

09,12

## Рамановская спектроскопия наночастиц золота в поликристаллической пленке LiF

© Н.В. Курбатова<sup>1</sup>, М.Ф. Галяутдинов<sup>1</sup>, Н.А. Иванов<sup>2</sup>, С.С. Колесников<sup>2</sup>, В.Л. Паперный<sup>3</sup>, Ю.Н. Осин<sup>4</sup>, А.Л. Степанов<sup>1,4,5</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия

<sup>3</sup> Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

<sup>4</sup> Казанский (Поволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>5</sup> Лазерный центр Ганновера, Ганновер, Германия

E-mail: aanstep@gmail.com

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2013 г.)

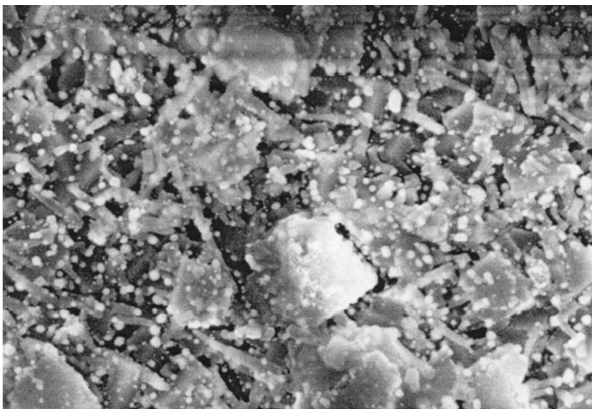
Представлены результаты исследования методом рамановской спектроскопии нового композиционного материала на основе тонкой поликристаллической пленки LiF, содержащей наночастицы золота. Образование сферических наночастиц золота в пленке подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и наблюдением спектра оптического плазмонного резонансного поглощения с максимумом 534 nm. Полученные композиционные слои были подвергнуты отжигу рубиновым лазером ( $\lambda = 694$  nm) в спектральной области на спадающем длинноволновом крыле полосы плазмонного поглощения наночастиц золота. Рамановская спектроскопия применена впервые для исследования модификации формы наночастиц золота в LiF при лазерном отжиге. Экспериментальные рамановские спектры сопоставляются с расчетными модами синфазных деформационных колебаний, возникающих в наночастицах золота.

Работа частично поддержана РФФИ (№ 11-02-90420-Украина, 11-02-91341-Германия, 12-02-00528\_а и 12-02-97029\_р\_Поволжье).

В настоящее время известно, что одной из оригинальных оптических особенностей материалов, содержащих сферические металлические наночастицы, является наличие низкочастотных мод в их колебательном спектре. В соответствующем спектре рамановского рассеяния пики, связанные с указанными колебательными модами, проявляются в области, близкой к частоте возбуждающей лазерной линии, причем положение пиков в спектре зависит от диаметра наночастиц. Поэтому рамановская спектроскопия может служить эффективным и неразрушающим методом исследования и контроля за распределением металлических наночастиц по размерам. В частности, в наночастицах благородных металлов (медь, серебро, золото) рамановское рассеяние может происходить в резонансе с локализованным поверхностным плазмонным возбуждением электронов проводимости. При этом рамановская активность отдельных колебательных мод может значительно усиливаться, и поэтому достаточно интенсивные сигналы могут быть зарегистрированы даже для сред с очень низкой концентрацией наночастиц [1,2]. Эффективность рассматриваемой методики была успешно продемонстрирована ранее при исследовании модификации ионно-синтезированных наночастиц серебра и меди в силикатных стеклах, подверженных лазерному отжигу [3].

В настоящей работе представлены результаты по дальнейшему развитию разработанной нами методики в применении к новому типу композиционного материала на основе пленки LiF, содержащей наночастицы золота. Используемый в качестве матрицы LiF является перспективным материалом, обладающим рядом преимущественных оптических и технологических характеристик. В частности, относительно невысокая температура плавления LiF ( $T_m = 1140$  K) позволяет использовать достаточно простые методы создания тонких пленок из этого материала, например, путем термического испарения. В частности, было показано, что на основе LiF методом электронной литографии могут быть изготовлены оптические планарные волноводы [4]. Кроме того, матрица LiF, содержащая центры окраски, может служить активной средой для создания лазерных элементов [5]. Как и другие оптически прозрачные среды с металлическими наночастицами, композиционный материал на основе LiF с наночастицами золота является перспективным для использования в интегральной оптике, где требуется проявление плазмонных, сенсорных и нелинейно-оптических свойств наночастиц [6–10].

