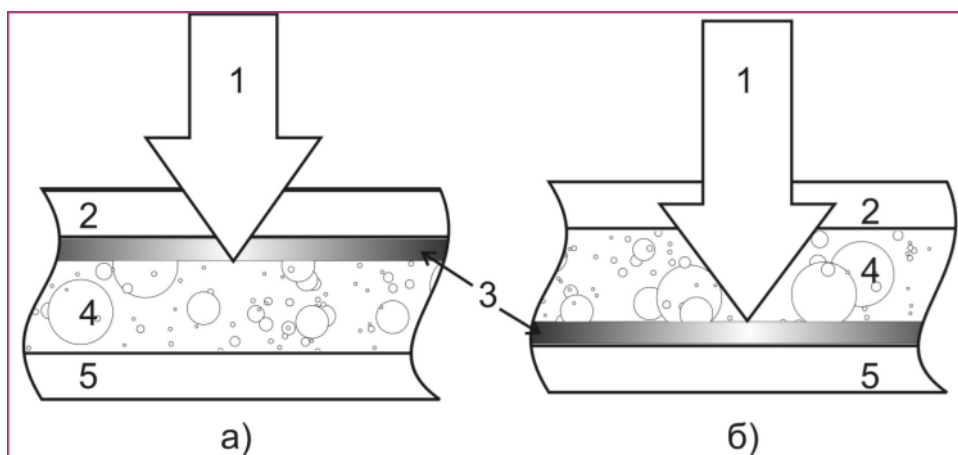


Рисунок 2.9 – геометрия осаждения наноструктур на поверхность подложки а) для случая, когда подложка прозрачна для лазерного излучения, б) для случая, когда подложка является не прозрачной для лазерного излучения. 1 – лазерное излучение, 2 –прозрачная верхняя пластина кюветы, 3 - подложка, 4 – раствор металлоорганического комплекса, 5 – нижняя пластина кюветы.

Было обнаружено, что в качестве подложек могут быть использованы оксидные стекла, оксидные стекла с напылением оксида индия-олова монокристаллический кремний, монокристаллический ниобат лития, и т.д.

Пример формирования наноструктур на поверхности оксидного стекла с напылением оксида индия-олова представлен на рисунке 2.10.

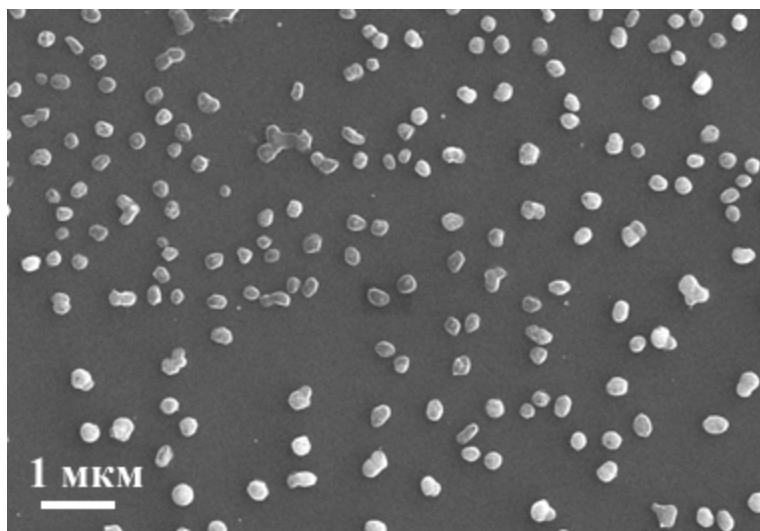
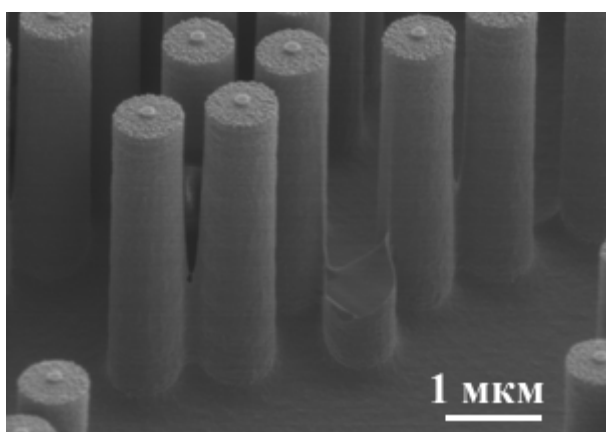
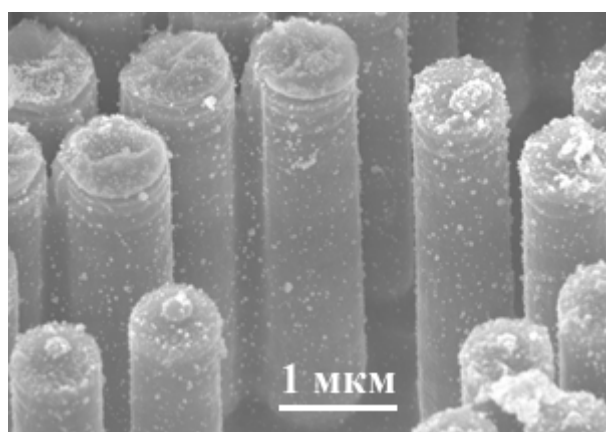


Рисунок 2.10 – наноструктуры SAuCu сформированные на поверхности оксидного стекла с напылением оксида индия-олова.

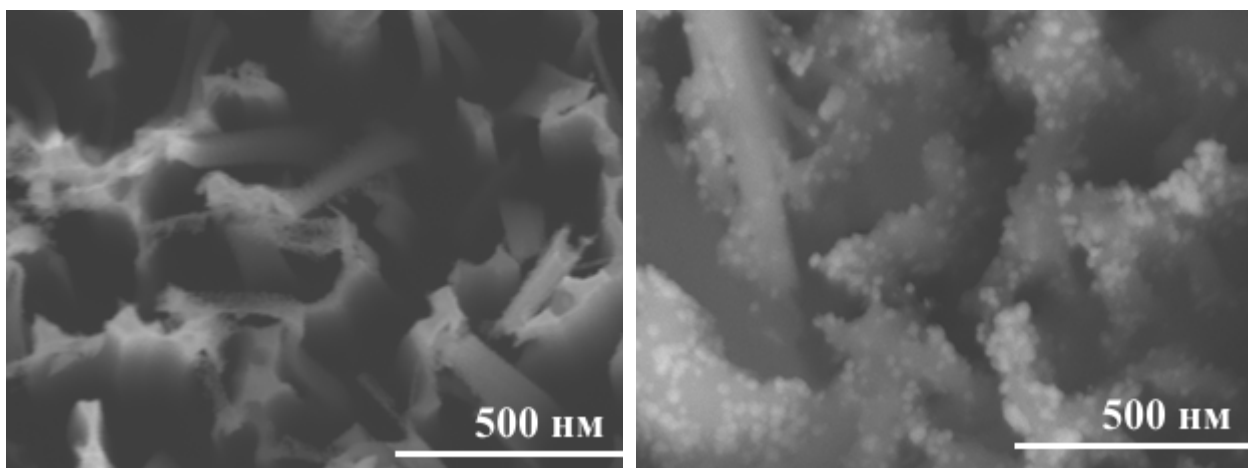
При этом осаждение наноструктур возможно так же и на сложные поверхности, такие как структурированный монокристаллический кремний или GaN. Примеры декорирования таких поверхностей с использованием лазерного метода формирования наноструктур представлены на рисунке 2.11.



а)



б)



в)

г)

Рисунок 2.11 – Микрофотография структурированного монокристаллического кремния

а) и в) чистая подложка из структурированного кремния;

б) и г) структурированный кремний, покрытый наночастицами SAuAg.

Разработанный лазерный метод формирования наноструктур позволяет получать наночастицы и на сложных структурированных подложках, как на всей поверхности подложки, так и в локальной выбранной области (рисунок 2.12). В выбранной области на поверхности структурированного монокристаллического кремния сформированы наночастицы в пределах заданного квадрата 30x30 мкм. При этом важно отметить, что формирование наночастиц возможно как по всей глубине структурированной подложки, так и только в верхней части (на поверхности), в зависимости от условий процесса лазерного формирования. При полном погружении подложки в раствор металлоорганического комплекса возможно формирование наночастиц по всей глубине структурированного монокристаллического кремния. Нанесение тонкого слоя раствора металлоорганического комплекса на поверхность обеспечивает формирование наночастиц только поверхности подложки.

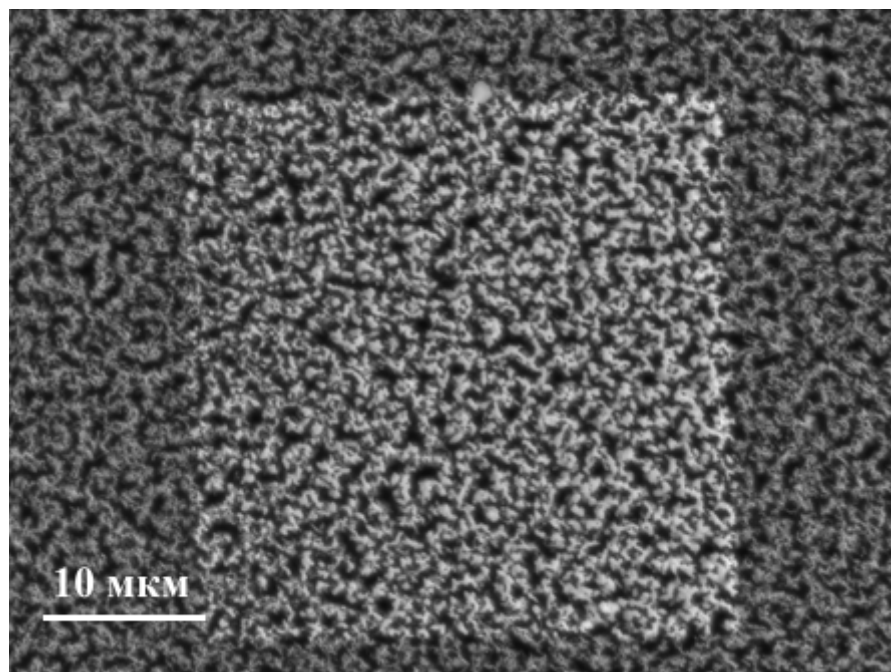


Рисунок 2.12 – пример формирования наночастиц, в выбранной области, структурированного монокристаллического кремния.

В данной диссертационной работе качестве подложек использовались оксидные стекла (покровные стекла микроскопа) размером $24 \times 24 \times 0,17$ мм. На рисунке 2.13 представлен спектр поглощения покровного стекла, на котором производилось осаждение наноструктурированных материалов.

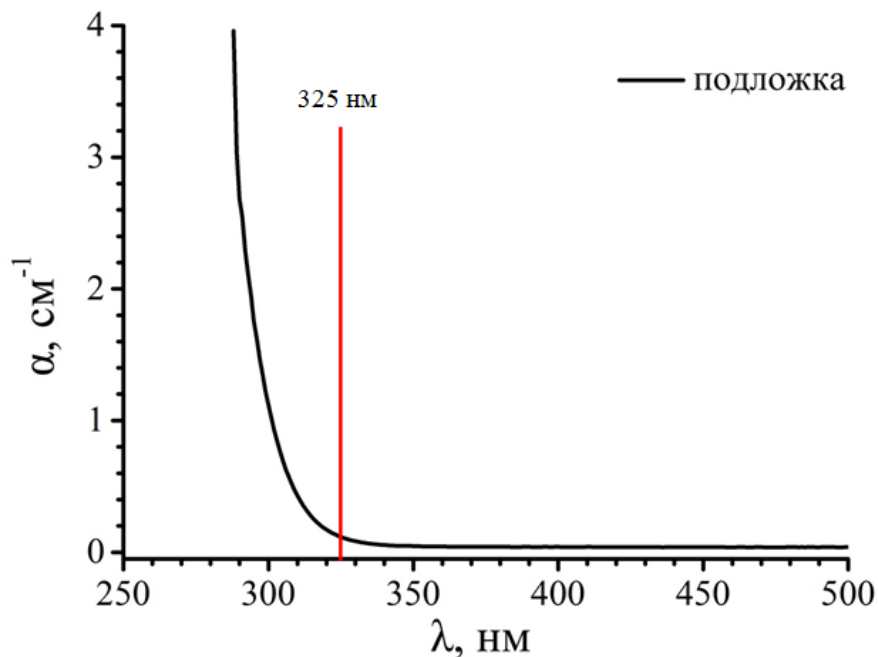


Рисунок 2.13 – Спектр поглощения подложки для синтеза гибридных наноструктурированных материалов

Как видно из графика, длина волны лазерного излучения (325 нм) находится в окне прозрачности покровного стекла микроскопа, выбранного в качестве подложки для синтеза гибридных наноструктурированных материалов. Таким образом, в данной работе была выбрана геометрия осаждения, в которой лазерное излучение проходит сквозь подложку и фокусируется на границе раздела подложка-раствор (рисунок 2.9а).

2.2 Экспериментальный комплекс по лазерному осаждению из жидкой фазы для формирования ГКР-активных наноструктур

Формирование гибридных наноструктур на поверхности диэлектрика осуществлялось при помощи экспериментальной установки, оптическая схема которой представлена на рисунке 2.14. В качестве источника непрерывного лазерного излучения использовался гелий-кадмиевый (He-Cd) с мощностью 15 мВт. Излучение лазера направлялось на границу раздела

«подложка – раствор» при помощи поворотных зеркал и микрообъектива (при необходимости использования несфокусированного лазерного луча микрообъектив из схемы исключался). Доза лазерного излучения выбиралась в диапазоне от 6 до 90 Вт*с/см². Процесс формирования наноструктур контролировался в режиме реального времени при помощи камеры видеонаблюдения. Для защиты камеры от лазерного излучения использовался оптический фильтр [А4].

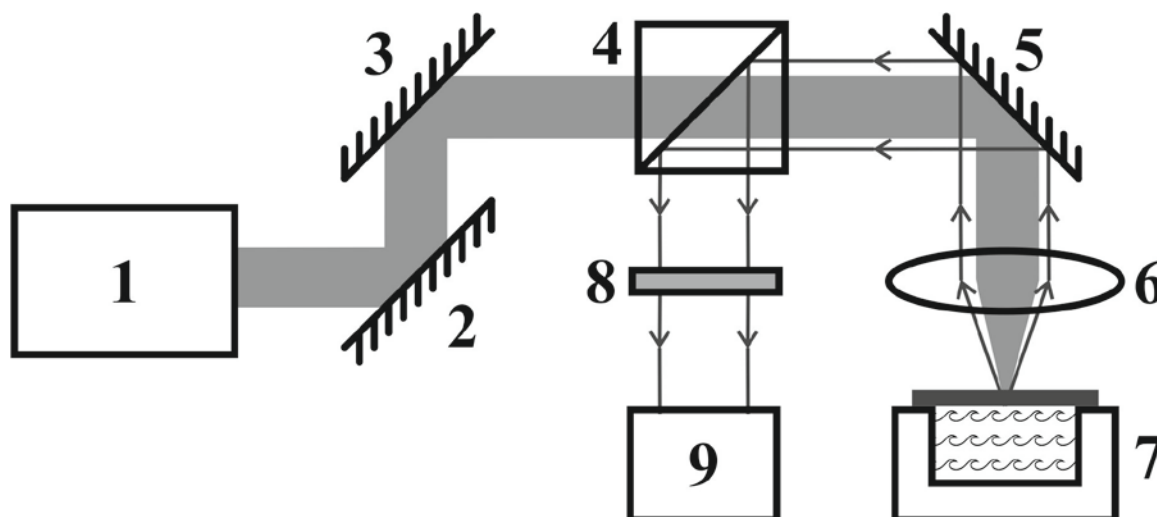


Рисунок 2.14 – Оптическая схема установки для лазерного осаждения металла из жидкой фазы на поверхности диэлектриков и полупроводников. 1 - источник лазерного излучения; 2, 3, 5 – поворотные зеркала; 4 – светоделительный куб; 6 – микрообъектив; 7 – кювета с подложкой и раствором; 8 – оптический фильтр; 9 – камера видеонаблюдения [А4].

Формирование гибридных наноструктур производилось в объеме раствора – в стандартной полипропиленовой кювете (объем 1 мл) или на диэлектрических подложках (оксидные стекла) в специализированной кювете (рисунок 2.15). Толщина рабочего слоя раствора в кювете составляла 1 мм. Использование такой кюветы позволяет использовать малый объем раствора комплекса (не более 0.3 мл) и возможность фокусировки лазерного излучения на границе раздела «подложка-раствор» через подложку. В

качестве подложек в настоящей работе выбрано оксидное стекло (покрывное стекло микроскопа) размером $24 \times 24 \times 0.17$ мм.

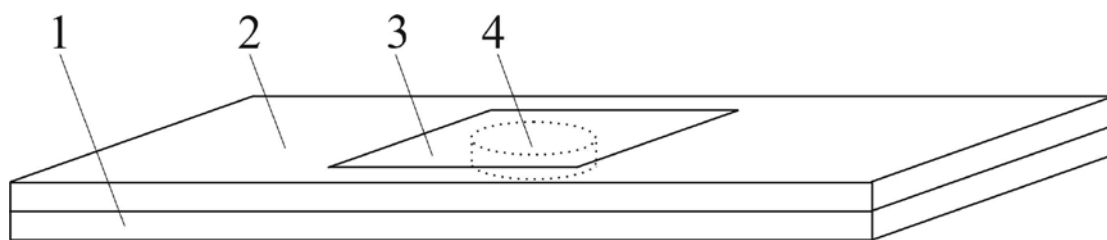


Рисунок 2.15 – Кювета с подложкой и раствором металлосодержащего комплекса:

1 – нижняя пластина кюветы; 2 – верхняя пластина кюветы толщиной 1 мм с отверстием диаметром 15 мм; 3 – рабочий объем кюветы; 4 – подложка из оксидного стекла.

Химически очищенная подложка помещалась в специализированную кювету (рисунок 2.15) для формирования на ее поверхности гибридных наноструктур лазерным методом формирования ГКР-активных наноструктур. Кювета с подложкой помещалась на столик, закрепленный на двухкоординатном моторизованном трансляторе, позволяющем перемещать кювету в плоскости, перпендикулярной оптической оси лазерного излучения. В течение заданного времени, определяемого выбранными условиями эксперимента, осуществлялось воздействие лазерным излучением на раствор гетерометаллического комплекса, в результате чего наблюдалось образование гибридных наноструктур на поверхности подложки. После формирования гибридных наноструктур на поверхности подложек остатки раствора удалялись при помощи ацетона и подложки сушились без нагрева.

2.3 Оборудование для исследования физико-химических и функциональных свойств

- Спектрофотометр

Измерение спектров поглощения используемых в данной работе растворов, подложек и полученных гибридных гетерометаллических наноструктур проводилось при помощи двухлучевого спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050.

Рабочий спектральный диапазон спектрофотометра Lambda 1050 для измерения спектров поглощения в конфигурации «на просвет» составляет 175 – 3300 нм. Кроме того, для изучения свойств дисперсных систем, в том числе и гибридных наноструктур, спектрофотометр оснащен интегрирующей сферой диаметром 150 мм. Спектральный диапазон измерения спектров поглощения в интегрирующей сфере составляет 250 – 2500 нм.

Спектрофотометр предоставлен ресурсным центром «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета (РЦ ОЛМИВ СПбГУ).

- Оптический микроскоп

Для изучения морфологии сформированных гетерометаллических наноструктур в настоящей работе использовался оптический микроскоп Olympus VX-51 (РЦ ОЛМИВ СПбГУ).

Микроскоп оснащен набором микрообъективов:

- увеличение 5 крат, рабочая дистанция 12 мм, числовая апертура 0.15;
- увеличение 10 крат, рабочая дистанция 6.5 мм, числовая апертура 0.30;
- увеличение 20 крат, рабочая дистанция 3 мм, числовая апертура 0.45;
- увеличение 50 крат, рабочая дистанция 1 мм, числовая апертура 0.80;
- увеличение 100 крат, рабочая дистанция 1 мм, числовая апертура 0.90.

Электронная регистрация микрофотографий осуществлялась при помощи цветной цифровой видеокамеры с матрицей размером 2080x1544 пикселей.

- Сканирующий электронный микроскоп, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии

Морфология и состав сформированных гетерометаллических наноструктур исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии Oxford Instruments INCAx-act.

Основные характеристики микроскопа:

- пространственное разрешение при ускоряющем напряжении 15 кВ: 0.8 нм;
- диапазон токов пучка: 10 пА – 300 нА;
- чувствительность рентгеновского детектора по элементному составу не менее 5 %;
- чувствительность рентгеновского детектора к концентрации: 0,1%;

Измерения проводились в Междисциплинарном Ресурсном Центре по направлению "Нанотехнологии" Санкт-Петербургского государственного университета (МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ). Для нанесения графитового покрытия использовалась система подготовки образцов для сканирующей микроскопии Gatan PECS (МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ).

- Просвечивающий электронный микроскоп

Структура биметаллических наночастиц в составе сформированных гибридных наноструктур исследовалась с помощью просвечивающих электронных микроскопов Zeiss Libra 200FE (МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ), Titan3 80-200 (Эрланген, Германия) и FEI Titan 80-200 TEM/STEM с технологией ChemiSTEM, оснащенный 4 детекторами EDX (Линчепинг, Швеция).

При помощи изображений, полученных просвечивающим электронным микроскопом, определялись параметры кристаллической решетки биметаллических наночастиц.

- Гелиевый микроскоп

Морфология сформированных гетерометаллических наноструктур исследовалась с помощью сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss ORION (МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ).

Основные параметры микроскопа Zeiss ORION:

- ускоряющее напряжение 10-40кВ;
- ток ионного пучка: 0,1-100 pA;
- разрешение детектора вторичных электронов по резкости края: 0,6 нм;
- наличие детектора обратно-рассеянных ионов;
- наличие системы компенсации поверхностного заряда электронным пучком.

- Спектрофлуориметр

Измерения спектров люминесценции проводились при помощи спектрофлуориметра Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 (РЦ ОЛМИВ СПбГУ). Спектрофлуориметр представляет собой модульную систему с ксеноновой лампой мощностью излучения 450 Вт в качестве источника возбуждения люминесценции.

Параметры монохроматоров возбуждения и регистрации люминесценции:

- двойной монохроматор по схеме Черни-Тернера с плоской дифракционной решеткой с углом блеска оптимизированным для ультрафиолетовой области (330 нм);
- фокусировка сохраняется для длин волн в диапазоне 200 – 950 нм;
- полоса пропускания в диапазоне от 0 до 30 нм;
- точность установки длины волны – 0.5 нм.

