

09,12

Влияние внутреннего строения биметаллических наночастиц на оптические свойства материала AuAg/стекло

© А.В. Скиданенко, Л.А. Авакян[¶], Е.А. Козинкина, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

[¶] E-mail: laavakyan@sfned.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2018 г.)

Рассматриваются спектры оптической экстинкции, рассчитанные методом многосферных T -матриц для наночастиц с различными концентрациями металлов и с различными архитектурами (ядро–оболочка, обратные ядро–оболочка или сплав). На основании расчетов и литературных данных предложен способ определения архитектуры наночастиц (ядро–оболочка либо сплава) с использованием лишь данных о положении плазмонного резонанса и о составе компонент. Применение методики подгонки оптического спектра, к спектрам монодисперсных не взаимодействующих биметаллических наночастиц с заранее заданной структурой оказалось эффективным для определения внутренней структуры наночастиц в широком диапазоне рассмотренных структур, за исключением случая крупных наночастиц с радиусом более 60 nm, содержащих менее $\sim 25\%$ атомов серебра.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта ЮФУ(ВнГр-07/201706).

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46902.125

1. Введение

Наночастицы серебра и золота на поверхности и в объеме диэлектрических матриц интенсивно изучаются [1–3] из-за проявления такими материалами линейными и нелинейными оптическими свойствами, обусловленными явлением локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР, surface plasmon resonance — SPR). Оптические свойства оказываются зависящими от размеров, формы, атомного строения наночастиц, степени их агломерации, а также диэлектрических свойств окружающей матрицы [4]. Особый интерес представляют наночастицы золота и серебра в стекле, поскольку в этом случае вклад от ППР в оптический спектр оказывается отделен от длин волн, соответствующих межзонным переходам. Преимуществом наночастиц с ППР (плазмонных наночастиц) является возможность локализации электромагнитного излучения на масштабах, меньших по сравнению с его длиной волны, что является ключевым для применений в области фотоники и оптоинформатики и уже сейчас используется для спектроскопии одиночных молекул и наноразмерных объектов [5,6].

В последние десятилетия вариация размера и формы частиц, давшие толчок развитию нанотехнологий, дополняется также и вариацией внутренней структуры наночастиц. Для биметаллических наночастиц это соответствует варьированию структуры от неупорядоченного (равномерного) сплава до слоистых структур, в частности, структуры типа ядро–оболочка ($A@B$) [7–9], в которой металл одного сорта (A) находится в ядре, а другого (B) — в оболочке наночастицы.

В случае золото-серебряных наночастиц это открывает возможность к управлению оптическими свойствами материала, а именно, настройке положения и ширины плазмонного резонанса путем изменения морфологии биметаллических наночастиц. На сегодняшний день имеется несколько сообщений об успешном синтезе золото-серебряных наночастиц со структурой типа ядро–оболочка как чисто химическими методами в стеклах [10], лазерного отжига силикатных стекол [11,12], так и методами электроосаждения [13,14]. Перспективным также выглядит метод совместного напыления металла и материала подложки [2]. Полученные материалы, содержащие биметаллические наночастицы, демонстрируют изменения в оптическом спектре и сдвиг длины волны плазмонного резонанса в область между вкладами чистых наночастиц серебра и золота. Однако задача диагностики структуры и выявления реализующейся архитектуры наночастицы, которая может отличаться от идеально разделенного ядра и оболочки вплоть до структуры типа однородного сплава, является непростой, и большую важность приобретают теоретические методы, позволяющие связать оптические свойства и структурные особенности материала.

Теоретическое описание спектров ППР может быть выполнено на разных уровнях: от наиболее детального, основанного на квантовых расчетах [15–17], до уровня континуальных моделей наночастиц и даже моделей эффективных электрических LC-цепей [18]. Наиболее распространены континуальные методы, в которых природа металлических наночастиц и, реже, окружения, вводится через частотно-зависимые диэлектрические функции $\epsilon(\omega)$. Эти функции могут задаваться в аналитической [19–21] или в табличной формах на основании на-

блюдаемых диэлектрических проницаемостей объемных образцов [4,22,23]. Частицы с размерами менее ~ 10 nm следует рассматривать с использованием эффективной размерозависимой диэлектрической функции $\varepsilon(\omega, D)$, учитывающей отличия электронной структуры наночастицы от объемного материала [15,24]. Разработаны аналитические поправки к объемной диэлектрической функции [21,25], но мы ограничимся рассмотрением частиц размером более 10 nm, не требующих учета размерных эффектов в диэлектрической проницаемости.