В настоящей работе проведены исследования оптических свойств синтезированной тонкой пленки LiF, содержащей наночастицы золота. Композиционные плен-



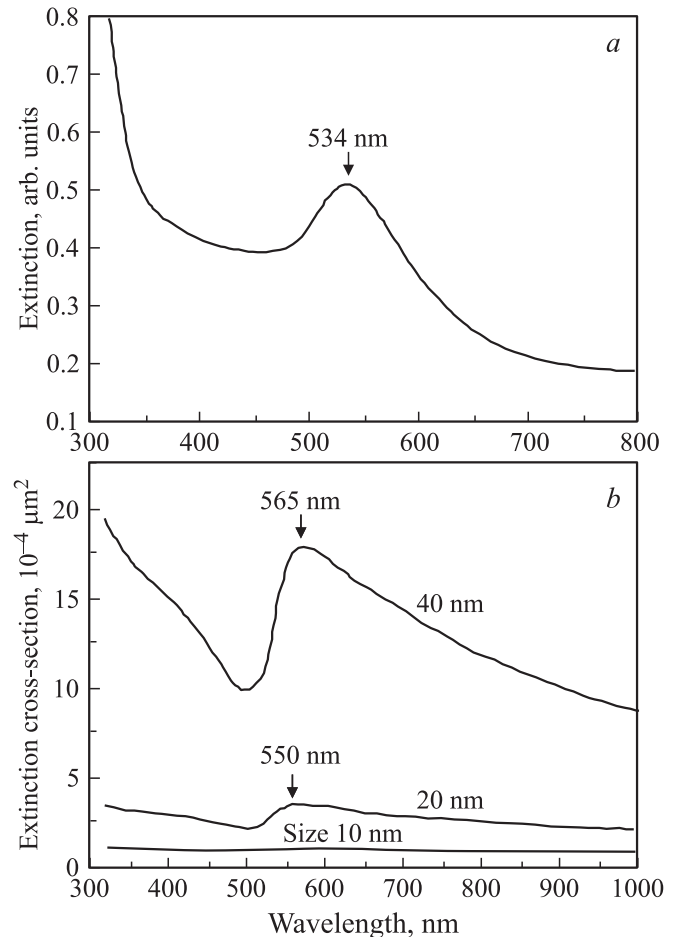
**Рис. 1.** Электронная микрофотография поверхности пленки LiF, содержащей наночастицы золота.

ки формировались на поверхности подложки натриево-кальциевого силикатного стекла, предварительно очищенной стандартным химическим методом. Подложка помещалась в изолированный объем вакуумного поста ВУП-5. Осаждение пленки проводилось при остаточном давлении вакуума  $(2-4) \cdot 10^{-3}$  Па и температуре подложки 590 К. Потoki частиц LiF и Au в направлении подложки, находящейся на расстоянии 20 см от источника, создавались путем термического испарения навесок порошка LiF — 200 mg и Au — 40 mg. Анализ структуры полученной пленки проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra Plus и дифрактометра Shimadzu Maxima XRD 7000 и подробно описан в работе [11]. На рис. 1 приводится микрофотография поверхности образца, из которой видно, что пленка имеет поликристаллическую структуру с широким диапазоном размеров микрокристаллитов LiF различной формы. На их фоне наблюдаются поглощающие электроны частицы золота сферической формы с разбросом по размерам от нескольких до десятков нанометров. Рентгеноструктурный анализ показал, что величина кристаллитов LiF оказывается порядка 170 nm, а средний размер частиц золота  $\sim 17$  nm [11].

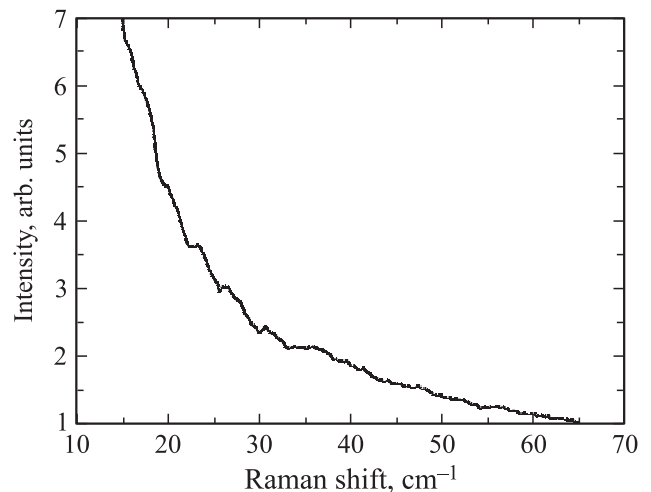
Образование наночастиц золота подтверждается наблюдением оптического спектра их плазмонного резонансного поглощения с максимумом  $\lambda = 534$  nm (рис. 2, *a*), что соответствует типичному абсорбционному спектру наночастиц [8,12]. Экспериментально измеренный спектр оптического поглощения подобен спектру экстинкции матрицы LiF, содержащей наночастицы золота размером 20 nm, полученному в наших модельных расчетах по электромагнитной теории Ми (рис. 2, *b*).