Измерения спектров люминесценции проводились при длине волны возбуждения 325 нм в спектральном диапазоне от 400 до 650 нм с шагом 1 нм, время накопления сигнала 0,1 с.

- Спектрометр комбинационного рассеяния света

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводились с использованием спектрометра Bruker SENTERRA (РЦ ОЛМИВ СПбГУ), в котором спектрометр комбинационного рассеяния объединен с конфокальным микроскопом.

Спектральное разрешение спектрометра: 3 см^{-1} . Измерения спектров КРС были выполнены при накачке лазером Nd:YAG (532 нм, мощность 20 мВт). Исследования спектров ГКР гетерометаллических наноструктур проводились при мощности возбуждения не более 5 мВт. Диаметр пятна фокусировки составлял около 60 мкм, время накопления сигнала 30 с (сигнал усреднялся по 10 измерениям). Для анализа воспроизводимости исследуемого сигнала поверхностно-усиленных спектров КРС измерения проводили в трех пространственно-разделенных участках одной и той же подложки, а также на различных подложках.

- ИК-Фурье спектрометр

Измерения инфракрасных спектров проводились с использованием ИК-Фурье спектрометра Thermo Scientific Nicolet 8700 (РЦ ОЛМИВ СПбГУ).

Основные характеристики спектрометра:

- спектральный диапазон: $11000 - 350 \text{ см}^{-1}$;
- разрешение: 0.1 см^{-1} ;
- воспроизводимость по волновому числу: 0.01 см^{-1} .

Измерения ИК спектров гетерометаллических наноструктур проводились с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Приставка основана на кристалле алмаза и оптической схеме однократного отражения. Для измерения ИК спектров готовилась взвесь гибридных наноструктур в ацетоне и высаживалась на поверхности кристалла. После полного испарения ацетона производилась регистрация спектров.

При приготовлении растворов гетерометаллических комплексов использовалась центрифуга Sigma Laborzentrifugen 2-16P (РЦ ОЛМИВ СПбГУ).

Центрифугирование растворов проводилось в одноразовых полиэтиленовых кюветах объемом 1 мл для удаления из объема не растворившихся фракций. Скорость вращения задавалась на уровне 10000 об./мин, время центрифугирования 10 мин.

При приготовлении взвеси гибридных наноструктур в растворителе для проведения исследований оптических свойств использовалась ультразвуковая ванна СТ-410В (РЦ ОЛМИВ СПбГУ). Диспергирование проводилось при комнатной температуре, мощности ультразвуковой ванны 200 Вт в течение 10 мин.

Выводы: Данная глава посвящена описанию экспериментальных установок, лазерному методу и методике создания наноструктур, а так же методам исследования состава, структуры, функциональных и оптических свойств полученных наноструктур. Представлен созданный комплекс по лазерному формированию наноструктур. Описаны широкие возможности применения метода лазерного формирования наноструктур: возможно получение наноструктур различного состава на различные виды поверхностей.

Глава 3. Гибридные С-Au-Ag наноструктуры, получение и исследование физико-химических свойств

В результате проведения серии экспериментов по лазерному воздействию на растворы металлоорганических комплексов с дозой облучения равной $90 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{см}^2$ обнаружено, что в объеме раствора формируется твердая фаза. На рисунке 3.1 представлены микрофотографии полученных наноструктур. Для изучения компонентного состава наноструктур были сняты спектры энергетической дисперсии в точке и с области кластера (рисунок 3.1).

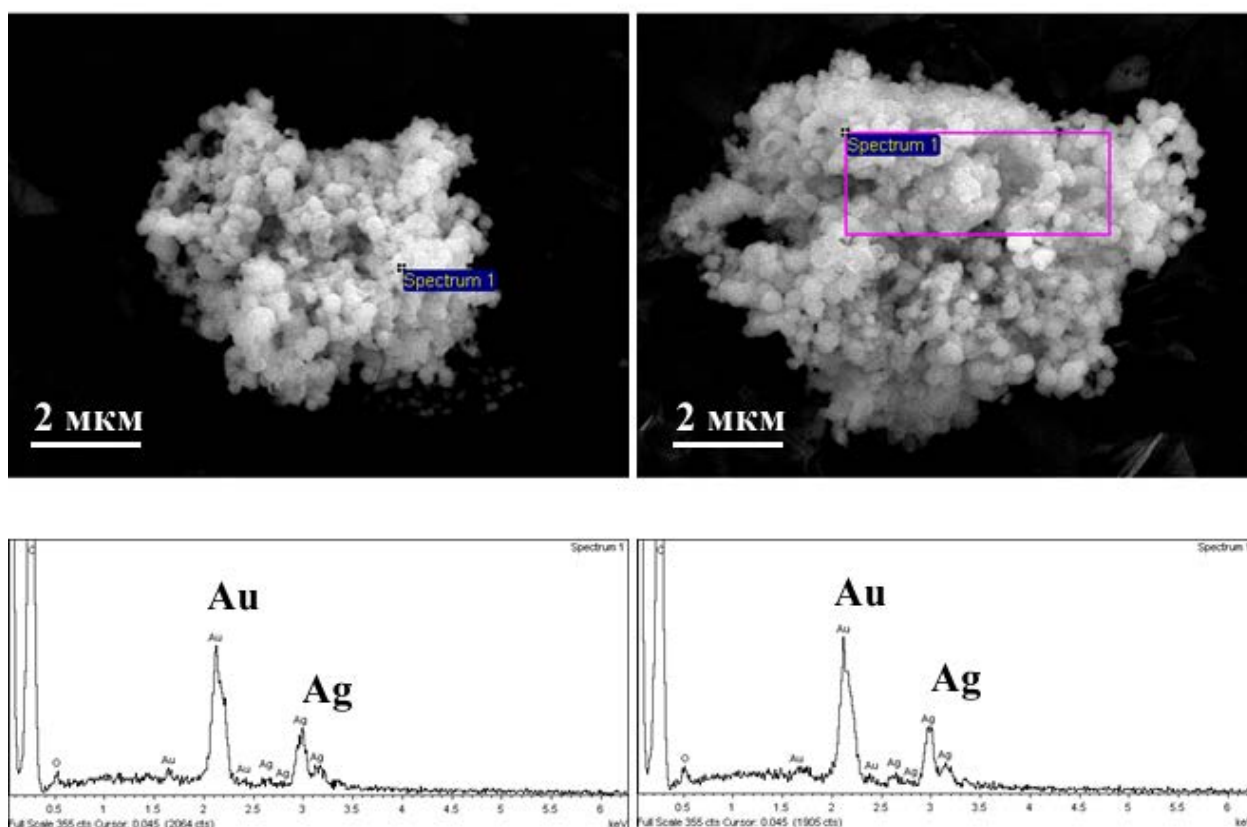


Рисунок 3.1 – микрофотография кластера, состоящего из наночастиц. Указана область, в которой снят спектр энергетической дисперсии.

Как видно из спектров энергетической дисперсии на рисунке 3.1 в состав полученных наноструктур входит углерод, золото и серебро.

Микрофотографии наноструктур были сделаны при различных ускоряющих напряжениях микроскопа (рисунок 3.2), что позволяет более качественно рассмотреть морфологию и структуру полученных наночастиц.

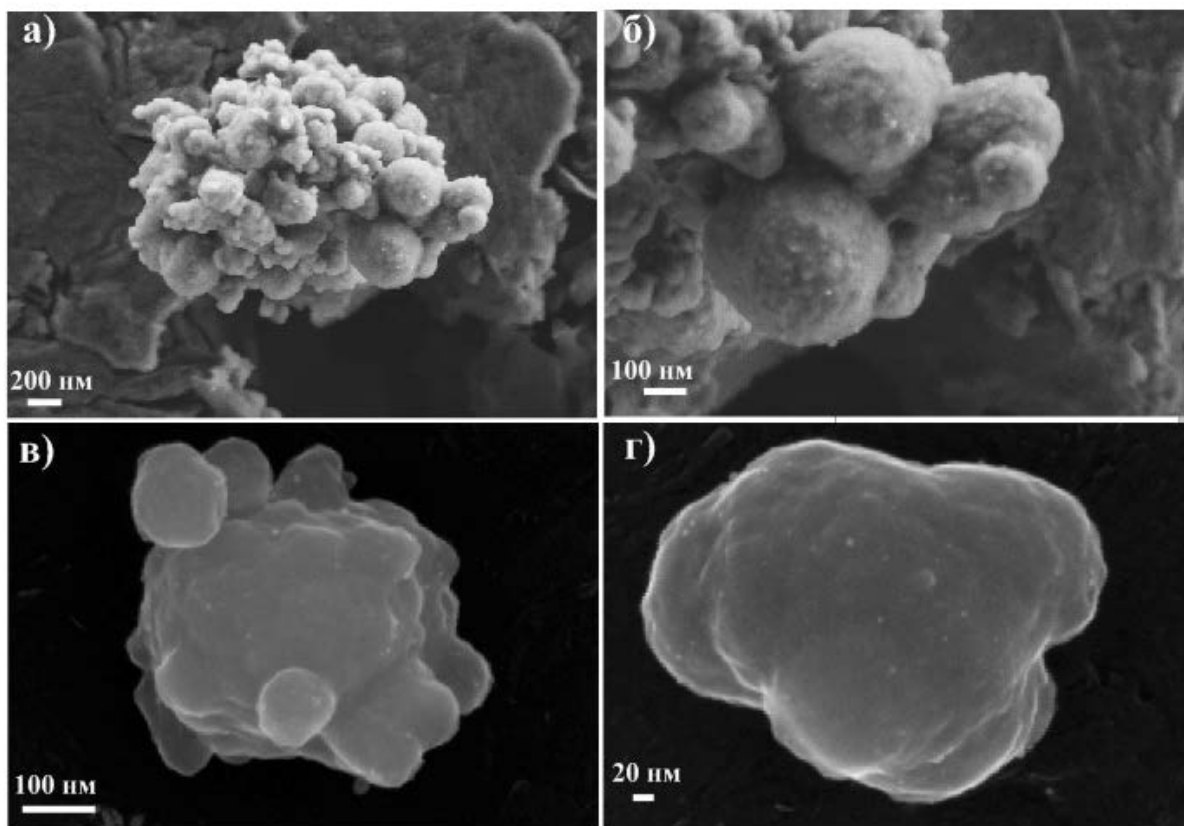


Рисунок 3.2 - микрофотографии гибридных наноструктур, полученные на сканирующем электронном микроскопе при различных увеличениях и ускоряющих напряжениях: а – 2 кВ, б – 1 кВ, в – 10 кВ, г – 20кВ.

Наноструктуры представляют из себя шероховатые сферические структуры, внутри и на поверхности которых содержатся наночастицы более тяжелых элементов, как это видно, например, на рисунке (г). Предположительно светлые пятна – это металлические наночастицы, более темный материал, является более легким, органическим соединением. Для подтверждения этой гипотезы были проведены дополнительные эксперименты на сканирующем ионном гелиевом микроскопе Zeiss ORION, результат представлен на рисунке 3.3.

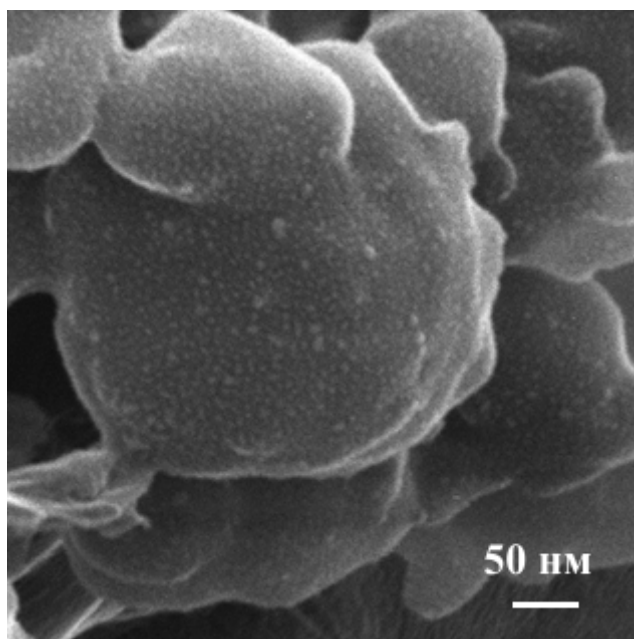


Рисунок 3.3 - микрофотография наноструктуры, осажденной из раствора металлоорганического комплекса.

Исходя из спектров энергетической дисперсии (рисунок 3.1) и рисунка 3.3 было сделано предположение, что наноструктуры состоят из углеродной матрицы, размеры которой и определяют общий размер структуры (20-300 нм), в которой содержатся нанокластеры металла (золота, серебра) (2-5 нм).

На рисунке 3.4 представлено распределение наноструктур, полученных в объеме раствора, по размерам.

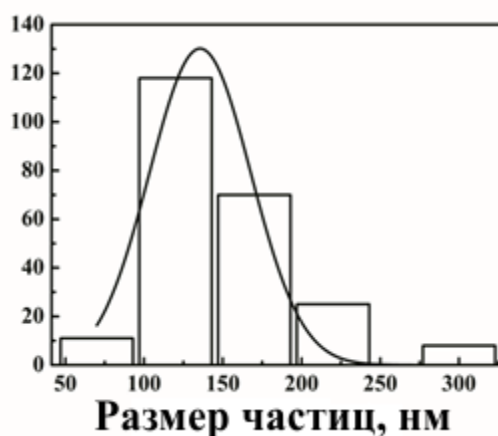


Рисунок 3.4 – Распределение синтезированных в объеме наноструктур по размерам.

Средний размер наноструктур в объеме равен 150 ± 48 нм.

На рисунке 3.5 представлено изображение с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Zeiss Libra 200FE с детектором энергетической дисперсии X-Max) одиночной наночастицы, на вставке представлена дифракция электронов в месте, которое отмечено на микрофотографии. Видно, что структура является неоднородной. Наличие дифракции электронов позволяет говорить о частичной или полной кристаллической структуре образца. Следует отметить, что неоднородный контраст в 30-ти нанометровой частице показывает, что структура содержит, по меньшей мере, шесть сферообразных кристаллических областей.

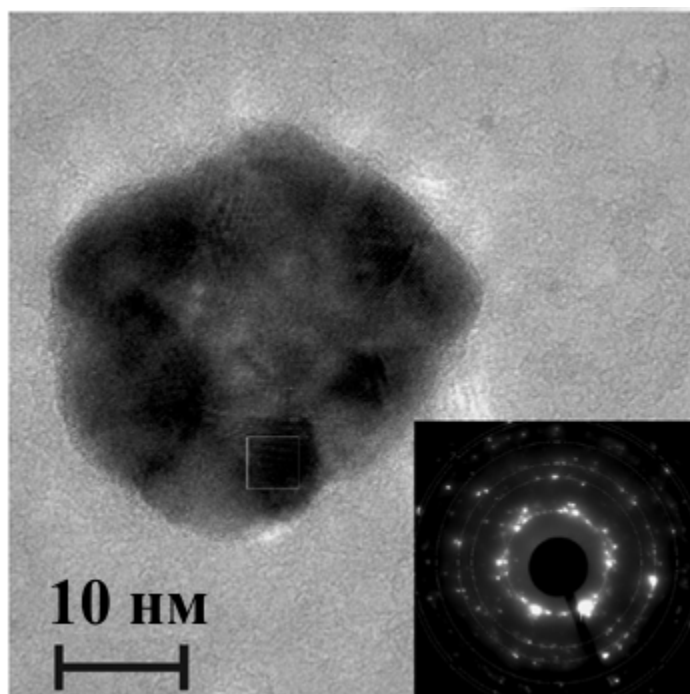


Рисунок 3.5 - типичное ПЭМ изображение C-Au-Ag наноструктуры, вставка – дифракция электронов на полученной структуре [А6].

Таким образом, в результате комплекса исследований методами SEM, EDX, TEM, можно сделать вывод, что полученные в результате лазерного воздействия на металлоорганические комплексы наноструктуры являются гибридными, и состоят предположительно из комбинации двух фаз – углеродной и металлической. Для более качественного и детального

выяснения структуры каждой из них были проведены дополнительные эксперименты.

3.1 Исследование металлической фазы

Для получения более детальной информации о металлических включениях в составе гибридных наноструктур была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). На рисунке 3.6 показаны результаты, полученные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения Titan3 80-300.

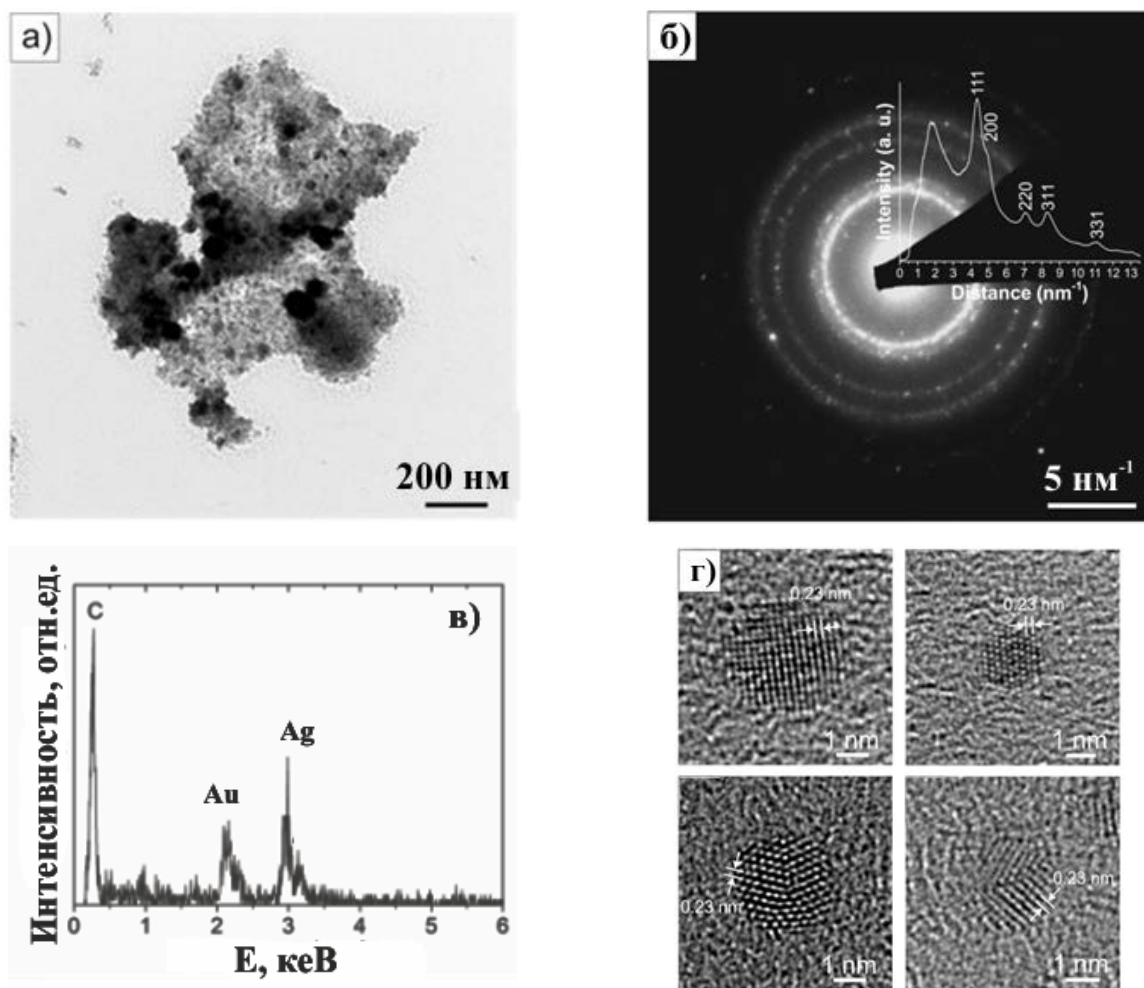


Рисунок 3.6 – а) ПЭМ анализ образца, нанесенного непосредственно на медную ПЭМ-сетку: б) представлен профиль интенсивности рисунка ICSD, полученный путем создания радиального профиля (ImageJ), в)

соответствующий EDXS спектр; г) показаны HRTEM изображения наночастиц Ag/Ag, показаны области с отсутствием дефектов, а так же частицы с дефектами.

На рисунке 3.6 показан ПЭМ анализ сформированных в объеме раствора наноструктур нанесенных на медную ПЭМ-сетку, покрытую углеродной пленкой (взвесь наночастиц в капле ацетона, высажена на поверхность медной ПЭМ сетки и затем высушена). Дифракция электронов на рисунке 3.6б была получена из агломератов частиц, показанных на рисунке 3.6а, и подтверждает наличие нанокристаллической фазы Ag и Au (в соответствии со значениями базы данных ICSD 44837 для Ag и ICSD 44362 для Au). В связи с идентичной кристаллической структурой Ag и Au, и почти одинаковых постоянных решетки (Ag: 4,09Å; Au: 4,08Å) не представляется возможным провести различие между Ag и Au с использованием обычных ПЭМ изображений или с помощью дифракции электронов. Обнаружены нанокластеры различных размеров от 2 до 5 нм. Для того чтобы провести проверку состава наночастиц, проведены измерения EDXS, соответствующий спектр EDXS показан на рисунке 3.6в. Как видно из спектра металлические кластеры содержат оба металла. Это подтверждает тот факт, что металлы не изолированы друг от друга, а находятся в биметаллической фазе. На рисунке 3.6г представлены ПЭМ изображения металлических нанокластеров. Видно, что нанокластеры являются кристаллическими, межплоскостные расстояния = 0,23 нм и не могут быть идентифицированы на изображении HRTEM, т.к. соответствуют (111) плоскостей решетки как Ag, так и Au.

Для изучения пространственного распределения атомов металлов (Au, Ag) было проведено атомное химическое картирование по технологии ChemiSTEM на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-200 TEM/STEM, оснащенный 4 детекторами EDX. Как видно из полученного картирования металлы распределены равномерно по всему объему

полученной наноструктуры, т.е. не наблюдается островковых областей (агломератов) атомов одного металла, что свидетельствует в пользу биметаллической Au-Ag фазы.