С целью обнаружения низкочастотных колебаний в синтезированных сферических наночастицах золота диаметром  $\sim 17$  nm был измерен спектр рамановского рассеяния (рис. 3). Рассеяние возбуждалось непрерывным аргоновым лазером ЛГН-502 ( $\lambda = 488$  nm, мощ-

ность излучения 50 mW). Спектр регистрировался при комнатной температуре в геометрии „на просвет“ на спектрометре ДФС-52 в режиме счета фотонов с шагом сканирования  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  и накоплением в точке 20 с. При



**Рис. 2.** Экспериментальный (*a*) и расчетные (*b*) спектры оптической экстинкции матрицы LiF, содержащей наночастицы золота.



**Рис. 3.** Низкочастотная часть рамановского спектра композиционной пленки LiF с наночастицами золота.

этом, оценивая экспериментальные измерения, следует принимать во внимание известное соотношение между частотным сдвигом в рамановском спектре  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), диаметром сферической металлической наночастицы  $d$  и средней поперечной скоростью звука  $V_t$  в металле, которое выражается как [13,14]

$$\nu = \frac{AV_t}{cd}, \quad (1)$$

где  $c$  — скорость света в вакууме;  $A$  — используемая на практике константа ( $A \approx 0.85$ ). Тогда соответствующий низкочастотный пик в рамановском спектре нашего образца ( $d = 17 \text{ nm}$ ,  $V_{t(\text{Au})} \approx 1200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) следует ожидать в спектральной области  $\nu \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ . Однако данная частота выходит за пределы возможности используемого нами спектрометра, будучи ограниченной величиной  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Поэтому в настоящем эксперименте анализ рамановских характеристик будет проводиться по спадающему крылу резонансной полосы с максимумом около  $\nu \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ .

Экспериментальный рамановский спектр приведен на рис. 3. Как видно из рисунка, спектр имеет заметное уширение в низкочастотной области, вызванное оптической неоднородностью (фоновое рэлеевское рассеяние). Поэтому точная расшифровка такого спектра на практике представляется достаточно затруднительной [15]. Однако, в работе [16] был предложен подход для решения данной проблемы, которым воспользуемся в настоящей работе.

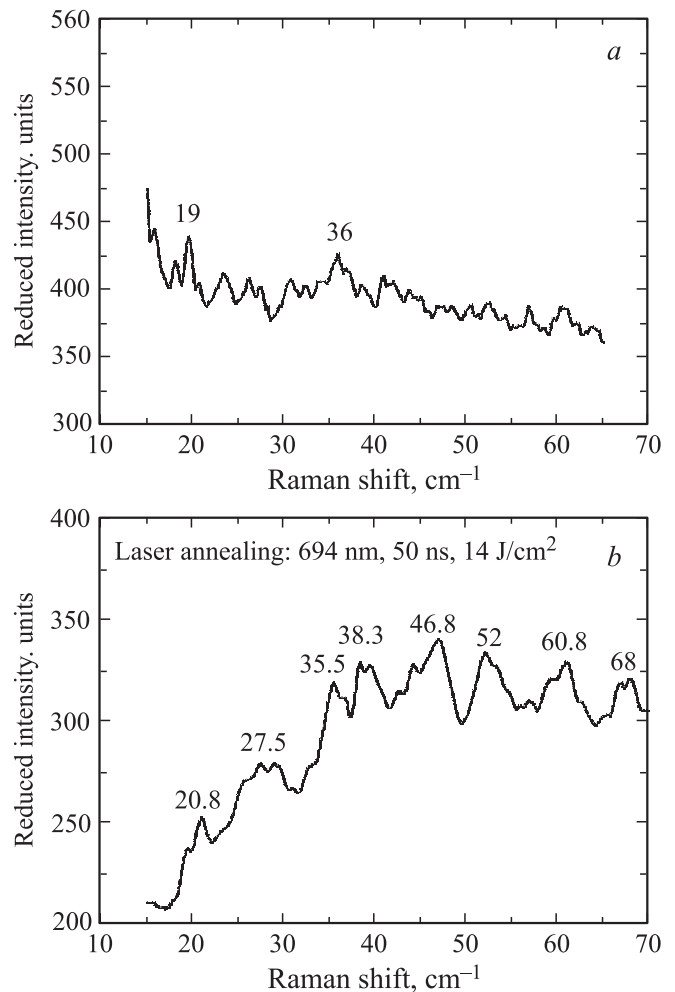
В соответствии с флуктуационной теоремой рассеяния [17,18] температурная зависимость интенсивности рассеянного света описывается коэффициентом