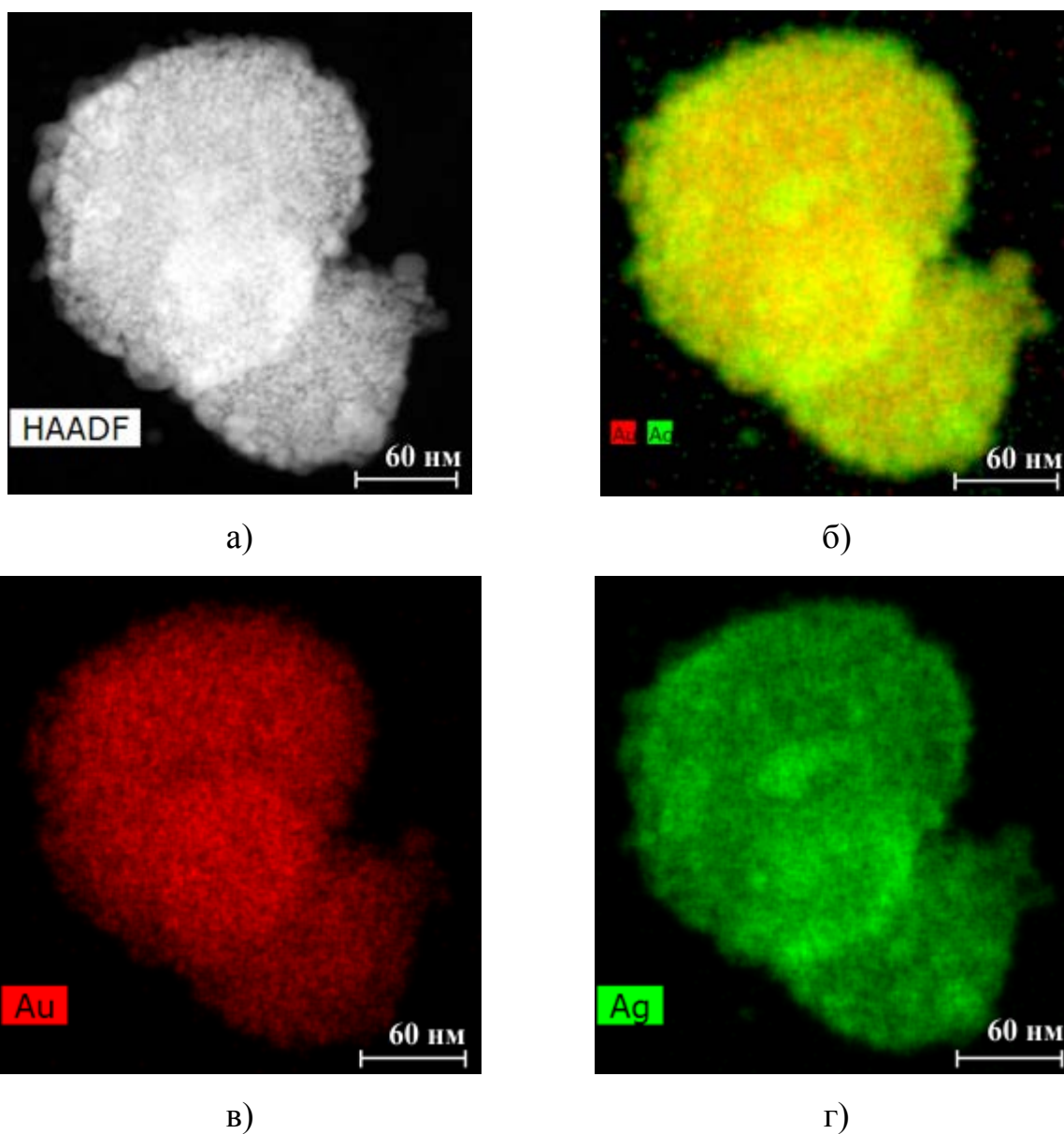
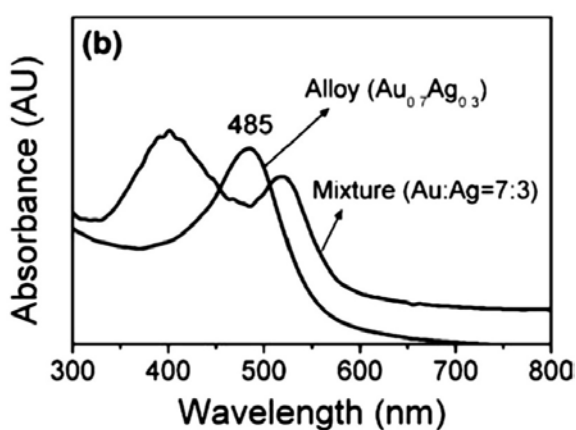
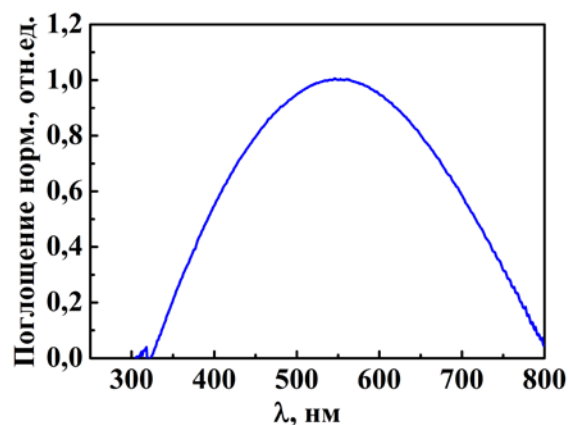


Рисунок 3.7 - EDX анализ полученной наноструктуры, проведенный на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-200 TEM/STEM с технологией ChemiSTEM, оснащенный 4 детекторами EDX. а) микрофотография исследуемой структуры, б) распределение Au и Ag внутри структуры, в) изображение распределения Au, г) изображение распределения Ag.

Так же для подтверждения существования биметаллической фазы могут быть использованы спектры поглощения сформированных наночастиц. Положение пика плазмонного поглощения определяется составом металлических наночастиц. Форма пика резонансного поглощения указывает на тип взаимосвязи между отдельными металлами. Известно, что в случае механической смеси золотых и серебряных наночастиц в спектре поглощения наблюдается два разрешенных пика, а в случае сплава/биметаллической фазы наблюдается только один пик (рисунок 3.8а) [147].



а)



б)

Рисунок 3.8 – Спектры поглощения а) полученных в результате лазерного воздействия на металлоорганический комплекс наноструктур и сплава и смеси Au-Ag [147], б) типичный спектр поглощения полученных С-С-Au-Ag наноструктур [A7, A8].

Типичный спектр поглощения полученных наноструктур представлен на рисунке 3.8б – это широкий пик с единственным максимумом ~ 550 нм. Следовательно, наличие одного пика позволяет говорить о том, что в составе структуры имеется биметаллическая фаза Au-Ag.

Таким образом, данные, полученные при помощи ПЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии

поглощения подтверждают кристалличность и биметалличность металлической фазы, входящей в состав сформированных наноструктур.

3.2 Исследование углеродной фазы

Для анализа углеродной фазы, полученных наноструктур в данной работе был использован метод ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Известно, что углерод имеет большое количество аллотропных модификаций с различными физическими свойствами. Разнообразие модификаций определяется способностью углерода к образованию химических связей разного типа. Существует три основных валентных состояния углерода - sp^3 , sp^2 и sp^1 гибридизации (рисунок 3.9), при этом каждое из них характеризует определенную аллотропную форму углерода.

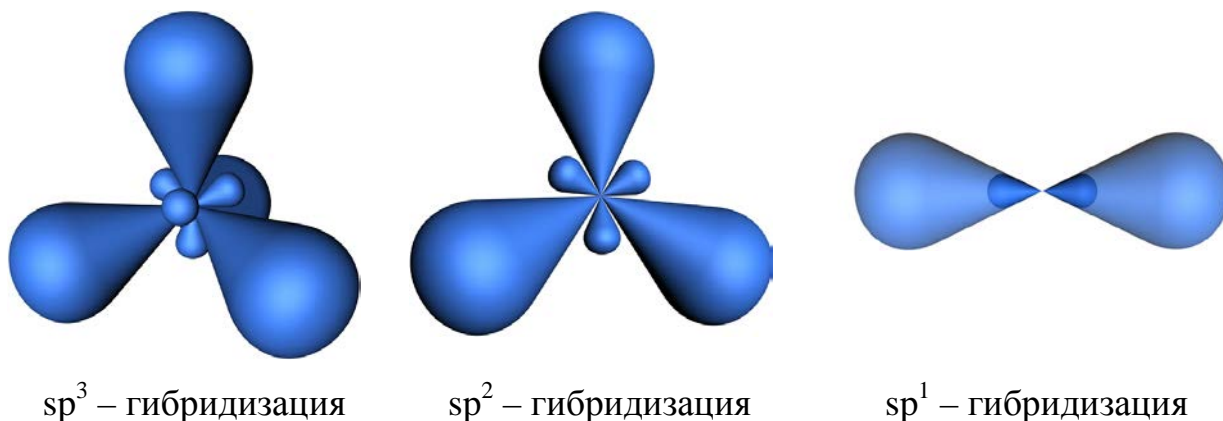


Рисунок 3.9 - Три основных валентных состояния углерода.

Чистая sp^3 – гибридизация – это алмаз, sp^2 – графит и sp^1 – карбин. Многие углеродные материалы состоят из атомов углерода, находящихся не в одном, а в нескольких состояниях гибридизации, включая промежуточные показатели степени.

3.2.1 ИК-Фурье спектроскопия

Одним из методов, позволяющих вести неразрушающий анализ широкого класса веществ является ИК спектроскопия. С помощью ИК-спектроскопии эффективно и надежно идентифицируются разнообразные аллотропные модификации углерода, а также различные непредельные фрагменты: двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы. Методами ИК-Фурье спектроскопии изучают внутри- и межмолекулярные взаимодействия, таких как, образование водородных связей.

При помощи ИК спектроскопии в данной работе была промерена эволюция раствора металлоорганического комплекса в зависимости от времени лазерного воздействия. Измерены ИК спектры исходного комплекса, растворенного в дихлорэтано, через 2 минуты облучения, через 20 минут облучения и ИК спектры твердой фазы, выделенной из раствора (после 20-минутного облучения) при помощи центрифугирования (рисунок 3.10).

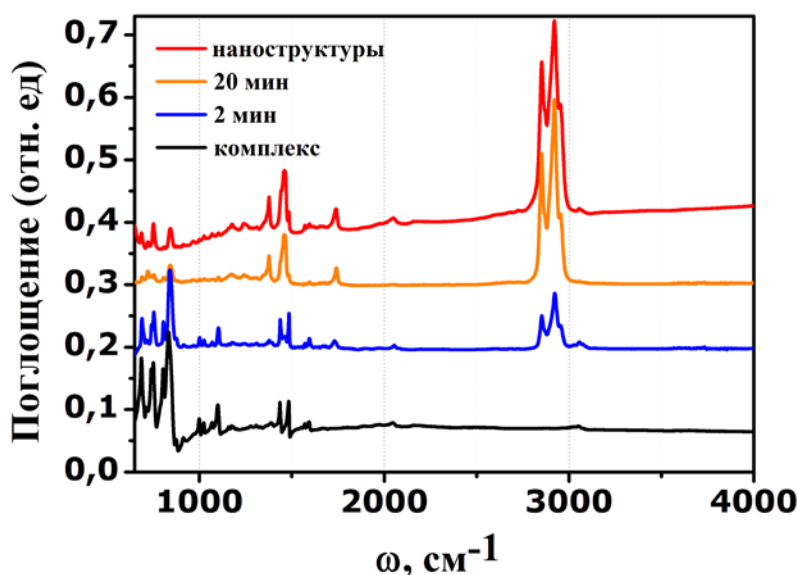


Рисунок 3.10 - Эволюция металлоорганического комплекса, растворенного в дихлорэтано, в зависимости от времени лазерного воздействия на комплекс, измеренная при помощи ИК-Фурье спектроскопии.

Из рисунка видно, что исходный комплекс характеризуется интенсивными полосами поглощения в области 500-1500 см^{-1} , интенсивность которых уменьшается при лазерном воздействии. С увеличением времени воздействия лазерного излучения увеличивается интенсивность полос в области 1400 см^{-1} и наблюдается появление новых полос в области 2900 см^{-1} (сигналы около 2900 и 1400 см^{-1} , соответствуют колебаниям $\text{sp}^2\text{C-H}$ и $\text{sp}^3\text{C-H}$ связей).

Таблица 3.1 - значения колебательных частот и симметрия C-H, C-C, C=C и C \equiv C валентных колебаний в соответствии с литературными данными.

Волновое число, см^{-1}	Конфигурация		Симметричная или ассиметричная	Литература
746	$\text{sp}^2\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$			[148]
842				[148]
1244	C-C (sp^2/sp^3), C=C			[148]
1381	sp^2	C-H	S	[148]
1462	sp^3	C-H	A	[149, 150]
1647		C \equiv C		
2154		C \equiv C		
2855	sp^2	C-H	S	[148]
2920	sp^3	C-H	A	[148]
3225	sp^1	C-H		[148]
3387	sp^1	C-H		[148]

На рисунке 3.11 представлен спектр наноструктур, полученных в ходе облучения гетерометаллического комплекса в течение 20 мин.

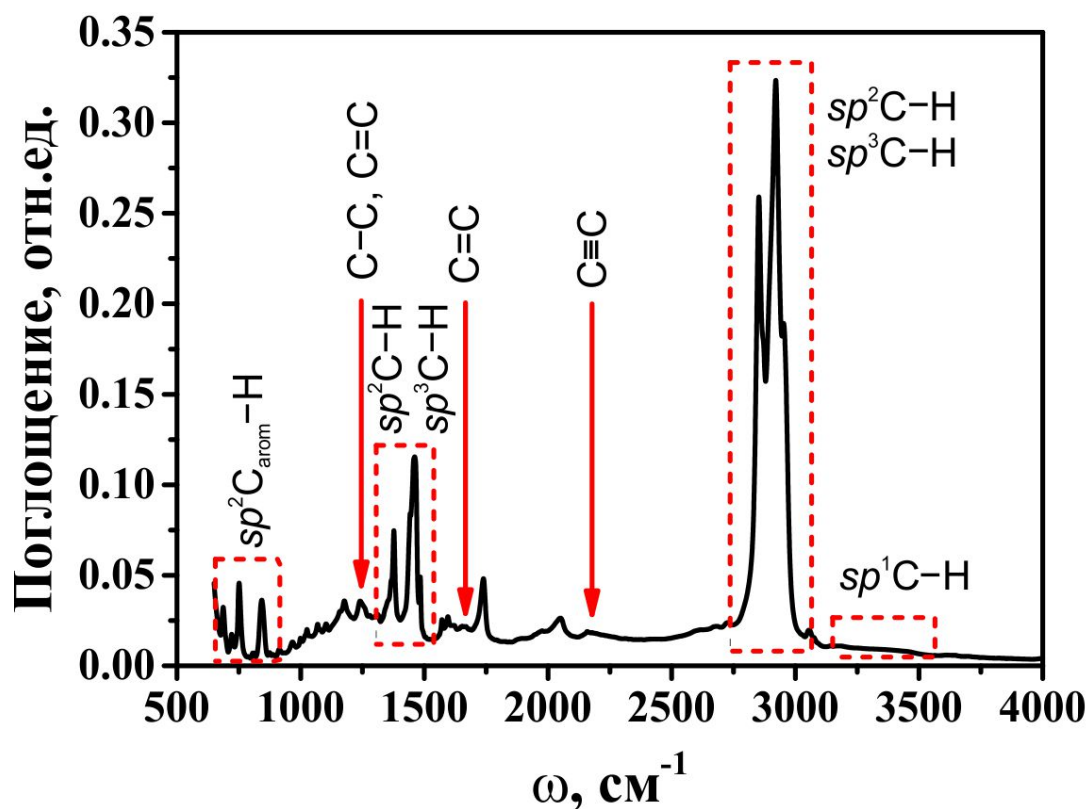


Рисунок 3.11 - ИК-Фурье спектр наноструктур, полученных в ходе облучения металлоорганического комплекса в течение 20 мин.

Полученные ИК-спектры хорошо согласуются с литературными данными по ИК-Фурье спектроскопии углеродных соединений и свидетельствуют о том, что в данном случае углеродная составляющая полученных наноструктур – это аморфный гидрогенизированный углерод (а-С:Н) [148, 151-153].

Физико-химические свойства аморфного гидрогенизированного углерода определяются соотношением фаз sp^2/sp^3 , концентрацией связанного в структуре водорода и могут меняться в широких пределах [154]. Предельные формы - это мягкие и твердые а-С:Н пленки. К классу мягких а-С:Н пленок относятся материалы, обладающие, большим значением оптической ширины запрещенной зоны, большим сопротивлением и низкой твердостью и носят название полимероподобных. К твердым (алмазоподобным) а-С:Н пленкам относятся материалы с меньшей концентрацией водорода и графитовой фазы. Алмазоподобные пленки

отличаются высокой химической стойкостью и большей твердостью, чем полимероподобные. Электрические свойства аморфного углерода, в зависимости от условий получения, меняются в широких пределах от полуметаллических до диэлектрических. Ширина запрещенной зоны варьируется в пределах от 0,5 до 4 эВ в зависимости от структуры и состава углеродного материала [155].

3.2.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Известно, что большое количество работ посвящено изучению КРС спектров подобных материалов. Для подтверждения выводов, сделанных по результатам ИК-Фурье спектроскопии, были так же измерены КРС спектры полученных наноструктур.

На рисунке 3.12 представлен КРС спектр наноструктуры, осажденной на поверхность оксидного стекла, в ходе облучения металлоорганического комплекса в течение 20 мин.

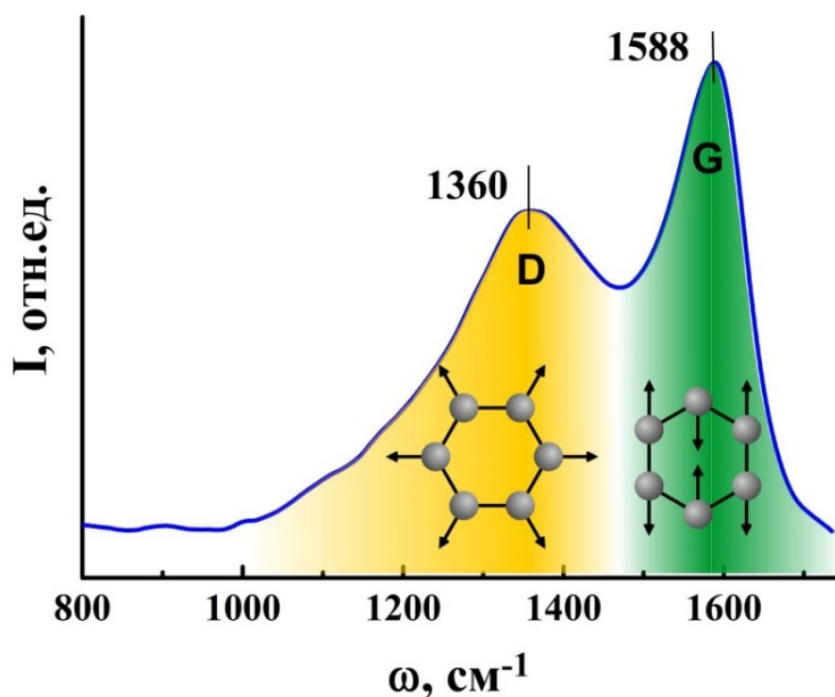


Рисунок 3.12 - КРС спектр, полученной гибридной наноструктуры, $\lambda_{\text{возб}} = 535$ нм.

Из рисунка 3.12 видно, что в спектрах наноструктур наблюдаются две отчетливые полосы. Первая в области частот 1578 см^{-1} и вторая – 1350 см^{-1} . Все углеродные материалы имеют общие черты в КРС спектрах в области от 800 до 2000 см^{-1} : G и D пики, которые находятся примерно в 1560 и 1360 см^{-1} соответственно, для накачки в видимом диапазоне и T пик $\sim 1060\text{ см}^{-1}$, который наблюдается то для ультрафиолетового (УФ) возбуждения. G пик соответствует растяжению всех пар sp^2 гибридизации атомов как в кольцах, так и в цепочках. D пик соответствует дыхательным модам цепочек атомов. Пик T связан с C-C sp^3 вибрацией [155]. В полученных спектрах не выявляется заметное влияние металлических нанокластеров на частоты основных колебательных мод матрицы углерода, поскольку максимумы каждого из контуров соответствуют по частотам G- и D- полосам.

КРС спектры всех углеродных пленок могут быть описаны при помощи трехстадийной модели Феррари-Робертсона (рисунок 3.13) [156, 157].

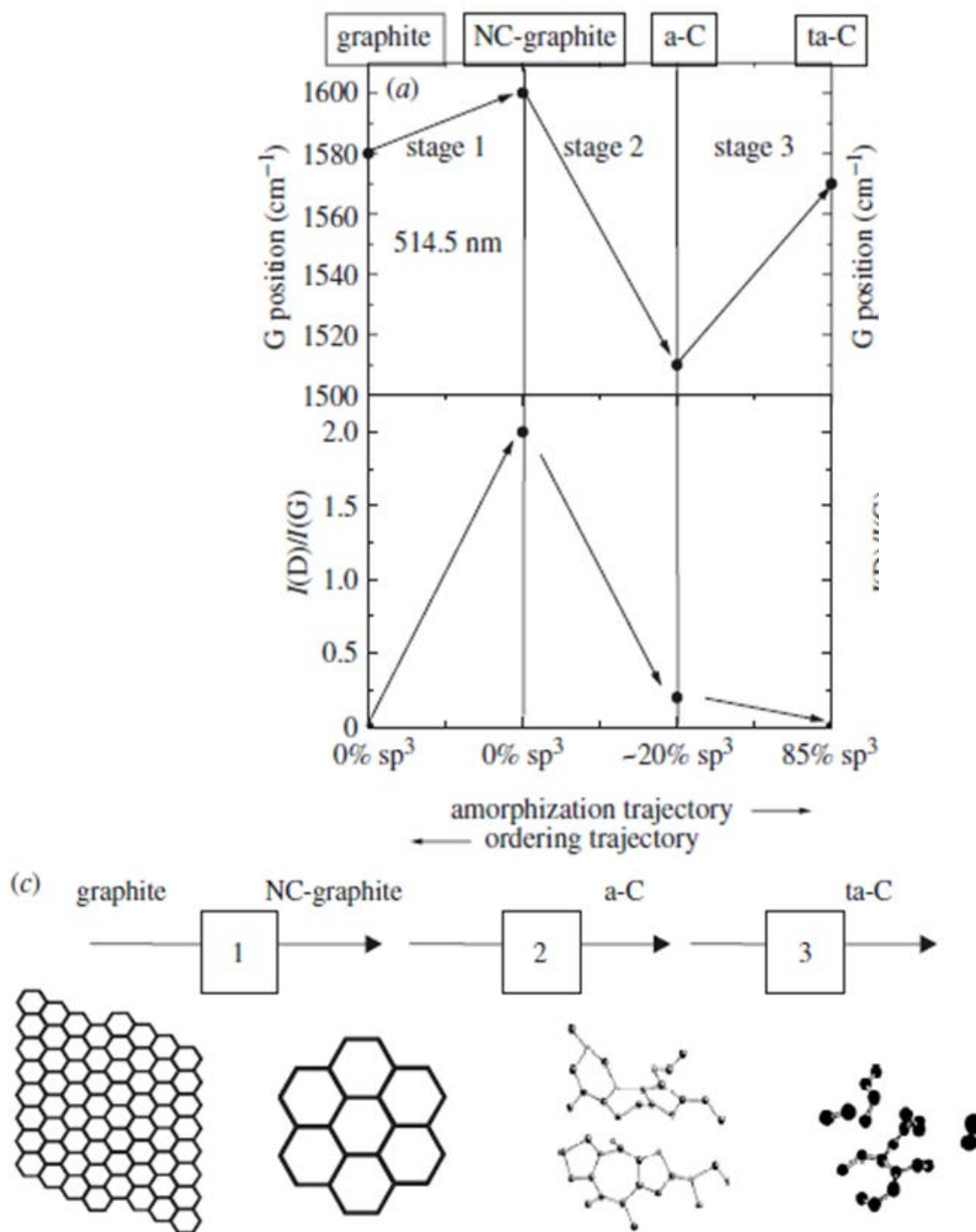


Рисунок 3.13 - трехстадийная модель Феррари-Робертсона, основанная на изменении позиции G пика и соотношения интенсивности D и G пиков $I(D)/I(G)$ [156].