$$R_{s1}^{(1)} = (\bar{n} + 1), \quad (2)$$

где  $\bar{n}(\nu, T) = \left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}$  — коэффициент Бозе. Тогда, уширение в низкочастотной области спектра, связанное с температурным эффектом (эффектом рассеяния), можно исключить нормированием (редуцированием) рамановского спектра на величину  $R_{s1}^{(1)}$  [16].

На рис. 4, *a* представлен нормированный спектр пленки LiF, содержащей наночастицы золота. Цифрами на данном и последующем рисунках показаны частоты отдельных рамановских пиков. Как видно из рисунка, после проведения математической обработки редуцирования в низкочастотной части спектра стали отчетливо проявляться малоинтенсивные пики:  $\nu = 19$  и  $36 \text{ cm}^{-1}$ , которые по формуле (1) можно было бы отнести к сферическим наночастицам золота диаметром 2 и 1 nm соответственно. Как было отмечено (рис. 1), столь малые частицы золота также присутствуют в образце.

С целью изучения модификации композиционного наноматериала воздействием мощного лазерного излучения [19], синтезированные слои LiF с наночастицами золота подвергались отжигу импульсами наносекундной длительности (50 ns) рубинового лазера с плотностью



**Рис. 4.** Нормированный рамановский спектр пленки LiF, содержащей наночастицы золота, подвергнутой лазерному отжигу.

энергии в импульсе  $0.5\text{--}1.4 \text{ J/cm}^2$  в области прозрачности стекла на длине волны 694 nm.

На рис. 4, *b* приведен нормированный спектр исследуемого композиционного материала после лазерного отжига с плотностью энергии  $1.4 \text{ J/cm}^2$ . Как видно из рисунка, в результате лазерного воздействия произошло заметное изменение рамановского спектра, которое может быть связано с изменением размера и формы присутствующих в пленке LiF наночастиц золота. Ранее в работе [3] было высказано предположение о том, что воздействие мощными наносекундными импульсами лазера на наноматериал может приводить как к уменьшению размера металлических наночастиц, так и к изменению их формы от сферической к эллипсоидной. Было показано, что такие изменения формы наночастиц находят отражение в изменении спектров рамановского рассеяния. Эффект изменения формы наночастиц серебра, находящихся в стекле, от сферической до вытянутой после воздействия фемтосекундных лазерных импульсов

Сравнение расчетных значений поперечных колебательных мод  $\nu_{Au}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) в наночастицах золота размером  $l = 8.3 \text{ nm}$  и экспериментальных значений рамановских сдвигов  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), зарегистрированных в образце LiF с наночастицами золота после лазерного отжига. Параметры лазерного излучения:  $694 \text{ nm}$ ,  $50 \text{ ns}$ ,  $1.4 \text{ J/cm}^2$ ,  $m$  — порядок колебания

$m$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
$\nu_{Au}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), расчет	4.05	12.16	20.26	28.37	36.48	44.58	52.69	60.8	68.9
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), эксперимент (рис. 3)	—	—	20.8	27.5	35.5	46.8	52	60.8	68
						38.3			

также наблюдался и в работе [20], при исследовании образцов на просвечивающем электронном микроскопе.

Для интерпретации полученного спектра в настоящей работе была использована модель, согласно которой взаимодействие с излучением лазера, возбуждающего рамановские колебания, металлических наночастиц вытянутой формы (нанопроволок), приводит к возникновению в них синфазных деформационных колебаний типа „гармошки“, частота которых рассчитывается по классической формуле колебаний струны [21]

$$f = \frac{m}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (3)$$

где  $f$  — частота акустического колебания ( $\text{s}^{-1}$ ),  $E$  — модуль Юнга ( $\text{din/cm}^2$ ),  $\rho$  — плотность ( $\text{g/cm}^3$ ),  $l$  — длина струны ( $\text{cm}$ ),  $m$  — порядок колебания. При этом в рамановском спектре активны колебания, соответствующие нечетным значениям  $m = 1, 3, 5, \dots$ . Для расчета  $f$  были использованы справочные значения модуля Юнга и плотности для золота. В рамках этой модели был проанализирован спектр, представленный на рис. 4, *b*, в предположении, что частоты экспериментально наблюдаемых пиков соответствуют расчетным частотам деформационных колебаний типа „гармошки“ в наночастицах золота эффективного размера  $l$  по формуле

$$\nu_{Au} (\text{cm}^{-1}) = \frac{f (\text{s}^{-1})}{c (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})}. \quad (4)$$