Данная модель описывает три стадии изменения структуры углеродных материалов от идеального бесконечного графитового листа до

полной аморфизации структуры (свойства пленок зависят от условий их изготовления и могут меняться в зависимости от температуры их осаждения, последующего отжига, доз ионной имплантации и т.д.). В рамках данной модели могут быть интерпретированы большое количество экспериментов по структуре аморфного углерода с использованием КРС спектроскопии. При этом влиянием водорода на структуру пленок можно пренебречь, поскольку колебательные моды C-H не вносят ощутимого вклада в G- и D- полосы спектра.

В рамках рассматриваемой модели [156] была определена так называемая «траекторная аморфизация структуры», состоящая из трех стадий (рисунок 3.14):

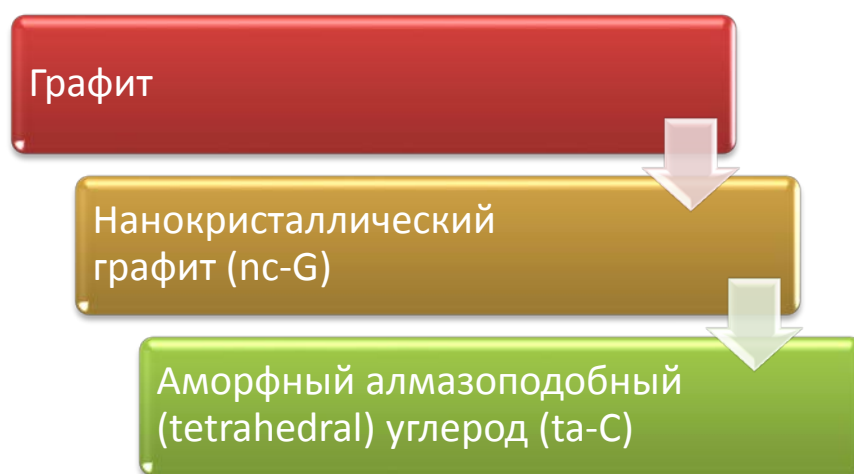


Рисунок 3.14 – траекторная аморфизация структуры согласно модели Феррари-Робертсона.

В конце третьей стадии остается около 85% аморфной алмазоподобной sp^3 фазы. Если стадия 1 соответствует последовательному уменьшению размеров графитовых кристаллов, в которых ароматические кольца сохраняют свою форму, то стадия 2 соответствует топологическому разупорядочению кристаллической структуры графита и, соответственно, уменьшению количества связей ароматического типа [156].

В нашем случае наличие D-полосы, с которой связана так называемая «дыхательная мода» колебаний, говорит о том, что исследуемая углеродная

фаза содержит ароматические кольца. Из соотношения интенсивностей D и G пиков согласно [156] можно установить степень аморфизации полученного углерода в зависимости от соотношения интенсивностей $I(D)/I(G)$. В случае наших наноструктур $I(D)/I(G) = 0,75$, получаем, что углерод, по предложенной в [156] трехступенчатой теории находится во второй фазе, в переходном состоянии от нанокристаллического графита до аморфного а-C:H углерода. При этом в состав углеродной пленки согласно градуировочной кривой (3.13) входит 12% sp^3 гибридного углерода. Характерные размеры графитоподобных кластеров в наноструктурах, рассчитанные из калибровочной кривой [125], составляют 8-12 Å.

Данные полученные при помощи КРС и ИК спектроскопии полностью согласовываются и подтверждают сделанные выводы.

Выводы: Делая вывод из приведенных выше результатов можно сделать вывод о том, что полученные наноструктуры - это гибридные структуры, которые представляют собой углеродную матрицу, в которую внедрены гетерометаллические Au-Ag наночастицы. Углеродная матрица представляет собой аморфный гидрогенизированный углерод, с графитоподобными кластерами размером $\sim 12\text{Å}$, а так же с содержанием sp^3 гибридного углерода $\sim 12\%$. Модель гибридной гетерометаллической наночастицы представлена на рисунке 3.15. Металлические кластеры размером 3-5 нм стохастически распределены в углеродной матрице, размер матрицы может варьироваться в широких пределах от 20 до 300 нм в зависимости от условий эксперимента.

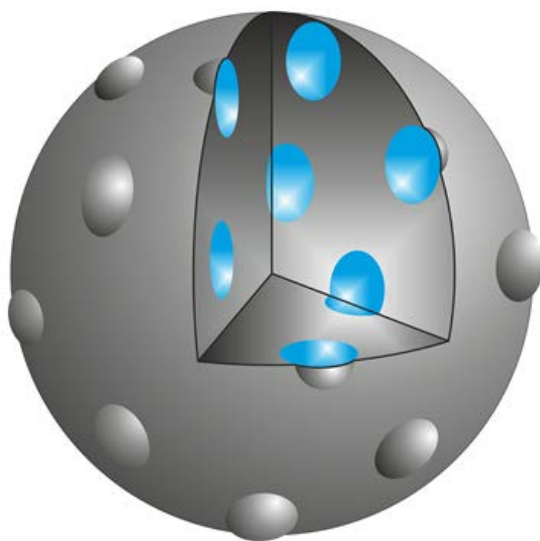


Рисунок 3.15 - модель гибридной C-Au-Ag наноструктуры.

Глава 4. Оптические и функциональные свойства гибридных С-Au-Ag наноструктур

4.1 Влияние условий формирования на свойства наноструктур

4.1.1 Влияние дозы лазерного воздействия на свойства наноструктур

Исследование влияния дозы лазерного воздействия на формирование гибридных наноструктур проводилось при различных мощностях лазерного излучения и времени воздействия. Обнаружено, что доза лазерного воздействия оказывает влияние на количество и морфологию получаемых наноструктур. На рисунке 4.1 представлены графики зависимости количества наноструктур от мощности лазерного излучения (рис. 4.1а) при фиксированном времени облучения 10 мин и от времени воздействия (рис. 4.1б) при фиксированной мощности лазерного излучения 15 мВт.

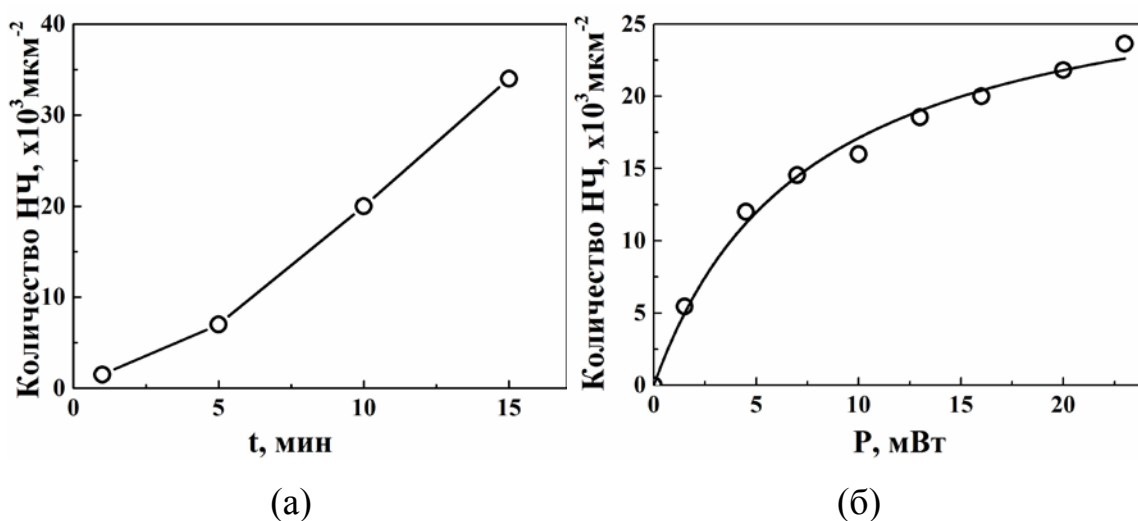


Рисунок 4.1 - Графики зависимости (а) количества наноструктур от мощности лазерного излучения при времени облучения 10 мин, (б) количества наноструктур от времени воздействия при мощности лазерного излучения 15 мВт.

Формирование гибридных наноструктур при облучении ксеноновой лампой с выделенной длиной волны не наблюдалось, в отличие от

использования лазерного излучения. Предположительно, это связано с недостаточной интенсивностью лампового источника фотонов в узком спектральном диапазоне и, как следствие, низкой вероятностью формирования наноструктур. Косвенно это подтверждается зависимостью количества образующихся наночастиц от мощности лазерного излучения (рисунок 4.1б). Как видно из рисунка, процесс формирования является нелинейным и при малых мощностях лазерного излучения вероятность формирования наноструктур в большей степени зависит от мощности лазерного излучения, чем при мощностях больших 5 мВт.

На рисунке 4.2 представлены микрофотографии гибридных структур, полученных при различных дозах лазерного воздействия на поверхности диэлектрической подложки (покровное стекло).

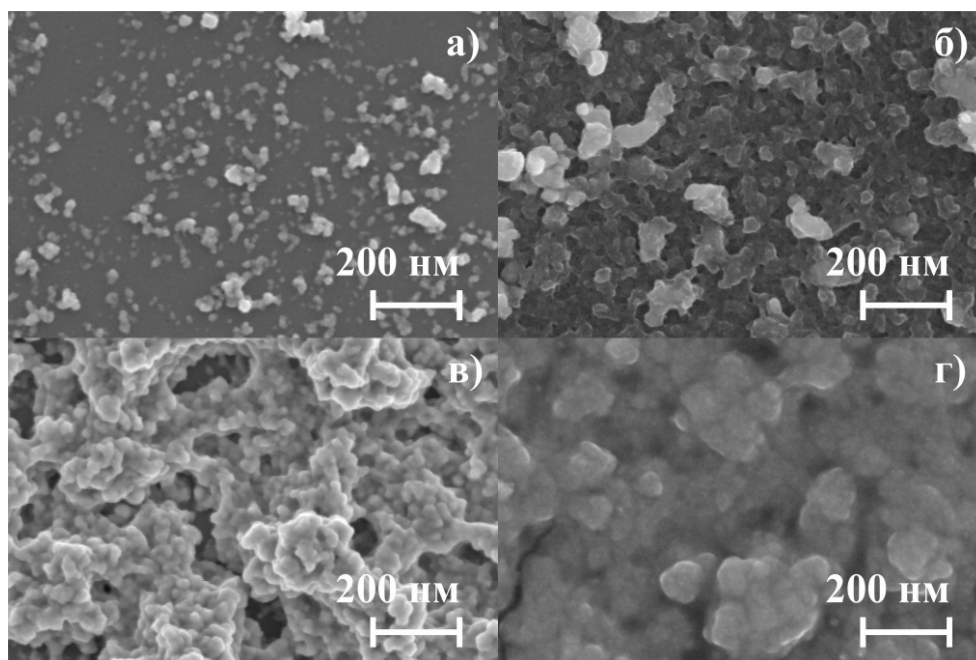
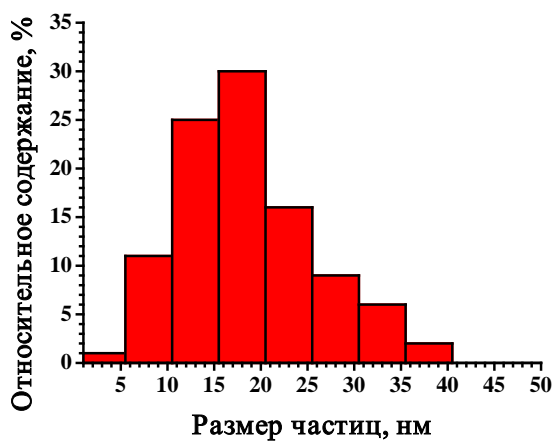


Рисунок 4.2 – микрофотографии наноструктур, полученных при дозах облучения: а) $6 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, б) $30 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, в) $60 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, г) $90 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$ [А6].

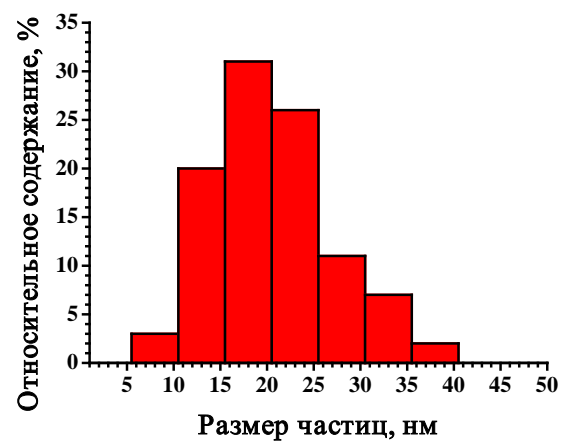
С использованием полученных микрофотографий было определено распределение наночастиц по размерам для всех доз облучения (рисунок 4.3).

Как видно рисунка 4.2, при дозе $6 \text{ Вт} \cdot \text{с} / \text{м}^2$ происходит формирование разрозненных НЧ на поверхности подложки. Увеличение дозы лазерного

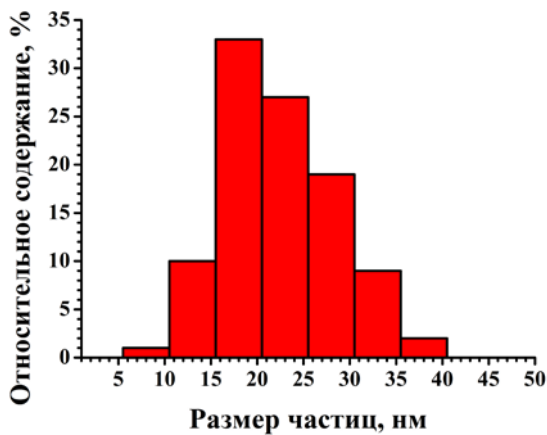
воздействия на раствор металлоорганического комплекса приводит к образованию более плотной упаковки гибридных наноструктур, при этом существенно не влияет на размер формируемых частиц. При дозе облучения равной $60 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ на поверхности подложки образуется пористая пленка, которая покрывает всю область лазерного воздействия. При больших дозах лазерного излучения (от $90 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$) наблюдается агломерация наночастиц, что приводит к увеличению их размера, пленка становится сплошной (поры исчезают).



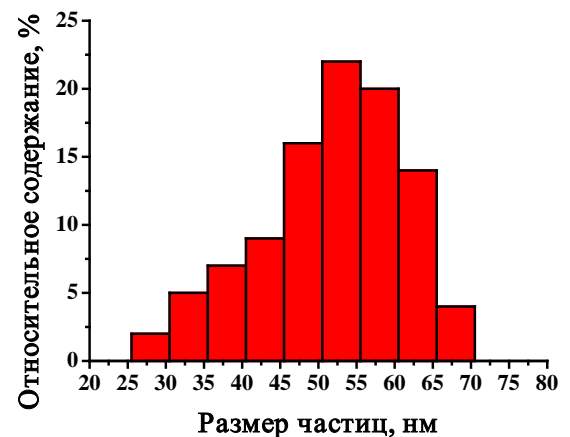
6 Вт*с/см²



30 Вт*с/см²



60 Вт*с/см²



90 Вт*с/см²

Рисунок 4.3 – Распределение синтезированных наночастиц по размерам в зависимости от дозы облучения.

На рисунке 4.4 представлены спектры поглощения полученных наноструктур в зависимости от дозы лазерного облучения при синтезе. Наличие широкой полосы в спектре связано с плазмонным поглощением металлических наночастиц.

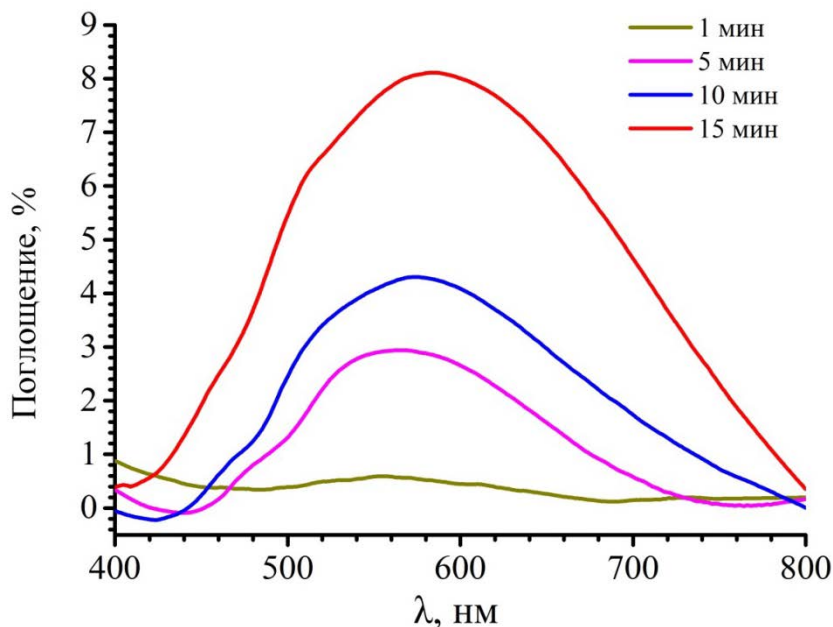


Рисунок 4.5 Спектры поглощения гибридных наночастиц, в зависимости от дозы лазерного облучения [A8].

Коэффициент поглощения определяется оптическими свойствами объемного металла, размером частиц, свойствами поверхности, на которой они возбуждаются, и диэлектрическими свойствами среды (воздух, адсорбированная пленка). Увеличение интенсивности пика поглощения с увеличением дозы облучения свидетельствует об увеличении концентрации металлических наночастиц, и толщины самой пленки (от 20 до 200 нм).

4.1.2 Влияние отжига на свойства наноструктур

Обнаружено, что отжиг при нормальных условиях осажденных наноструктур оказывает влияние на их состав, размер и морфологию. На рисунке 4.6 представлены микрофотографии осажденных наноструктур при

дозе облучения $120 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{см}^2$ (большая доза облучения выбрана из соображений получения более толстой пленки на поверхности подложки) (4.6а), а также отожженных при температурах от 100 до 300°C (4.6 б-е).

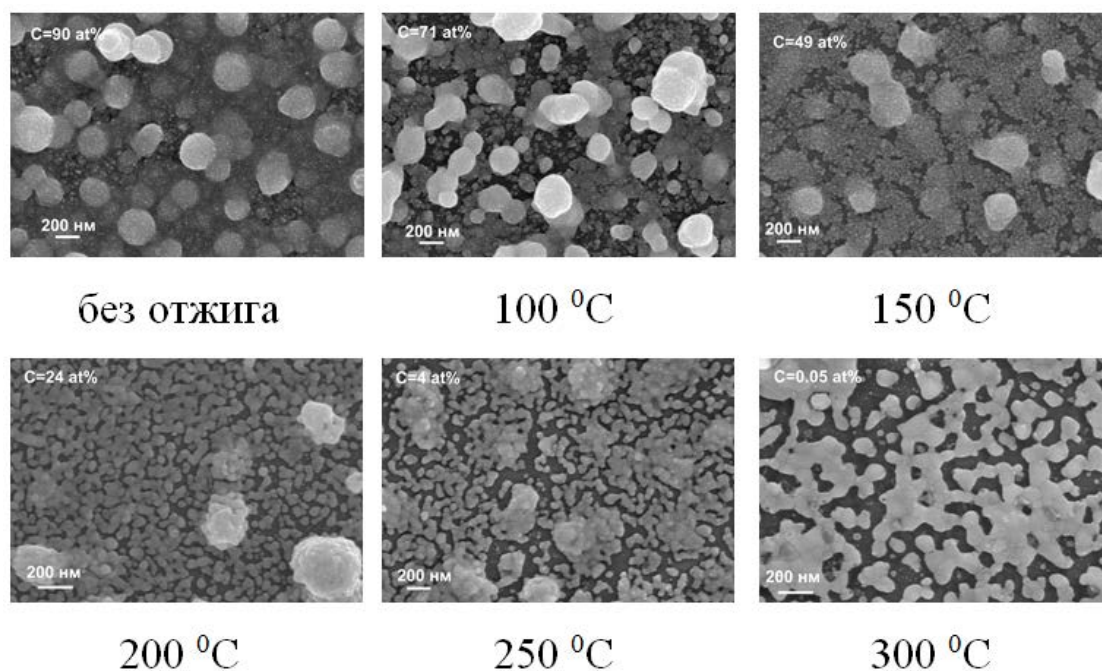
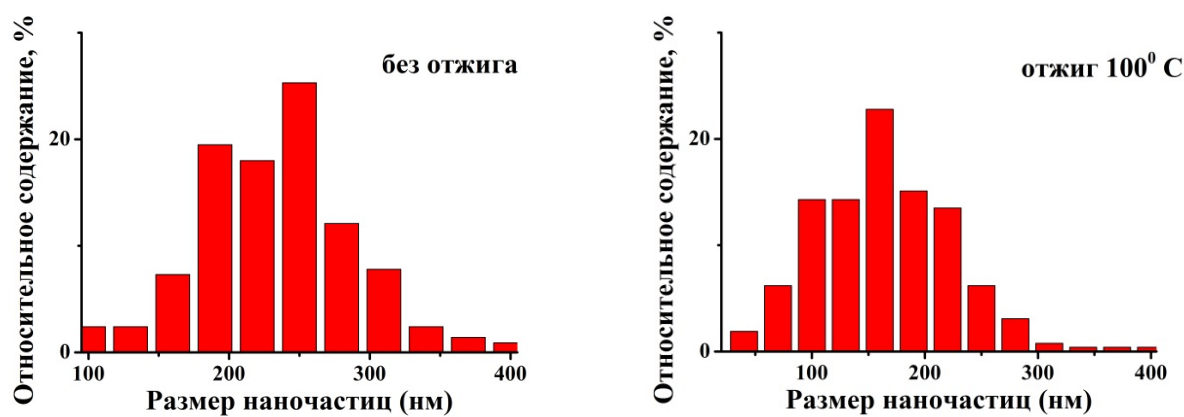


Рисунок 4.6 – микрофотографии наноструктур, отожженных при различных температурах.