Результаты расчета и экспериментальные значения представлены в таблице, из которых видно наиболее хорошее совпадение для удлиненных частиц золота размером  $l = 8.3 \text{ nm}$ .

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы оптические свойства нового типа синтезированного композиционного материала на основе матрицы LiF, содержащей наночастицы золота. Оригинальным подходом, используя методику рамановской спектроскопии, продемонстрирована принципиальная возможность модификации формы золотых наночастиц воздействием мощными лазерными импульсами наносекундной длительности. Данная апробированная методика предлагается для ее широкого использования на практике для контроля за структурными особенностями различных наноматериалов при изготовлении новых типов сенсорных, плазмонных, оптоэлектронных и нелинейно-оптических устройств.

А.Л.С. выражает благодарность немецким научным фондам им. Александра фон Гумбольдта и DAAD.

## Список литературы

- [1] A. Courty, I. Lisiecki, M.P. Pileni. *J. Chem. Phys.* **116**, 8074 (2002).
- [2] B. Stephanidis, S. Adichtchev, S. Etienne, S. Migot, E. Duval, A. Mermet. *Phys. Rev. B* **76**, 121 404 (2007).
- [3] Н.В. Курбатова, М.Ф. Галяутдинов, Е.И. Штырков, В.И. Нуждин, А.Л. Степанов. *ФТТ* **52**, 6, 1179 (2010).
- [4] R.M. Montecchi, T. Marolo, M. Montecchi, E. Nichelatti. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **268**, 2866 (2010).
- [5] G. Baldacchini. *J. Luminescence* **100**, 333 (2002).
- [6] A. Sarychev, V. Shalaev. *Electrodynamics of metamaterials*. World Sci. Publ., N.Y. (2007). 167 p.
- [7] V.K. Upadhyayula. *Anal. Chim. Acta* **715**, 1 (2012).
- [8] A.I. Rysanyanskiy, B. Palpant, S. Debrus, U. Pal, A.L. Stepanov. *Opt. Commun.* **273**, 538 (2007).
- [9] А.Л. Степанов. *ЖТФ* **74**, 2, 1 (2004).
- [10] A.L. Stepanov. *Ion-synthesis of silver nanoparticles and their optical properties*. Nova Sci. Publ., N.Y. (2010). 81 p.
- [11] Н.А. Иванов, С.С. Колесников, В.П. Паперный, Ю.Н. Осин, А.Л. Степанов. *Письма в ЖТФ* **37**, 104 (2011).
- [12] U. Kreibitz, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin (1995). 428 p.
- [13] M. Fujii, T. Nagareda, S. Nayashi, K. Yamamoto. *Phys. Rev. B* **44**, 6243 (1991).
- [14] M. Ferari, F. Gonella, M. Montagna, C. Tosello. *J. Appl. Phys.* **79**, 2055 (1996).
- [15] J. Jakle. In: *Amorphous solids* / Ed. W. Phillips. Springer, Berlin (1981). P. 54.
- [16] E.I. Shtyrkov, A. Klimovitskii, H.W. den Hartog, D.I. Vainshtein. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 9053 (2002).
- [17] W. Hayes, R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. Wiley, N.Y. (1978). 340 p.
- [18] H. Poulet, J.-P. Mathieu. *Spectres de vibration et symetrie des cristaux*. Nova Sci. Publ., N.Y. (1970). 243 p.
- [19] A.L. Stepanov. In: *Laser Annealing of Composite Materials with Metal Nanoparticles*. In: *Encyclopedia of Laser Research*. V. 3 / Ed. Jillian R. McDonald. Nova Sci. Publ., N.Y. (2012). P. 27.
- [20] G. Seifert, M. Kaempfe, K.-J. Berg, H. Graener. *Appl. Phys. B* **71**, 795 (2000).
- [21] Т. Гилсон, П. Хендра. *Лазерная спектроскопия КР в химии*. Мир, Москва (1973). 308 с.