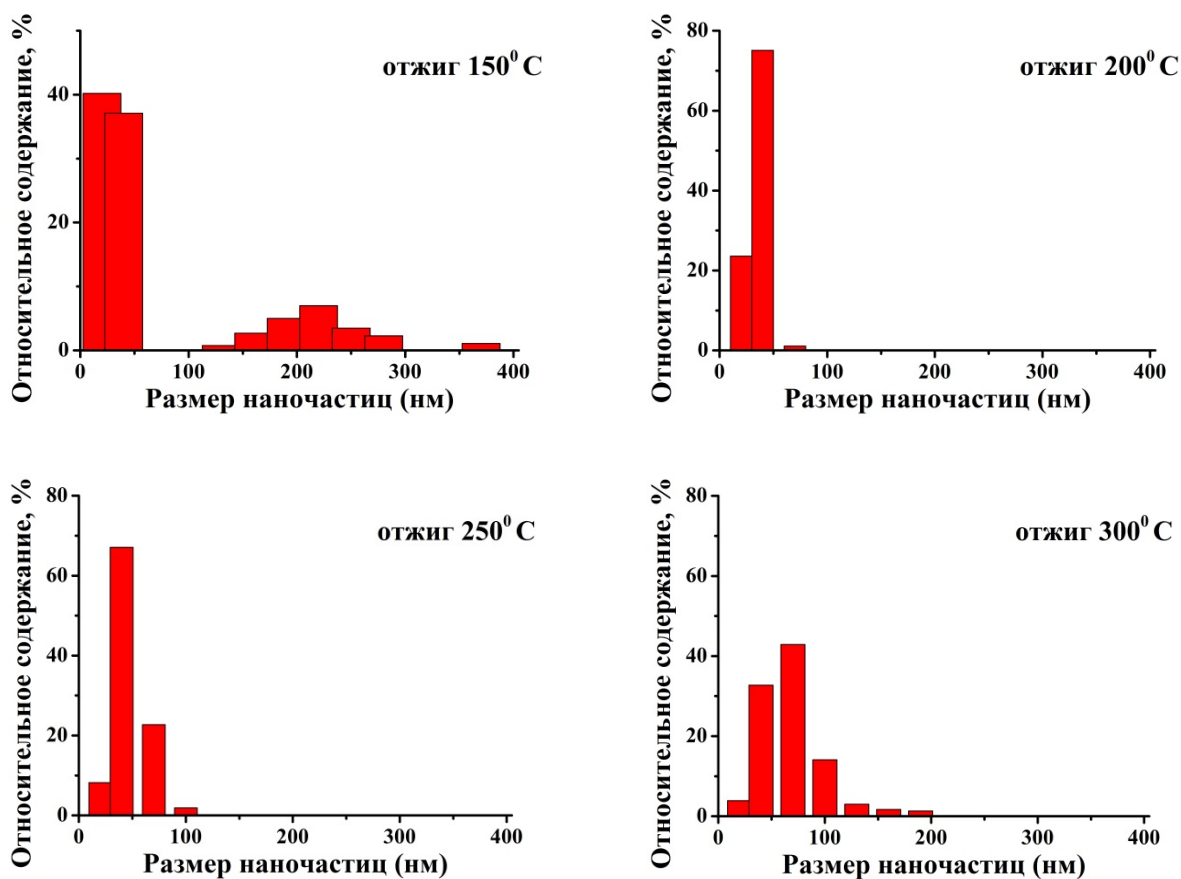


Рисунок 4.7 Распределение наноструктур по размерам в зависимости от температуры отжига.

Как видно из микрофотографий (рисунок 4.6) и распределениям по размерам (рисунок 4.7) в результате отжига происходит изменение морфологии наноструктур. Увеличение температуры отжига до 200 °С приводит к образованию мелкодисперсной структуры. Средний размер наноструктур меняется от исходных 250 нм до 50 нм при 200 °С. При температурах 200 - 300⁰С наноструктуры начинают сплавляться, образуя кластеры большего размера до 100 нм.

Для изучения влияния отжига на состав гибридных наноструктур была использована энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. На основе анализа полученных спектров энергетической дисперсии наноструктур были проведены оценки количественного содержания золота, серебра и углерода в

гибридных наноструктурах в зависимости от температуры отжига. Все измерения проводились с образцов без дополнительного углеродного покрытия, заряд был скомпенсирован при помощи азота. Спектры энергетической дисперсии регистрировались для трех энергий электронного пучка: 10, 15 и 20 кэВ. Количественный анализ состава гибридных наноструктур был выполнен в соответствии с процедурой PAP (Pouchou и Pichoir) описанной в [158]. Первое приближение было сделано с использованием упрощенной XPP-процедуры. Затем концентрации элементов в тонкой пленке были нормированы. Состав гибридных наноструктур был получен из независимых измерений и расчетов с использованием XPP-процедуры. Конечная концентрация была рассчитана путем итерационного метода: концентрации были скорректированы при помощи фактора тонкой пленки, описанного в [158]. Глубина распределения генерируемых рентгеновских лучей для расчета фактора тонкой пленки была получена путем моделирования методом Монте-Карло с использованием программного обеспечения CASINO [159].

В результате было обнаружено, что соотношение золото/серебро при данных температурах отжига не меняется и составляет 1/3. Содержание углерода уменьшается с увеличением температуры отжига (таблица 4.1). При температуре отжига 300⁰С содержание углерода практически равно нулю.

Таблица 4.1 – зависимость содержания углерода, золота и серебра в гибридных наноструктурах в зависимости от температуры отжига

	C, at%	Ag, at%	Au, at%
Без отжига	90 ±7	6±4	2±3
100	71±8	20±4	7±3
150	49±15	37±10	12±5
200	24±8	55±8	19±6
250	4±4	70±9	24±6
300	0±2	74±6	25±4

При температуре отжига 300°C содержание углерода практически равно нулю.

Дальнейшее увеличение температуры отжига (рисунок 4.8) ведет к изменению соотношения между золотом и серебром.

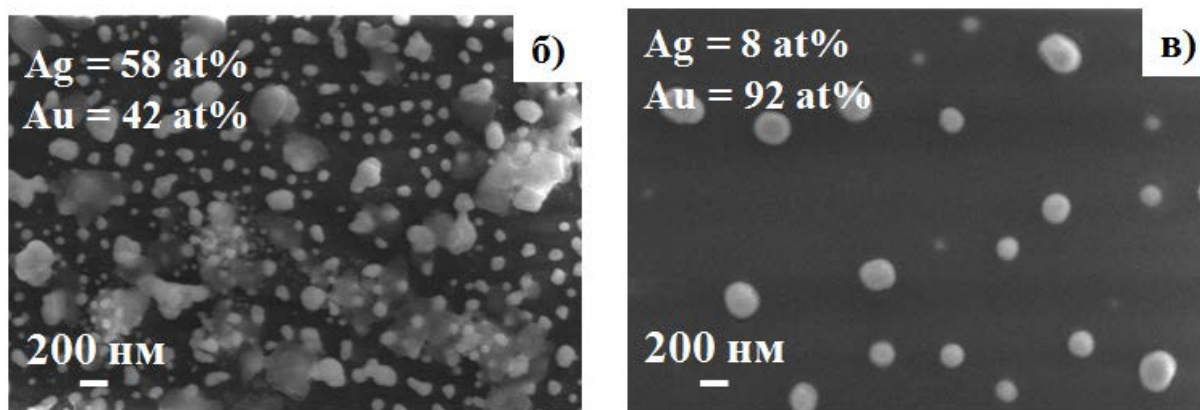
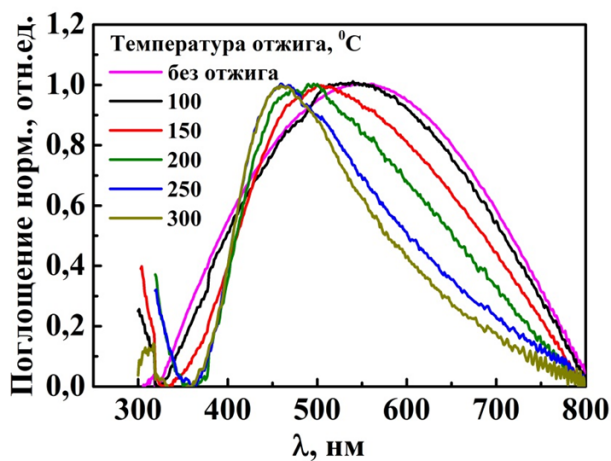


Рисунок 4.8 – микрофотографии наноструктур, полученные при температурах отжига: а) 400°C , б) 500°C

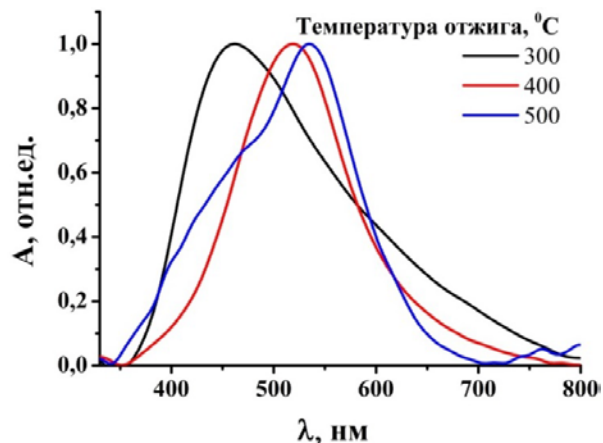
При 400 градусах Цельсия серебро начинает улетать, и соотношение металлов выравнивается. При 500 градусах Цельсия содержание серебра уменьшается до 8 процентов. Дальнейшее увеличение температуры до 600°C приводит к испарению золотых наночастиц.

4.2 Оптические свойства гибридных наноструктур

На рисунке 4.9 представлены спектры поглощения полученных наночастиц в зависимости от температуры отжига. Как видно из рисунка 4.8а, увеличение температуры от 100 до 300°C приводит к изменению положения максимума плазмонного резонанса (ПР) – сдвигу в коротковолновую область и сужению полосы плазмонного резонанса.



а)



б)

Рисунок 4.9 – Спектры поглощения гибридных наноструктур при различных температурах отжига.

Спектры поглощения полученных структур при дальнейшем увеличении температуры от 300 до 500 °С демонстрируют сдвиг положения максимума плазмонного резонанса (ПР) в длинноволновую область, что согласуется с уменьшением содержания серебра в биметаллических наночастицах.

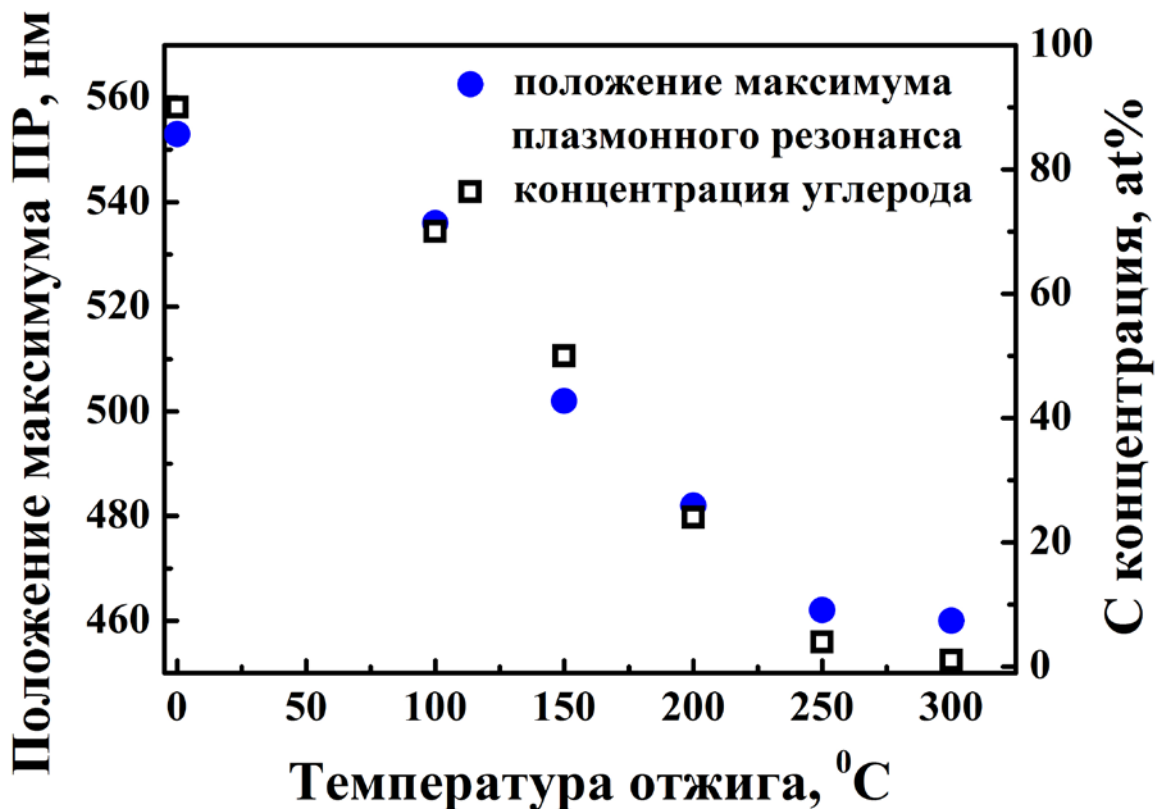


Рисунок 4.10 - График зависимости положения максимума плазмонного резонанса (ПР) от температурного воздействия и изменение концентрации в зависимости от температуры отжига.

Анализ свойств такого рода систем ведется на основе сопоставления эксперимента с модельными расчетами. Если система представляет собой включает в себя 2 материала, один из которых представляет собой матрицу, а другой образует в ней изолированные включения – частицы с диаметром $d \leq 0,1\lambda$, причем объемная доля последних невелика (обычно не более нескольких процентов), то такая система хорошо описывается моделью Максвелл-Гарнетта (п. 1.4.2).

Поглощение за счет плазмонного резонанса описывается формулой:

$$A(\lambda) = 4\pi \cdot \text{Im}(\sqrt{1 + \pi N \alpha}) / \lambda, \quad (4.1)$$

где N – количество гибридных наночастиц в 1 nm^3

$$\alpha = \varepsilon_{sol} R^3 \frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_{sol}}, \quad (4.2)$$

где R – радиус металлических наночастиц, ε_{sol} – диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ε_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость гибридных наноструктур

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_e + 2\varepsilon_e f_1 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_e)}{(\varepsilon + 2\varepsilon_e)}}{1 - f_1 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_e)}{(\varepsilon + 2\varepsilon_e)}}, \quad (4.3)$$

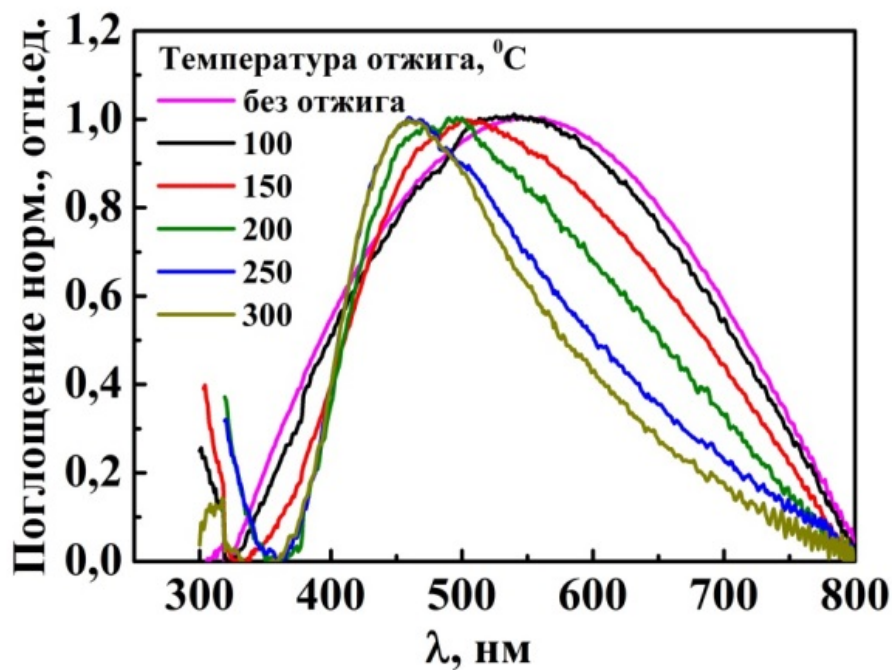
где f_1 – объемная доля металлических наночастиц в гибридной структуре, ε – диэлектрическая проницаемость металлических наночастиц

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{\lambda^2}{\lambda_p^2}}{1 + i \frac{\lambda \gamma}{600p}}, \quad (4.4)$$

где λ_p – длина волны плазмонного резонанса, γ – константа затухания плазмонных колебаний.

На рисунке 4.11а представлены спектры поглощения осажденных наночастиц, и спектры поглощения наночастиц отожженных при различных температурах от 100 до 300 °С. С увеличением температуры отжига происходит сужение пика и его смещение в коротковолновую область. На рисунке 4.11б представлены спектры поглощения, полученные в результате моделирования с использованием формулы Максвелла-Гарнетта.

а)



б)

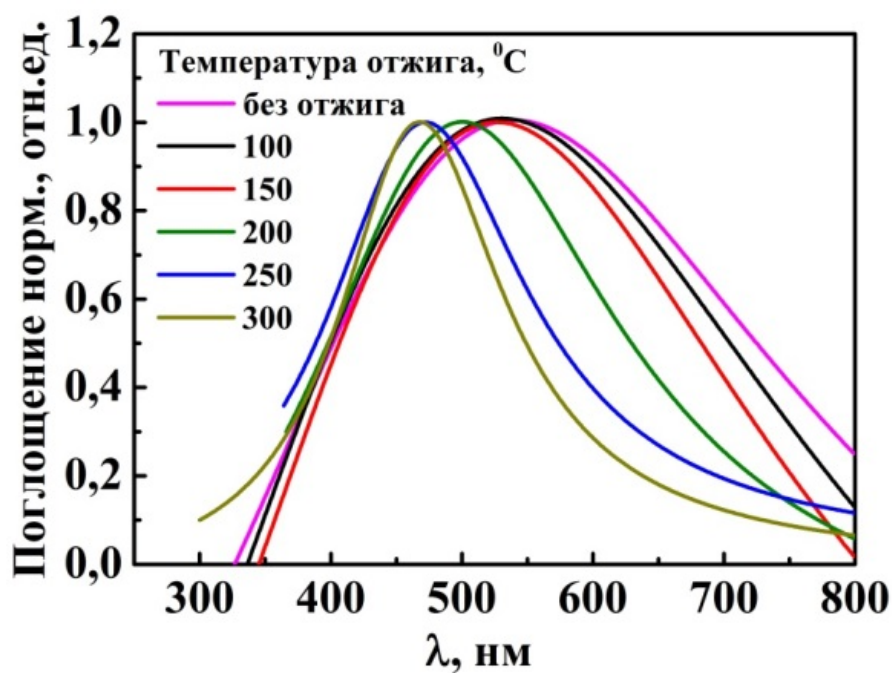


Рисунок 4.11 – а) спектры поглощения наноструктур, осажденных и отожженных при различных температурах от 100 до 300 $^{\circ}\text{C}$, б) результаты модельного эксперимента по описанию оптических свойств системы.

В таблице 4.2 представлены параметры модельного эксперимента. Радиус металлических нанокластеров фиксирован и взят из данных СЭМ и ПЭМ.

Таблица 4.2– параметры модельного эксперимента.

	Расстояние между металлическими нанокластерами, нм	ϵ_{eff}	Радиус металлических нанокластеров, нм
без отжига	1,6	8	1
100	1,4	8	1
150	2,0	8	1,5
200	-	6	15
250	-	5,3	18
300	-	5,3	30

Как видно из таблицы, эффективная диэлектрическая проницаемость среды уменьшается с увеличением температуры отжига, что согласуется с уменьшением содержания углерода и объясняет смещение положения максимума поглощения в синюю область спектра. Уменьшение ширины пика поглощения связано с уменьшением константы затухания плазмонных колебаний γ , которая обратно пропорциональна радиусу металлических нанокластеров.

4.3 Функциональные свойства гибридных наноструктур

Функциональные свойства гибридных наночастиц, изучаемых в данной работе, связаны с явлением усиления оптических сигналов за счет плазмонного резонанса. К таким явлениям относится гигантское комбинационное рассеяние света. Для изучения усиления спектров КРС

использовались подложки (оксидные стекла – покровные стекла микроскопа) с нанесенными на поверхность С-Au-Ag наноструктурами. В качестве тест-молекул для оценки эффективности сформированных подложек в ГКР использовались стандартные красители - бриллиантовый зеленый (БЗ) и Родамин 6Ж (Р6Ж).

Для ГКР измерений 1 мкл раствора БЗ в этаноле с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М наносился на поверхность подложки. Средняя площадь поверхности нанесения пробы после растекания капли составляла около 0.5 см^2 .

Для проверки эффективности полученных подложек с наночастицами в качестве ГКР-активных платформ были измерены спектры КРС бриллиантового зеленого на чистом покровном стекле и спектры на подложках с гетерометаллическими структурами, синтезированными при различном времени воздействия лазерным излучением. Результаты измерения спектров ГКР представлены на рисунке 4.11.

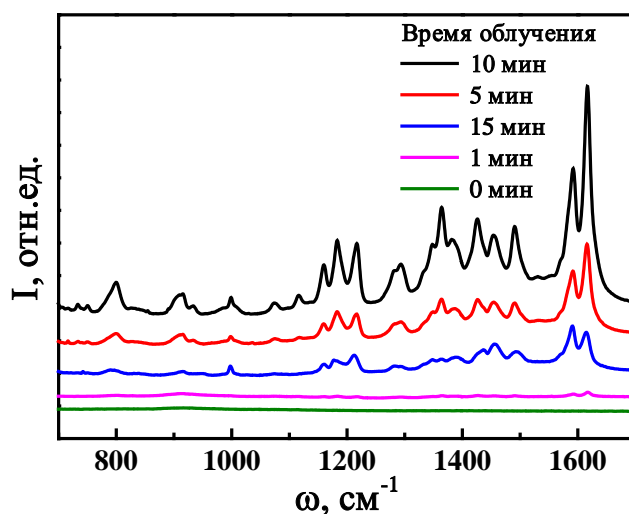


Рисунок 4.12 - Спектры комбинационного рассеяния света “бриллиантового зелёного”, нанесенного на подложки с наночастицами, синтезированными при различном времени воздействия лазерным излучением.

Как видно из рисунка 4.12, КРС спектр БЗ не может быть получен на чистой подложке (без наноструктур). Увеличение количества наночастиц от

$1,5 \times 10^3$ до 20×10^3 мкм^{-2} обеспечивает заметное увеличение интенсивности полос ГКР. Следует отметить, что дальнейшее увеличение плотности наночастиц до 34×10^3 мкм^{-2} приводит к падению интенсивности сигнала ГКР. Это можно объяснить тем, что происходит агломерация наночастиц и удельная площадь поверхности уменьшается для наноструктур, полученных при времени облучения больше или равным 15 минутам. Таким образом, было обнаружено, что наиболее эффективной ГКР-активностью обладают наноструктуры 20×10^3 мкм^{-2} . Такие ГКР-активные наноструктуры и использовались во всех дальнейших экспериментах. ГКР-активность таких наночастиц проверялась на протяжении 4 месяцев и было установлено, что наноструктуры остаются стабильными на протяжении всего этого времени при хранении в обычных условиях на воздухе.

На рисунке 4.13 представлен ГКР спектр Р6Ж растворенного в ацетоне при различных концентрациях от 10^{-4} М до 10^{-8} М.

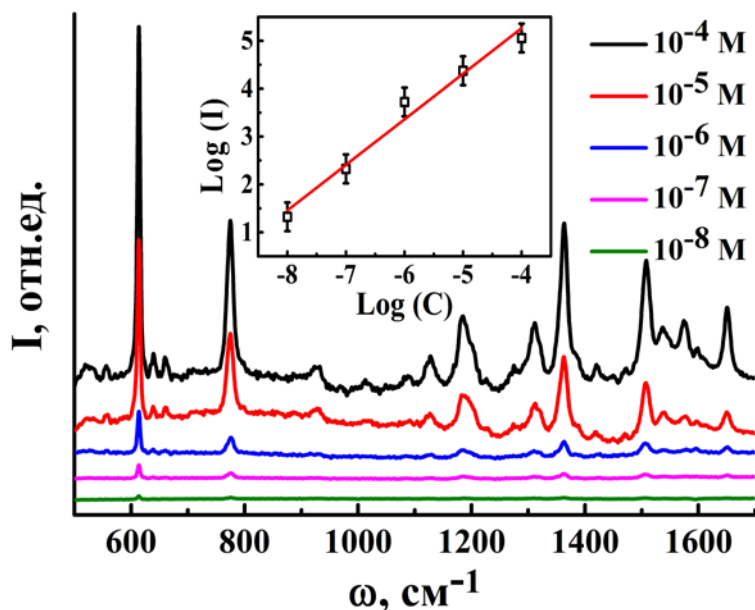


Рисунок 4.13 - ГКР спектры Р6Ж растворенного в ацетоне с диапазоном концентраций от 10^{-4} М до 10^{-8} М, вставка – зависимость наиболее интенсивного пика (610 см^{-1}) от концентрации Р6Ж в логарифмическом масштабе.

Концентрационный предел обнаружения Р6Ж 10^{-8} М совпадает с пределом обнаружения для известных в литературе ГКР – оптимизированных серебряных дендритов [26]. Вставка на рисунке 4.12 демонстрирует зависимость наиболее интенсивного КРС пика Р6Ж (610 см^{-1}) от концентрации Р6Ж в логарифмическом масштабе и показывает, что полученные ГКР-активные наночастицы могут быть использованы для количественного мониторинга низких концентраций анализируемых веществ. Коэффициент усиления ГКР зависит от длины волны накачки и положения максимума плазмонного резонанса металлических наноструктур (рисунок 4.14). Наличие максимума в полученной зависимости может быть связано с резонансным эффектом усиления электромагнитного поля для наноструктур с максимумом плазмонного резонанса в области 500 нм.

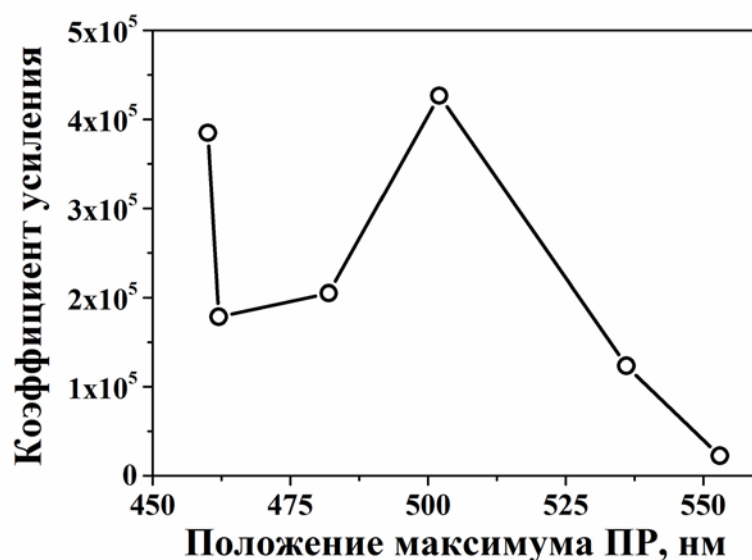


Рисунок 4.14 – Зависимость коэффициента усиления ГКР молекул Р6Ж от положения максимума плазмонного резонанса наноструктур.

После проверки ГКР- эффективности наноструктур на стандартных красителях необходимо перейти на более реальные объекты. Например, одной из наиболее важных задач мониторинга окружающей среды является детектирование и идентификация суперэкоксикантов – химических веществ, загрязняющих поверхность Земли, что приводит к тяжелым экологическим последствиям. К классу суперэкоксикантов относятся

некоторые тяжелые металлы, такие как свинец, ртуть и кадмий, полициклические ароматические углеводороды, различные хлордиоксины, полихлорированные бифенилы, и, конечно, радионуклиды.

В данной работе был исследован антрацен – суперэкоотоксикант - полициклический ароматический углеводород, особо опасный канцероген. Антрацен имеет характеристические полосы КРС и может быть использован в качестве тест- молекулы для изучения ГКР-активности. Была проведена серия экспериментов, по изменению сигнала ГКР для антрацена растворенного в ацетоне. На рисунок 4.15а показаны ГКР-спектры антрацена растворенного в ацетоне при различных концентрациях от 10^{-4} до 10^{-7} М, и спектр кристаллов антрацена. Вставка демонстрирует логарифмическую зависимость интенсивности характеристического пика антрацена (1400 см^{-1}) от его концентрации. Предельная концентрация для обнаружения антрацена составляет 10^{-7} М для полученных С-Au-Ag наноструктур.

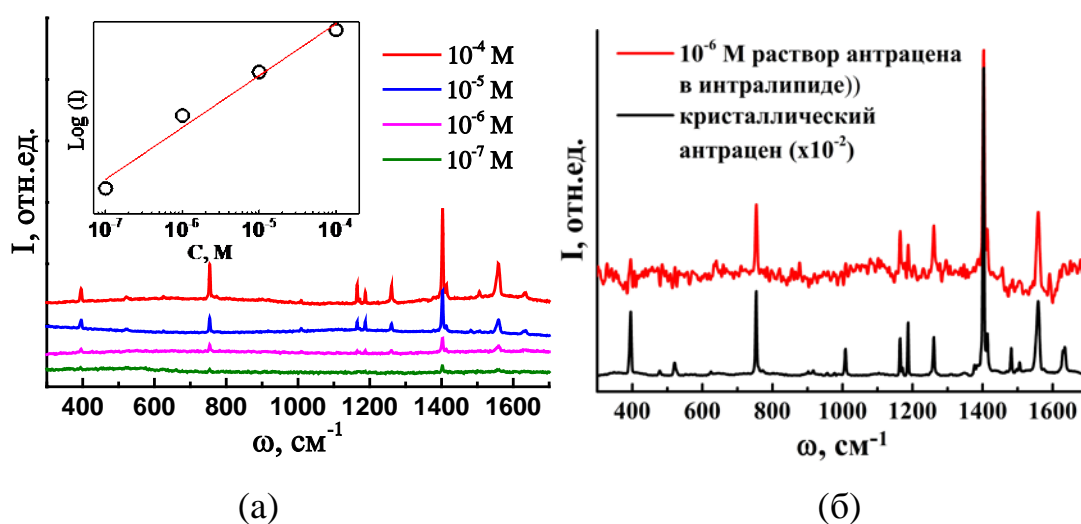


Рисунок 4.15 – а) ГКР-спектры антрацена ($\lambda_{\text{возб}} 532\text{ нм}$), вставка – логарифмическая зависимость интенсивности ГКР сигнала от концентрации антрацена, б) КРС-спектр ($\times 10^{-2}$) кристаллического антрацена (черная кривая) и ГКР-спектр 10^{-6} М антрацена растворенного в 2% растворе интралипида (красная кривая).

Для более наглядной демонстрации, подтверждающий возможное применение С-Au-Ag наноструктур для обнаружения низких концентраций опасных химических веществ в различных средах, получены ГКР спектры антрацена, растворенного биоорганической среде. В качестве модели биологического материала была выбрана 2% водная эмульсия Интралипида, позволяющего с высокой точностью эмулировать оптические свойства биоткани [160]. Для приготовления модели биологического материала был использован коммерческий Интралипид 20% производства Фрезениус Каби Австрия ГмбХ, который при помощи дистиллированной воды был доведен до 2% эмульсии и гомогенизирован. Антрацен 10^{-6} М был растворен в 2% эмульсии интралипида и использован в качестве анализируемого вещества для изучения ГКР-активности С-Au-Ag наноструктур. Спектр КРС кристаллического антрацена и ГКР спектры раствора антрацена в 2% эмульсии интралипиде представлены на рисунке 4.15 (б). Полученные спектры наглядно демонстрируют возможность детектирования и идентификации антрацена, что свидетельствует об успешной возможности использования С-Au-Ag наноструктур в обнаружении опасных примесей в сложных биоорганических средах.

ГКР так же используется для определения и изучения биологических молекул: ДНК, белков, надмолекулярных комплексов. Была продемонстрирована возможность исследования сложных биологических молекул, таких как альбумин, на полученных ГКР-активных С-Au-Ag наноструктурах. На рисунке 4.16 представлен спектр ГКР сывороточного альбумина человека, растворенного в воде (концентрация 10^{-2} г/л).

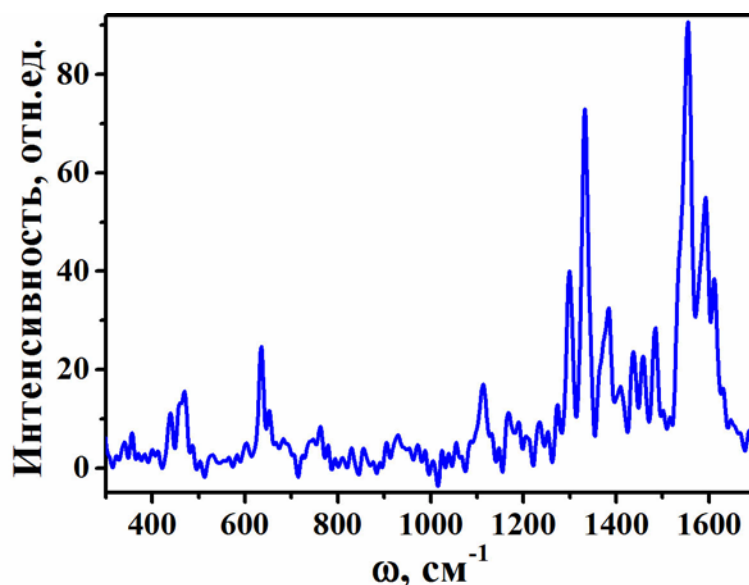


Рисунок 4.16 - спектр ГКР сывороточного альбумина человека 10^{-2} г/л.

Известно, что углеродные материалы являются прекрасными сорбентами. В нашем случае гибридный материал на 90% состоит из углеродной фазы. Для изучения сорбционных свойств использовались спектроскопия люминесценции и спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рисунке 4.17 представлены спектры люминесценции антрацена в зависимости от времени сорбирования. Подложка с наночастицами погружалась в раствор антрацена на заданное время от 2 до 12 минут. При увеличении времени сорбирования наблюдается рост интенсивности люминесценции с выходом в насыщение через 12 минут. Измерение спектров ГКР после 12 минут сорбирования подтверждает, что сорбированным веществом является антрацен.

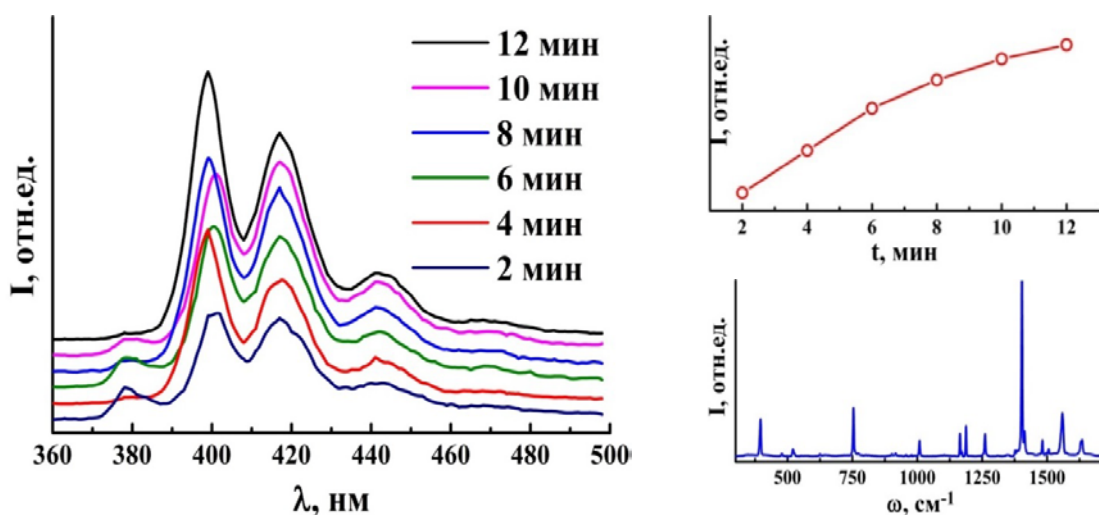


Рисунок 4.17 - а) спектры люминесценции антрацена 10^{-6} растворенного в спирте измеренные для различного времени погружения от 2 до 12 минут, б) зависимость интенсивности люминесценции от времени погружения, в) ГКР спектр антрацена, полученный после 12-минутного погружения подложки с С-Au-Ag наночастицами в раствор.

Полученные гибридные наноматериалы позволяют сорбировать в том числе и большие биоорганические молекулы. На рисунке 4.18 представлены спектры поверхностно-усиленного КРС раствора цельной человеческой крови в зависимости от времени сорбирования.

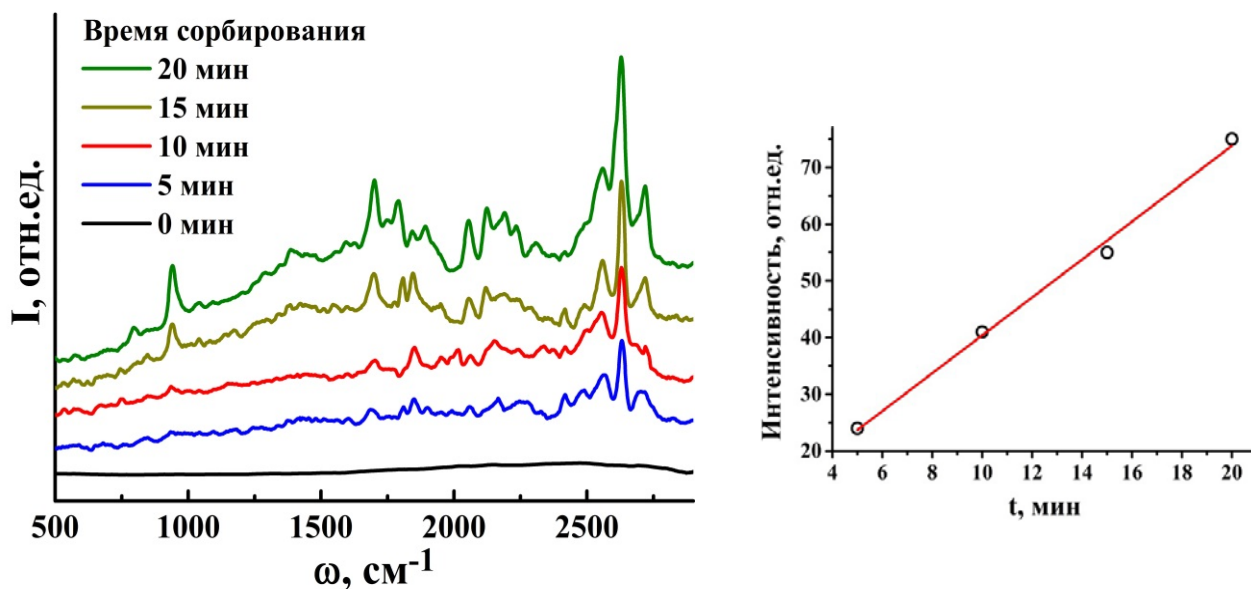


Рисунок 4.18 - а) ГКР спектры крови (2г/л) растворенной в воде для различных времен погружения от 0 до 20 минут, б) зависимость интенсивности ГКР сигнала от времени погружения.

Время погружения равное – 0 минут, означает, что измерения ГКР проводились сразу же после нанесения капли анализируемого вещества на осажденные С-Au-Ag наночастицы (без погружения в анализируемое вещество). ГКР спектр, полученный без погружения, не позволяет наблюдать характерные полосы изучаемого вещества. Спектры для времени погружения 5 - 20 мин характерны для человеческой крови и демонстрируют увеличение интенсивности сигнала ГКР со временем погружения, что указывает на эффективное сорбирования С-Au-Ag наноструктурами и их способность извлекать анализируемое вещество из раствора. Эта особенность может быть использована для повышения ГКР-активности подложек на основе гибридных С-Au-Ag наноструктур. Для обнаружения низко концентрированных примесей (близко к/ниже предела обнаружения) интенсивность сигнала ГКР может быть увеличена путем погружения ГКР-активных подложек в анализируемое вещество.

Под воздействием лазерного излучения на растворы супрамолекулярных металлоорганических комплексов при использовании

микрообъектива возможно создание микрочипов, необходимых для проведения анализов в лабораториях экологического мониторинга, медицинского и фармакологического направления. На рисунке 4.19 представлены микрофотографии созданного микрочипа с различным увеличением. Диаметр элементов микрочипа составляет 25 мкм, расстояние между элементами 100 мкм, количество элементов 100 штук.

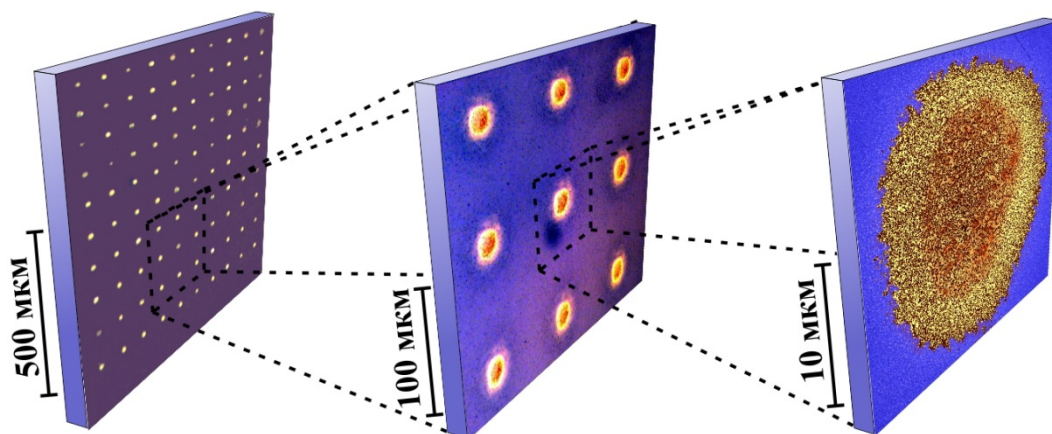


Рисунок 4. 19 – оптические и СЭМ фотографии микрочипа.

Идея микрочипа состоит в том, что на отдельных элементах возможно изучение различных веществ. На графике представлены спектры ГКР, полученные с 3-х различных элементов, на первом раствор цельной человеческой крови, на втором раствор антрацена и на третьем смесь растворов крови и антрацена. Как видно из спектров микрочип может использоваться как для детектирования веществ с малой концентрацией, так и для их смеси.

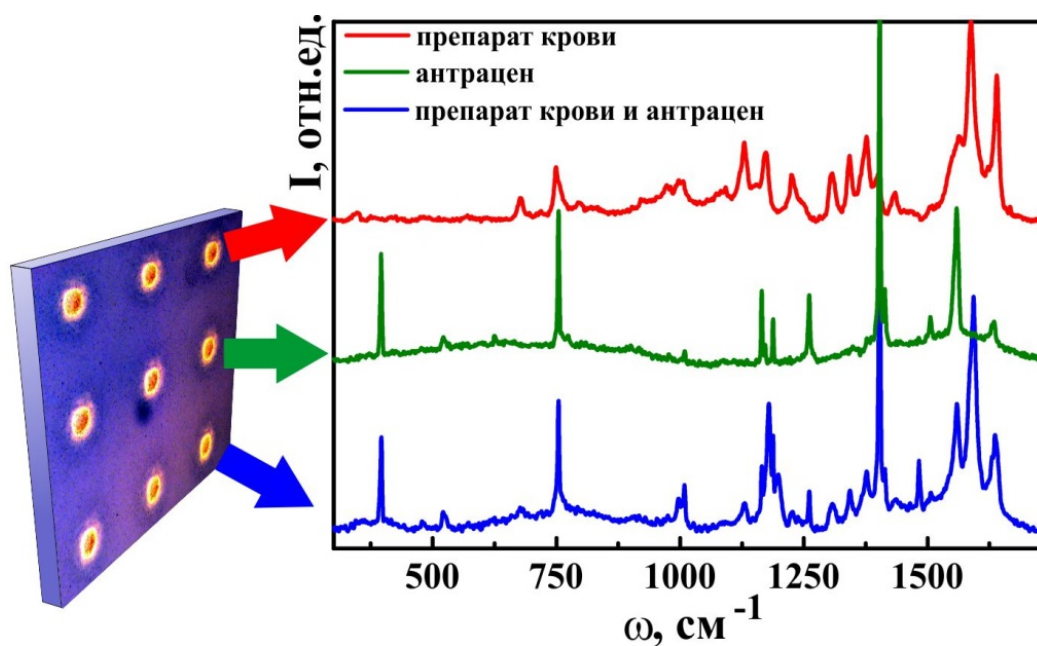


Рисунок 4.20 - Спектры поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света цельной человеческой крови (2 г/л); антрацена ($2 \cdot 10^{-2}$ г/л); цельной крови с антраценом.

Как видно из рисунка 4.18, видны все характеристические пики как для растворов крови и антрацена с концентрацией 2 г/л и $2 \cdot 10^{-2}$ г/л, соответственно, взятых по отдельности, так и для их смеси. Из этого следует, что присутствие различных компонентов не мешает обнаружению анализируемого вещества.

Таким образом, полученные гибридные наноматериалы являются multifunctionalными материалами демонстрирующими такие перспективные в плане практического применения свойства как сорбционные свойства и усиление спектров КРС.

Выводы:

В данной главе были исследованы процессы гигантского комбинационного рассеяния света на гибридных C-Au-Ag наноструктурах для случая стандартных красителей, суперэкоксикантов и биологических объектов. Определены пределы детектирования веществ и коэффициенты усиления, которые могут быть достигнуты с использованием полученных

гибридных наноструктур. Показана возможность сорбирования различных веществ гибридными C-Au-Ag наноструктурами. Продемонстрирована возможность детектирования низкоконцентрированных примесей в органических и биоорганических средах. Показана возможность адаптации метода лазерного формирования гибридных наноструктур для создания микрочипов и проведения экспресс анализа ультра-малых объемов веществ для решения задач фармацевтики, экологии и биомедицины.

Основные результаты и выводы

- [I] Разработан метод лазерного формирования ГКР-активных наноструктур;
- [II] Методами СЭМ, ПЭМ, КРС, ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии поглощения исследованы физико-химические свойства (морфология, состав структур).
- [III] Показано, что полученные наноструктуры представляют собой гибридный материал: сферы из аморфного гидрогенизированного углерода (20-300 нм) со стохастически распределенными в объеме биметаллическими Au-Ag нанокластерами (1-5 нм);
- [IV] Разработаны способы управления параметрами (размер, морфология, состав) гибридных C-Au-Ag наноструктур;
- [V] Проведено построение теоретических спектров поглощения полученных наноструктур на основе модели эффективной среды и формулы Максвелла-Гарнетта.
- [VI] Исследованы процессы гигантского комбинационного рассеяния света на гибридных C-Au-Ag наноструктурах для случая стандартных красителей, суперэкоксикантов и биологических объектов, определены пределы детектирования этих веществ и коэффициенты усиления;
- [VII] Показана возможность сорбирования веществ гибридными C-Au-Ag наноструктурами;
- [VIII] Показана возможность детектирования низкоконцентрированных примесей в органических и биоорганических средах; показано, что предел детектирования веществ в малых концентрациях ($\sim 10^{-6}$ г/л) сравним с мировыми аналогами наноструктурированных ГКР-адаптивных подложек;
- [IX] Продемонстрирована возможность адаптации метода лазерного формирования гибридных C-Au-Ag наноструктур для создания микрочипов и проведения экспресс анализа ультра-малых объемов веществ для решения задач фармацевтики, экологии и биомедицины.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность кандидату физико-математических наук, доценту Маньшиной Алине Анвяровне за постоянное внимание к работе, поддержку и инициирование ряда исследований;

научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Машеку Игорю Чеславовичу;

доктору химических наук, профессору Тунику Сергею Павловичу за плодотворные обсуждения экспериментальных результатов;

доктору химических наук, профессору Тверьяновичу Юрию Станиславовичу;

директору РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», кандидату физико-математических наук, доценту Курочкину Алексею Викторовичу за обсуждение результатов;

коллегам по работе Ивановой Т.Ю., Иванову Д.А., Поволоцкому А.В. за помощь в теоретических расчетах и интерпретации полученных данных;

сотрудникам кафедры Общей физики I СПбГУ;

сотрудникам Химического факультета СПбГУ кафедры Общей и неорганической химии за предоставление металлоорганических комплексов для проведения экспериментов;

сотрудникам междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ Петрову Ю.В. и Убийвовку Е.В. за помощь в проведении экспериментов по сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, обсуждению и интерпретации результатов;

руководителям и сотрудникам лабораторий, где проводились совместные исследования – Герд Лейхс, Силке Криштиансен, Мухаммед Башоти (институт Физики Света Макса Планка, Эрлагнен, Германия).

Работы с участием автора

- A1. Поволоцкая А.В., Поволоцкий А.В. «Лазерный метод осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика» Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. Выпуск 37. Современная физика. Труды молодых ученых. Стр. 123-127.
- A2. Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Лесик М.А., Маньшина А.А. «Лазерно-индуцированное осаждение меди из водных растворов CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ » Вестник СПбГУ Сер. 4, вып. 4. С. 35-43. 2010.
- A3. Ю.С. Тверьянович, В.А. Кочемировский, А.А. Маньшина, А.В. Поволоцкий, Поволоцкая А.В., С.В. Сафонов, И.И. Тумкин Монография «Лазерно-индуцированное осаждение золота и меди из растворов» СПб.: ЛГУ им. А.С. Пушкина, – 132 с. 2010.
- A4. Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А., Грунский О.С. «Установка для формирования металлических структур на поверхности диэлектриков методом лазерного осаждения металла из раствора» Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. №8, Т.1, с. 89-93. 2010.
- A5. Manshina A.A., Povolotskiy A.V., Povolotskaya A.V., Ivanova T.Yu., Koshevoy I.O., Tunik S.P., Suvanto M., Pakkanen T.A. Laser-induced heterometallic phase deposition from solutions of supramolecular complexes / Surface & Coatings Technology 206 (2012) 3454–3458.
- A6. A. Povolotskiy, A. Povolotckaia, Y. Petrov, A. Manshina, S. Tunik Laser-induced synthesis of metallic silver-gold nanoparticles encapsulated in carbon nanospheres for surface-enhanced Raman spectroscopy and toxins detection/ Appl. Phys. Lett. 103, 113102 (2013).
- A7. Киреев А.А., Ольшин П.К., Колесников И.Е., Михайлов М.Д., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А. Определение нанограммовых количеств суперэкоксикантов с помощью поверхностно-

усиленного комбинационного рассеяния света на гибридных С-Au-Ag наночастицах, Современные проблемы науки и образования 2013, №5

А8. Киреев А.А., Ольшин П.К., Колесников И.Е., Михайлов М.Д., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А., Синтез и исследование гибридных С-Au-Ag наночастиц, Современные проблемы науки и образования 2013, №4

А9. Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А., Лазерно-индуцированное осаждение гетерометаллических структур из растворов светочувствительных комплексов на поверхность диэлектриков Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2011. — № 9. — С. 26-34

А10. Патент РФ № 2444161 от 27.02.2012. «Способ лазерного нанесения металлических покрытий и проводников на диэлектрики». Авторы: Маньшина А.А., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Туник С.П., Кошевой И.О., Грунский О.С., Курочкин А.В., Тверьянович Ю.С. Патентообладатель: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный университет.

Литература

1. Тучин, В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях / В.В. Тучин. – Саратов: Издательство Саратовского университета, 1998. – 384 с.
2. Tuchin, V.V. Lasers and fiber optics in biomedicine / V.V. Tuchin // Laser physics. – 1993. – №3. – p. 767; – №4. – p. 925.
3. Акципетров, О.А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов / О.А. Акципетров // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 7. – С. 109.
4. Емельянов, В.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла / В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев // Успехи физических наук. – 1981. – Том 135, вып. 2. – С. 345.
5. Стецюра, И. Ю. Различные типы платформ для гигантского комбинационного рассеяния и их применение / И. Ю. Стецюра, Д. А. Горин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер.: Физика. – 2013. – Т. 13, вып. 2. – С. 84.
6. Wu, DaJian. Optimization of the bimetallic gold and silver alloy nanoshell for biomedical applications in vivo / DaJian Wu, XiaoJun Liu// Appl. Phys. Lett. – 2010. – №97. – p. 061904.
7. Jiang, Z. Y. Silicon-based reproducible and active surface-enhanced Raman scattering substrates for sensitive, specific, and multiplex DNA detection / Z. Y. Jiang, X. X. Jiang, S. Su, X. P. Wei, S. T. Lee et al. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – №100. – p. 203104.
8. Qing Zhou. Silver vanadate nanoribbons: A label-free bioindicator in the conversion between human serum transferrin and apotransferrin via surface-enhanced Raman scattering / Qing Zhou, Mingwang Shao, Ronghui Que, Liang Cheng, Shujuan Zhuo et al. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – №98. – p. 193110.
9. Zhiliang Zhang. Controllable aggregates of silver nanoparticle induced by methanol for surface-enhanced Raman scattering / Zhiliang Zhang and Yongqiang Wen // Appl. Phys. Lett.– 2012. – №101. – p. 173109.
10. Feng Zhang. Enhancement of Raman scattering by field superposition of rough submicrometer silver particles / Feng Zhang, Ping Chen, Lei Zhang, Song-Cheng Mao, Lie Lin et al. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – №100. – p. 173103.
11. Grande, M. Experimental surface-enhanced Raman scattering response of twodimensional finite arrays of gold nanopatches / M. Grande, G. V. Bianco,

- M. A. Vincenti, T. Stomeo, D. de Ceglia et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – №101. – p. 111606.
12. Kneipp, K. Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications / K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – №103. – p. 19.
 13. Kneipp, K. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics / Katrin Kneipp¹, Harald Kneipp, Irving Itzkan, Ramachandra R Dasari and Michael S // *Feld J. Phys.: Condens. Matter* – 2002. – №14. – p. 597.
 14. Lianming Tong. Approaching the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering: from self-assembled arrays to individual gold nanoparticles / Lianming Tong, Tao Zhua, Zhongfan Liu // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – №40. – p. 1296.
 15. Campion, A. On the Mechanism of Chemical Enhancement in Surface-Enhanced Raman Scattering / Alan Campion, J. E. Ivanecky, C. M. Child, Michelle Foster // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1995. – №117 (47). – p. 11807–11808.
 16. Seth, M. Controlling the non-resonant chemical mechanism of SERS using a molecular photoswitch / Morton M., Ewusi-Annan E., Jensen L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – №11. – p. 7424.
 17. Werner, D. In-Situ Spectroscopic Measurements of Laser Ablation-Induced Splitting and Agglomeration of Metal Nanoparticles in Solution / Daniel Werner, Shuichi Hashimoto, Takuro Tomita, Shigeki Matsuo, Yoji Makita J. // *Phys. Chem. C* – 2008. – №112. – p. 16801.
 18. Encarnación Caballero-Díaz. The Toxicity of Silver Nanoparticles Depends on Their Uptake by Cells and Thus on Their Surface Chemistry / Encarnación Caballero-Díaz, Christian Pfeiffer, Lena Kastl, Pilar Rivera-Gil, Bartolome Simonet, Miguel Valcárcel, Javier Jiménez-Lamana, Francisco Laborda, Wolfgang J. Parak // *Particle & Particle Systems Characterization* – 2013. – №30. – p. 1079.
 19. Porel, S. In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and their optical limiting applications / S Porel, N Venkatram, D Narayana Rao, T P Radhakrishnan // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2007. – №7 (6). – p. 1887.
 20. Fateixa, S. Polymer based silver nanocomposites as versatile solid film and aqueous emulsion SERS substrates / Sara Fateixa, Ana Violeta Giraõ, Helena I. S. Nogueira and Tito Trindade // *J. Mater. Chem.*, – 2011. – №21. – p. 15629.
 21. Jian Feng Li. Shelled-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy / Jian Feng Li, Yi Fan Huang, Yong Ding, Song Bo Li, Zhi Lin Yang, Xiao Shun Zhou, Feng Ru Fan, Wei Zhang, Zhi You Zhou, De Yin Wu, Bin Ren, Zhong Lin Wang, Zhong Qun Tian // *Nature* – 2010. – №18. – p. 352.

22. Sidorov A. A surface-enhanced Raman spectroscopy study of thin graphene sheets functionalized with gold and silver nanostructures by seed-mediated growth / Anton N. Sidorov, Grzegorz W. Sławinski, A.H. Jayatissa, Francis P. Zamborini, Gamini U. Sumanasekera // *Carbon* – 2012. – №50 – p. 699.
23. A. Sreekumaran Nair. Chemical interactions at noble metal nanoparticle surfaces — catalysis, sensors and devices / A. Sreekumaran Nair, Renjis T. Tom, V. R. Rajeev Kumar, C. Subramaniam and T. Pradeep // *COSMOS* – 2007. – №3. – p. 103.
24. Zherebtsova, D. A. Composite Metal–Carbon Materials with Gold and Silver Nanoparticles / Zherebtsova D. A., D. M. Galimova, A. V. Lashkulb, V. V. D'yachuka, E. Lyakhderantab, G. G. Mikhailova, I. Ojalac, and R. Laiho // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2011. – №2 (5). – p. 524.
25. Aiguo Shen. Triplex Au–Ag–C Core–Shell Nanoparticles as a Novel Raman Label / Aiguo Shen, Lifang Chen, Wei Xie, Juncheng Hu, Ao Zeng, Ryan Richards, Jiming Hu // *Advanced Functional Materials* – 2010. – №20 (6). – p. 969.
26. Yu Fei Chan. Ag dendritic nanostructures as ultrastable substrates for surface-enhanced Raman scattering / Yu Fei Chan, Chang Xing Zhang, Zheng Long Wu, Dan Mei Zhao, Wei Wang et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – №102. – p. 183188.
27. Gloria M. Herrera. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation / Gloria M. Herrera, Amira C. Padilla and Samuel P. Hernandez-Rivera // *Nanomaterials* – 2013. – №3. – p. 158.
28. Seongmin Hong. Optimal Size of Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy under Different Conditions / Seongmin Hong, Xiao Li // *Journal of Nanomaterials* – 2013. – №2013. – p. 15.
29. Tan, T. LSPR-dependent SERS performance of silver nanoplates with highly stable and broad tunable LSPRs prepared through an improved seed-mediated strategy / Tan T, Tian C, Ren Z, Yang J, Chen Y, Sun L, Li Z, Wu A, Yin J, Fu H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – №15 (48). – p. 21034.
30. Yoshiaki Nishijima. Unusual optical properties of the Au/Ag alloy at the matching mole fraction / Yoshiaki Nishijima, Shunsuke Akiyama // *Optical Materials Express* – 2012. – №2 (9). – p. 1226.
31. Yuliati Herbani. Synthesis of Near-Monodispersed AuAg Nanoalloys by High Intensity Laser Irradiation of Metal Ions in Hexane / Yuliati Herbani, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – №115. – p. 21592.

32. Hajiesmaeilbaigi, F. Synthesis of Au/Ag alloy nanoparticles by Nd:YAG laser irradiation / F. Hajiesmaeilbaigi, A. Motamedi // *Laser Phys.* – 2007. – №4 (2). – p. 133.
33. Shore M. S. Synthesis of Au(Core)/Ag(Shell) Nanoparticles and their Conversion to AuAg Alloy Nanoparticles / Matthew S. Shore, Junwei Wang, Aaron C. Johnston-Peck, Amy L. Oldenburg, and Joseph B. Tracy // *Small.* – 2011. – №7 (2). – p. 230.
34. Garcia, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications / M. A. Garcia // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – №44. – p. 283001.
35. Besner S. Femtosecond Laser Synthesis of AuAg Nanoalloys: Photoinduced Oxidation and Ions Release / Sebastien Besner, Michel Meunier // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – №114. – p. 10403.
36. Dong-Hwang Chen. Formation and characterization of Au–Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions / Dong-Hwang Chen, Cheng-Jia Chen // *J. Mater. Chem.* – 2002. – №12. – p. 1557.
37. F. Schwarz. Synthesis of silver and copper nanoparticle containing a-C:H by ion irradiation of polymers / F. Schwarz, G. Thorwarth, B. Stritzker // *Solid State Sciences* – 2009. – №11. – p. 1819.
38. Tianyu Yang. Facile Fabrication of Core–Shell-Structured Ag@Carbon and Mesoporous Yolk–Shell-Structured Ag@Carbon@Silica by an Extended Stober Method / Tianyu Yang, Jian Liu, Yao Zheng, Michael J. Monteiro, Shi Zhang Qiao // *Chem. Eur. J.* – 2013. – №19. – p. 6942.
39. Paul, R. Synthesis and characterization of composite films of silver nanoparticles embedded in DLC matrix prepared by plasma CVD technique / R. Paul, R.N. Gayen, S. Hussain, V. Khanna, R. Bhar, A.K. Pal // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2009. – №47. – p. 10502.
40. Shen, A. Surface-enhanced Raman spectroscopy in living plant using triplex Au–Ag–C core–shell nanoparticles / Aiguo Shen, Jingzhe Guo, Wei Xie, Mengxiang Sun, Ryan Richards, Jiming Hu J. // *Raman Spectrosc.* – 2011. – №42. – p. 879.
41. Dallas, P. Silver Nanoparticles and Graphitic Carbon Through Thermal Decomposition of a Silver/Acetylenedicarboxylic Salt / Panagiotis Dallas, Athanasios B. Bourlinos, Philomela Komninou, Michael Karakassides, Dimitrios Niarchos // *Nanoscale Res. Lett.* – 2009. – №4. – p. 1358.
42. Baron R. Metallic Nanoparticles Deposited on Carbon Microspheres: Novel Materials for Combinatorial Electrochemistry and Electroanalysis / Ronan Baron, Gregory G. Wildgoose, Richard G. // *Compton Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2008. – №8. – p. 1.

43. Amendol V. Laser Ablation Synthesis of Silver Nanoparticles Embedded in Graphitic Carbon Matrix / Vincenzo Amendola¹, Stefano Polizzi, Moreno Meneghetti // *Science of Advanced Materials* – 2012. – №4. – p. 1.
44. Tao Wu. Graphene oxide supported Au–Ag alloy nanoparticles with different shapes and their high catalytic activities / Tao Wu, Junkui Ma, Xingrui Wang, Yue Liu, Han Xu, Jianping Gao, Wei Wang, Yu Liu, Jing Yan // *Nanotechnology* – 2013. – №24. – p. 125301.
45. Tang, S. Controllable incorporation of Ag and Ag–Au nanoparticles in carbon spheres for tunable optical and catalytic properties / Shaochun Tang, Sascha Vongehr, Xiangkang Meng // *J. Mater. Chem.* – 2010. – №20. – p. 5436.
46. Simon J. Laser-induced decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles / Simon J. Henley, Paul C. P. Watts, Natacha Mureau, S. Ravi P. Silva // *J. Applied Physics.* – 2008. – №93. – p. 875.
47. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Успехи химии.* – 2008. – №77 (3). – p. 242.
48. Fan, M. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry / M. Fan, G.F.S. Andrade, A.G. Brolo // *Anal. Chim. Acta* – 2011. – №693. – p. 7.
49. Yonzon, C.R. Towards advanced chemical and biological nanosensors / C.R. Yonzon, D.A. Stuart, X. Zhang, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.P. VanDuyne // *Talanta* – 2005. – №67. – p. 438.
50. Hu, J. Gold nanoparticles with special shapes: controlled synthesis, surface-enhanced raman scattering, and the application in biodetection / J. Hu, Z. Wang, J. Li // *Sensors* – 2007. – №7 (12). – p. 3299.
51. Кениг, Д.Л. Спектроскопия комбинационного рассеяния биологических молекул / Д.Л. Кениг // *Успехи химии* – 1975. – №44. – p. 1109.
52. Mahadevan-Jansen, A. Raman Spectroscopy: From Benchtop to Bedside / Anita Mahadevan-Jansen // *Biomedical Photonics Handbook* – 2003. – №30. – p. 1.
53. Yuen, C. Surface-enhanced raman scattering: principles, nanostructures, fabrications, and biomedical applications / C. Yuen, W. Zheng, Z. Huang, J. Innov. // *Opt. Health Sci.* – 2008. – №1. – p. 267.
54. Bálint, Š. Diffusion and cellular uptake of drugs in live cells studied with surface-enhanced Raman scattering probes / Š. Bálint, S. Rao, M. Sánchez, V. Huntošová, P. Miškovský, D. Petrov // *J. Biomed. Opt.* – 2010. – №15. – p. 027005.

55. Evan, J. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nonresonant Molecules / Evan J.; Le Ru, Eric C. Etchegoin, Pablo G J. // *Am. Chem. Soc.* – 2009. – №134 (40). – p. 14466.
56. Evan, J. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study / Evan J.; Le Ru, Eric C.; Meyer, Matthias; Etchegoin, Pablo G J. // *Phys. Chem. C.* – 2007. – №111 (37). – p. 13794.
57. Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering / Nie S., Emory SR. // *Science* – 1997. – №275 (5303). – p. 1102.
58. Набиев И.Р. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул / И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов // *УФН* – 1988. – №154. – p. 459.
59. Sharma, B. SERS: Materials, applications, and the future / Bhavya Sharma, Renee R. Frontiera, Anne-Isabelle Henry, Emilie Ringe, Richard P. Van Duyne // *Materials Today* – 2012. – №15. – p. 16.
60. Evanoff, D.D. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays / D.D. Evanoff, J.G. Chumanov // *Chem. Phys. Chem.* – 2005. – №6 (7). – p. 1221.
61. Романовская, Г. И. Концентрирование полициклических ароматических углеводородов химически модифицированными наночастицами серебра / Г. И. Романовская, А. Ю. Оленин, С. Ю. Васильева. // *ЖФХ*. – 2011. – №2. – с. 327.
62. Mathew, A. Molecular precursor-mediated tuning of gold mesostructures: Synthesis and SERRS studies / A. Mathew, P.R. Sajanlal, T. Pradeep, *J. Cryst. Growth* – 2010. – №312. – p. 587.
63. Sreeprasad, T.S. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions / P.R. Sajanlal, T.S. Sreeprasad, A.K. Samal, T. Pradeep // *Nano Reviews*. – 2011. – №2. – p. 5883.
64. Schlucker S. Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications / S. Schlücker – Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 331 p.
65. Shuford, K.L. Multipolar excitation in triangular nanoprisms. / K.L. Shuford, M.A. Ratner, G.C. Schatz // *J. Chem. Phys.* – 2005. – №123. – p. 114713.
66. Félidj, N. Multipolar surface plasmon peaks on gold nanotriangles / N. Félidj, J. Grand, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, N. Galler, F.R. Aussenegg, J.R. Krenn // *J. Chem. Phys.* – 2008. – №128. – p. 094702.
67. Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment / C. Noguez // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – №111. – p. 3806.

68. Sabur, A. SERS intensity optimization by controlling the size and shape of faceted gold nanoparticles / A. Sabur, M. Havel, Y. Gogotsi // *J. Raman Spectrosc.* – 2008. – №39. – p. 61.
69. Shibu, E.S. Gold Nanoparticle Superlattices: Novel Surface Enhanced Raman Scattering Active Substrates / E.S. Shibu, K. Kimura, T. Pradeep // *Chem. Mater.* – 2009. – №21. – p. 3773.
70. Baigorri, R. Optical Enhancing Properties of Anisotropic Gold Nanoplates Prepared with Different Fractions of a Natural Humic Substance / R. Baigorri, J.M. Garcia-Mina, R.F. Aroca, A.A. AlvarezPuebla // *Chem. Mater.* – 2008. – №20. – p. 1516.
71. Бородинова, Т.И. Золотые нанокристаллы как подложка для микроРамановской спектроскопии / Т.И. Бородинова, В.Г. Кравец, В.Р. Романюк // *Ж. нано-электрон. физ.* – 2012. – №2. – с. 02039.
72. Nabiev, I.R. The chromophore-binding site of bacteriorhodopsin. Resonance Raman and surface-enhanced resonance Raman spectroscopy and quantum chemical study / Nabiev I.R., Efremov R.G., Chumanov G.D. // *J. Biosciences.* – 1985. – №8. – p. 363.
73. Picorel, R. Surface-enhanced resonance Raman scattering spectroscopy of bacterial photosynthetic membranes: orientation of the carotenoids of *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1 / Picorel R., Lu T., Holt R.E., Cotton T.M., Seibert M. // *Biochemistry.* – 1990. – №29. – p. 707.
74. Феофанов А.В. Определение методом спектроскопии ГКР равновесных констант образования комплексов с ионами Mg^{2+} некоторых краунэфирных ионофоров / Феофанов А.В., Януль А.И., Олейников В.А., Набиев И.Р. // *Оптика и спектроскопия* – 1997. – №3. – с. 413.
75. Мочалов, К.Е. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния комплексов топотекана с ДНК: связывание с ДНК индуцирует димеризацию топотекана / Мочалов К.Е., Стрельцов С.А., Ермишов М.А., Гроховский С.Л., Жузе А.Л., Кстинова О.А., Суханова А.В., Набиев И.Р., Олейников В.А. // *Оптика и спектроскопия* – 2002. – №93. – с. 454.
76. Vidugiris, G.J. Structure-potential dependence of adsorbed enzymes and amino acids revealed by the surface enhanced Raman effect / Vidugiris G.J., Gudavicius A.V., Razumas V.J. Kulys J.J. // *Eur. Biophys. J.* – 1989. – №17. – p. 19.
77. Kleinman, S.L. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of crystal violet isotopologues: theory and experiment. / S.L. Kleinman, E. Ringe, N. Valley, K.L. Wustholz, E. Phillips, K.A. Scheidt, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – № 133. – p. 4115.

78. Rodríguez-Lorenzo, L. Zeptomol detection through controlled ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering. / L. Rodríguez-Lorenzo, R.A. Álvarez-Puebla, I. Pastoriza-Santos, S. Mazzucco, O. Stéphan, M. Kociak, L.M. Liz-Marzán, F.J. García de Abajo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – № 131. – p. 4616.
79. Li, J.F. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy / J.F. Li, Y.F. Huang, Y. Ding, Z.L. Yang, S.B. Li, X.S. Zhou, F.R. Fan, W. Zhang, Z.Y. Zhou, D.Y. Wu, B. Ren, Z.L. Wang, Z.Q. Tian // *Nature*. – 2010. – № 464. – p. 392.
80. Liu, H. Single molecule detection from a large-scale SERS-active Au₇₉Ag₂₁ substrate / H. Liu, L. Zhang, X. Lang, Y. Yamaguchi, H. Iwasaki, Y. Inouye, Q. Xue, M. Chen // *Sci. Rep.* – 2011. – № 1. – p. 112.
81. Dinish, U. S. Actively Targeted *In Vivo* Multiplex Detection of Intrinsic Cancer Biomarkers Using Biocompatible SERS Nanotags / U.S. Dinish, G. Balasundaram, Y.-T. Chang, M. Olivo // *Sci. Rep.* – 2013. – № 4. – p. 4075
82. Korchev, S. Polymer initiated photogeneration of silver nanoparticles in SPEEK/PVA films: direct metal photopatterning. / S. Korchev, M.J. Bozack, B.L. Slaten, G. Mills // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – № 126(1). – p. 10.
83. Inouye, H. Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system / H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, T. Hattori, H. Kanatsuka // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – № 39. – p. 5132.
84. Dirix, Y. Oriented pearlnecklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: a new route to polarization dependent color filters / Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith // *Adv. Mater.* – 1999. – № 11. – p. 223.
85. Avasthi, D.K. Synthesis of metal-polymer nanocomposite for optical applications / D.K. Avasthi, Y.K. Mishra, D. Kabiraj, N.P. Lalla, J.C. Pivin // *Nanotechnology*. – 2007. – № 18(12). – p. 125604.
86. Mishra, Y.K. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles in silica matrix by atom beam sputtering / Y.K. Mishra, S. Mohapatra, D. Kabiraj, B. Mohanta, N.P. Lalla, J.C. Pivin // *Scr. Mater.* – 2007. – № 56(7). – p. 629.
87. Mohapatra, S. Synthesis of gold-silicon core-shell nanoparticles with tunable localized surface plasmon resonance / S. Mohapatra, Y.K. Mishra, D.K. Avasthi, D. Kabiraj, J. Ghatak, S. Verma // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – № 92. – p. 103105.
88. Tang, S. Shape evolution and thermal stability of Ag nanoparticles on spherical SiO₂ substrates / S. Tang, S. Zhu, H. Lu, X. Meng // *J. Solid State Chem.* – 2008. – № 181(3). – p. 587.
89. Liu, J. B. Synthesis of Bimetallic Nanoshells by an Improved Electroless Plating Method / J. B. Liu, W. Dong, P. Zhan, S. Z. Wang, J. H. Zhang and Z. L. Wang // *Langmuir*. – 2005. – № 21. – p. 1683.

90. Oldenburg, S. J. Nanoengineering of optical resonances / S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – № 288. – p. 243.
91. Wang, W. Photochemical incorporation of silver quantum dots in monodisperse silica colloids for photonic crystal applications / W. Wang, S. A. Asher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – № 123. – p. 12528.
92. Kim, J. H. Preparation, Characterization, and Optical Properties of Gold, Silver, and Gold–Silver Alloy Nanoshells Having Silica Cores / J. H. Kim, W. W. Bryan, T. R. Lee // *Langmuir*. – 2008. – № 24. – p. 11147.
93. Tovmachenko, O. G. Fluorescence Enhancement by Metal-Core/Silica-Shell Nanoparticles / O. G. Tovmachenko, C. Graf, D. J. van den Heuvel, A. van Blaaderen, H. C. Gerritsen // *Adv. Mater.* – 2006. – № 18. – p. 91.
94. Robertson, J. Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons / J. Robertson // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – № 68 – p. 220.
95. Morrison, M.L. Electrochemical and antimicrobial properties of diamond like carbon-metal nanocomposite films / M.L. Morrison, R.A. Buchanan, P.K. Liaw, C.J. Berry, R.L. Brigmon, L. Reister // *Diam. Relat. Mater.* – 2006. – № 15. – p. 138.
96. Babonneau, D. Silver nanoparticles encapsulated in carbon cages obtained by co-sputtering of the metal and graphite / D. Babonneau, T. Cabico'h, A. Naudon, J.C. Girard, M.F. Deanot // *Surf. Sci.* – 2009. – № 409. – p. 358
97. Singhal, R. Blue-Shifted SPR of Au Nanoparticles with Ordering of Carbon by Dense Ionization and Thermal Treatment / R. Singhal, D. Kabiraj, P. K. Kulriya, J. C. Pivin, R. Chandra, D. K. Avasthi // *Plasmonics*. – 2013. - № 8. – p. 295.
98. Robertson, J. (1987) Electronic and atomic structure of amorphous carbon/ J. Robertson, E.P. O'Reilly // *Phys. Rev. B.* – 1987. – № 35. – p. 2946.
99. Wagner, J. Resonant Raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films / J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, P. Koidl // *Phys. Rev. B.* – 1989. – № 40. – p. 1817.
100. Tuinstra, F. (1970) Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra, J.L. Koenig // *J. Chem. Phys.* – 1970. – № 53. – p. 1126.
101. Ferrai, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrai, J. Robertson // *Phys. Rev. B.* – 2000. – № 61(20). – p. 14095
102. Diamond-like carbon / J. Robertson // *Pure. Appl. Chem.* – 1994. – № 66 (9). – p. 1789.
103. Angus, J.C. (1988) Low-pressure, metastable growth of diamond and “diamond like” phases / J.C. Angus, C.C. Hayman // *Science*. – 1988. – № 241. – p. 913.

104. Kabiraj, D. (2006) Atom beam sputtering setup for growth of metal particles in silica / D.Kabiraj, S.R. Abhilash, V. Lionel, N. Cinausero, J.C. Pivin, D.K. Avashti // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2006. – № 244. – p. 100.
105. Lee, J. H. Facile preparation of highly-scattering metal nanoparticle-coated polymer microbeads and their surface plasmon resonance / J. H. Lee, M. A. Mahmoud, V. Sitterle, J. Sitterle and J. C. Meredith // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – № 131. – p. 5048.
106. Wang Y. J. Nanoporous colloids: building blocks for a new generation of structured materials / Y. J. Wang, A. D. Price and F. Caruso // J. Mater. Chem. – 2009. – № 19. – p. 6451.
107. Teng, Z. G. Highly magnetizable superparamagnetic iron oxide nanoparticles embedded mesoporous silica spheres and their application for efficient recovery of DNA from agarose gel / Z. G. Teng, J. Li, F. Yan, R. Zhao and W. S. Yang // J. Mater. Chem. – 2009. – № 19. – p. 1811.
108. Kim, S. W. Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions / S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee and T. Hyeon // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – № 124. – p. 7642.
109. Liang, H. P. Pt Hollow Nanospheres: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalysts / H. P. Liang, H. M. Zhang, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wang, C. L. Bai // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – № 43. – p. 1540.
110. Nakamura, T. Direct synthesis of monodispersed thiol-functionalized nanoporous silica spheres and their application to a colloidal crystal embedded with gold nanoparticles / T. Nakamura, Y. Yamada and K. Yano // J. Mater. Chem. – 2007. – № 17. – p. 3726.
111. Cao, Y. C. Preparation of Au nanoparticles-coated polystyrene beads and its application in protein immobilization / Y. C. Cao, Z. Wang, X. Jin, X. F. Hua, M. X. Liu and Y. D. Zhao // Colloids Surf. A. – 2009. – № 334. – p. 53.
112. Tang, S. C. Carbon Spheres with Controllable Silver Nanoparticle Doping / S. C. Tang, S. Vongehr, X. K. Meng // J. Phys. Chem. C. – 2010. – № 114. – p. 977.
113. Joo, S. H. Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions / S. H. Joo, J. Y. Park, C. K. Tsung, Y. Yamada, P. D. Yang and G. A. Somorjai // Nat. Mater. – 2009. – № 8. – p. 126.
114. Tang, S. C. Ultrasonic electrodeposition of silver nanoparticles on dielectric silica spheres / S. C. Tang, Y. F. Tang, F. Gao, Z. G. Liu and X. K. Meng // Nanotechnology. – 2007. – № 18. – p. 295607.

115. Liu, J. H. Synergistic Effect in an Au–Ag Alloy Nanocatalyst: CO Oxidation / J. H. Liu, A. Q. Wang, Y. S. Chi, H. P. Lin and C. Y. Mou // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – № 109. – p. 40.
116. Link, S. Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition / S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – № 103. – p. 3529.
117. Seo, D. Ag–Au–Ag Heterometallic Nanorods Formed through Directed Anisotropic Growth / D. Seo, C. I. Yoo, J. Jung, H. Song // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – № 130. – p. 2940.
118. Radziuk, D. Sonochemical Design of Engineered Gold–Silver Nanoparticles / D. Radziuk, D. Shchukin, H. Mohwald // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – № 112. – p. 2462.
119. Schierhorn, M. Synthesis of Bimetallic Colloids with Tailored Intermetallic Separation / M. Schierhorn, L. M. Liz-Marzan // *Nano Lett.* – 2002. – № 2. – p. 13.
120. Cakan, R. D. Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance / R. D. Cakan, M. Titirici, M. Antonietti, G. L. Cui, J. Maier and Y. S. Hu // *Chem. Commun.* – 2008. – № 32. – p. 3759.
121. Chen, Z. Preparation of Metallodielectric Composite Particles with Multishell Structure / Z. Chen, Z. L. Wang, P. Zhan, J. H. Zhang, W. Y. Zhang, H. T. Wang, N. B. Ming // *Langmuir.* – 2004. – № 20. – p. 3042.
122. Perez-Moral, N. Molecularly Imprinted Multi-Layer Core-Shell Nanoparticles – A Surface Grafting Approach / N. Perez-Moral, A. G. Mayes // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007 – № 28 – p. 2170.
123. Stoeva, S. I. Three-Layer Composite Magnetic Nanoparticle Probes for DNA / S. I. Stoeva, F. W. Huo, J. S. Lee and C. A. Mirkin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – № 127. – p. 15362.
124. Zhu, S. P. Monodisperse Silver Nanoparticles Synthesized by a Microwave-Assisted Method / S. P. Zhu, S. C. Tang, X. K. Meng // *Chin. Phys. Lett.* – 2009. – № 26. – p. 078101.
125. Schwartzberg, A. M. Synthesis, Characterization, and Tunable Optical Properties of Hollow Gold Nanospheres / A. M. Schwartzberg, T. Y. Olson, C. E. Talley, J. Z. Zhang // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – № 110. – p. 19935.
126. Губин, С.П. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров // *Неорганические материалы.* – 2002. – Том 38. – С. 1287.
127. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

128. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях / Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В. В. Воронов, Н. А. Кириченко, А. В. Симакин, Г. А. Шафеев // Квантовая электроника. – 2003. – № 33 (8). – С. 714.
129. Иванов, А.М. Получение наночастиц при лазерной абляции металлических поверхностей в жидкости и исследование полученных структур оптическими методами / А.М. Иванов, Н.А. Мыслицкая, М.С. Капелевич // Известия КГТУ. – 2011. – № 23. – С. 163.
130. Nakamura, T. Fabrication of silver nanoparticles by highly intense laser irradiation of aqueous solution / T. Nakamura, H. Magara, Y. Herhani, S. Sato // Appl. Phys. A. – 2011. – № 104(4). – p. 1021.
131. Reyleigh, D.W. On the incidence of aerial and electric waves upon small obstacles in the form of ellipsoids or elliptic cylinders, and on the passage of electric waves through a circular aperture in a conducting screen / D.W.Reyleigh // Phil. Mag. – 1897. – № 44. – p. 28.
132. Mie, G. Beiträge zur Optik Trüber Medien, speziell Kolloidaler Metallösungen / G. Mie // Ann. Phys. – 1908. – № 25. – p.377.
133. Sipe, J. E., Boyd R.W. Nanocomposite Materials for Nonlinear Optics Based on Local Field Eects / Sipe, J. E., Boyd R.W. // Topics Appl. Phys. – 2002. – № 82. – p.119.
134. Борн, М. Вольф Э. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1970. – 856 с.
135. Ярив, А. Оптические волноводы в кристаллах / А. Ярив, П. Юх – М.: Наука, 1987. – 616 с.
136. Wiene,r O. Die Theorie des Mischkorpers fur das Feld der statonaren Stromung i. die mittelwertsatze fur Kraft, Polarisaton und Energie/ O. Wiener // Der Abhandlungen der Mathematisch- Physischen Klasse der Konigl. Sächsichen Gesellschaft der Wissenschaften. – 1912. – №. 32. – p. 509.
137. Maxwell, Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic lms / J.C. Maxwell //Phil. Trans. R. Soc. Lond. – 1904. – № 203. – p. 385.
138. Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalisher Konstanten von heterogen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // Ann. Phys.(Leipzig). – 1935. – № 24. – p. 634664.
139. Тамм, И.Е. Основы теории электричества/ И.Е. Тамм. – М.: Наука, Физматлит, 2003. – 616 с.

140. Вегнер, Э.Ф. Гончаренко А.В, Дмитрук М.Л. Оптика малых частинок і дисперсних середовищ / Э.Ф. Вегнер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук . – Киев: Наукова думка, 1999. – 348 с.
141. Koshevoy, I.O. Intensely Luminescent Alkynyl Phosphine Gold(I) Copper(I) Complexes: Synthesis, Characterization, Photophysical, and Computational Studies / I.O. Koshevoy, Y.-C. Lin, A.J. Karttunen, P.-T. Chou, P. Vainiotalo, S.P. Tunik, M. Haukka, T.A. Pakkanen // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – № 48(5). – p. 2094.
142. Koshevoy, I.O. Self-Assembly of Supramolecular Luminescent AuI–CuI Complexes: “Wrapping” an Au₆Cu₆ Cluster in a [Au₃(diphosphine)₃]³⁺ “Belt” / I.O. Koshevoy, L. Koskinen, M. Haukka, S.P. Tunik, P.Y. Serdobintsev, A.S. Melnikov, T.A. Pakkanen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – № 47. – p. 3942.
143. Koshevoy, I.O. Supramolecular Luminescent Gold(I) Copper(I) Complexes: Self-Assembly of the Au_xCu_y Clusters inside the [Au₃(diphosphine)₃]³⁺ Triangles / I.O. Koshevoy, A.J. Karttunen, S.P. Tunik, M. Haukka, S.I. Selivanov, A.S. Melnikov, P.Y. Serdobintsev, M.A. Khodorkovskiy, T.A. Pakkanen // *Inorg. Chem.* – 2008. – № 47. – p. 9478.
144. Koshevoy, I.O. Synthesis, electrochemical and theoretical studies of the Au(I)-Cu(I) heterometallic clusters bearing ferrocenyl groups / I.O. Koshevoy, E.S. Smirnova, A. Doménech, A.J. Karttunen, M. Haukka, S.P. Tunik, T.A. Pakkanen // *Dalton Trans.* – 2009. – № 39. – p. 8392.
145. Koshevoy, I.O. Synthesis, Characterization, Photophysical, and Theoretical Studies of Supramolecular Gold(I)–Silver(I) Alkynyl-Phosphine Complexes/ I.O. Koshevoy, A.J. Karttunen, S.P. Tunik, M. Haukka, S.I. Selivanov, A.S. Melnikov, P.Yu. Serdobintsev, T.A. Pakkanen // *Organometallics*. – 2009. – №28. – p. 1369.
146. Koshevoy, I.O. Halide-directed assembly of the multicomponent systems: highly ordered AuI-AgI molecular aggregates / I.O. Koshevoy, A.J. Karttunen, J.R. Shakirova, A.S. Melnikov, M. Haukka, S.P. Tunik, T.A. Pakkanen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – № 49. – p.8864.
147. Kim, K. Surface enrichment of Ag atoms in Au/Ag alloy nanoparticles revealed by surface enhanced Raman scattering spectroscopy / K. Kim, K.L. Kim, S.J. Lee // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – № 403. – p. 77.
148. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Mater. Sci. Eng. Rep.* – 2002. – № 37. – p. 129.

149. Rao, C. N. R. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*/ C. N. R. Rao . – Academic press, Boston, 1963. – 590 pp.
150. Bellamy, L. J. *Тучин und Chemische Konstitution*/ L. J. Bellamy. – Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff, 1966. – 325 pp.
151. Ristein, J. A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion, / J. Ristein, R. T. Stief, L. Ley, W. Beyer, // *J. Appl. Phys.* – 1998. – № 84. – p. 3836.
152. Ferrari, A.C. *Tribology of Diamond-like Carbon Films, Fundamentals and Applications* / C. Donnet, A. Erdemir. – New-York: Springer Science + Business Media, 2008. – 664 pp.
153. Chu, P.K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films / P.K. Chu, L. Li // *Mat. Chem. and Phys.* – 2006. – № 96. – p. 253.
154. Kornu, R. Osteoblast adhesion to orthopaedic implant alloys: effect of cell adhesion molecules and diamond-like carbon coating / R. Kornu, W.J. Maloney, M.A. Kelly, R.L. Smith // *J. Orthop. Res.* – 1996. – № 14. – p. 871.
155. Robertson, J. Gap states in diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Philos. Mag. B.* – 1997. – № 76. – p. 335.
156. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman specter of disordered and amorphous carbon/ A.C. Ferrari, J.Robertson // *Phys.Rev.B.* – 2000- № 61(20). – p.14095.
157. Ferrari, A.C. Determination of bonding in amorphous carboms by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-Ray reflectivity/ A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. Libassy, B.K. Tanner // *J. Non.-Cryst. Solids.* – 2000. – № 266-269. – p. 765.
158. K.F.J. Heinrich, Y.-L. *Electrone probe quantitation* /K.F.J. Heinrich, D. Newbury – Springer, 1991. – 400 p.
159. Drouin, D. A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users / D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin // *Scanning V.* – 2007. – № 29. – p. 92.
160. Flock, S. T Optical properties of intralipid: a phantom medium for light propagation studies. / S. T. Flock, S. L. Jacques, B. C. Wilson, W. M. Star, M. J. C. van Gemert // *Lasers in Surgery and Medicine.* – 1992. – Vol. 12. – P. 516–519.