Среди континуальных подходов выделяются методы конечных разностей [26], конечных элементов [27] и метод дискретных диполей [28,29], которые позволяют описывать частицы произвольной формы, но испытывают проблемы при рассмотрении нескольких произвольно расположенных частиц [30]. Наиболее широко используемой является теория Ми [4], которая основана на аналитическом решении уравнений Максвелла для изолированной сферической частицы. Теория Ми позволяет рассчитать локальное распределение поля и количественно описать размерные зависимости [31–33]. Распространением теории Ми на случай нескольких сфер (в том числе, и вложенных, моделирующих структуру ядро–оболочка) являются обобщенная многочастичная теория Ми (generalized multiparticle Mie theory, GMM) [34,35] и, в каком-то смысле, подход T -матриц [36–38]. Одним из преимуществ подхода T -матриц для изучения плазмонных материалов является его высокая вычислительная эффективность, особенно для случайно ориентированных относительно поля кластеров частиц.

Имеется ряд примеров успешного применения метода T -матриц для изучения как разбавленных систем частиц (сферические слои, эллипсоиды, наностержни, нанодиски, и др.), так и к системам частиц (димеры, линейные цепочки, упорядоченные массивы) [39–41]. Недавно мы показали применимость этого подхода для изучения неупорядоченных агломератов наночастиц золота в стекле [42].

Несмотря на то, что природа взаимодействия между электромагнитными волнами и наночастицами достаточно хорошо изучена и может быть описана в рамках классических представлений, оптические свойства биметаллических частиц остаются малоизученными. В недавней работе [43] проведено теоретическое рассмотрение оптических спектров наночастиц со структурами типа ядро–оболочка Ag@Au и Au@Ag методом GMM. Показано влияние отношения радиуса оболочки к радиусу ядра на положение плазмонного пика, но недостаточно внимания уделено влиянию размера частиц на их плазмонные свойства. Также не рассмотрен практически важный случай наночастиц типа сплава.

В настоящей работе рассмотрено три типа размеров наночастиц: небольшие (16 nm), средние (30 nm) и крупные (60 nm), с варьируемым типом архитектуры: Au ядро Ag-оболочка (Au@Ag), Ag-ядро Au-оболочка (Ag@Au) и структура однородного сплава (Au_{1-x}Ag_x).

В разделах 3.1 и 3.2 рассматривается влияние архитектуры и состава изолированных наночастиц на оптические свойства. Раздел 3.3 иллюстрирует влияние плазмонного взаимодействия между двумя частицами на спектр ППР. В разделе 3.4 рассмотрена возможность решения обратной задачи — восстановления структуры наночастицы по оптическому спектру. В заключении (раздел 4) приведены краткие выводы.

2. Теоретические методы

Расчет спектров оптической экстинкции систем сферических частиц выполнялся с помощью программы многосферных T -матриц (Multi-Spheres T -matrix, MSTM) [44], управляемой разработанной нами Python-надстройкой [42,45]. Подход T -матриц, предложенный Вотерманом [36], связывает коэффициенты разложения f_ν падающего поля по регулярным векторным сферическим гармоникам с коэффициентами разложения a_μ рассеянного поля по расходящимся сферическим гармоникам

$$a_\mu = \sum_\nu T_{\mu\nu} f_\nu, \quad (1)$$

где $T_{\mu\nu}$ — компоненты T -матрицы, а каждый из индексов μ и ν является сокращением для трех чисел: $n = 1 \div \infty$, $m = -n \div n$, и $p = 1, 2$. Для численных расчетов степень n в (1) приходится ограничивать величинами $n_{\max} < 10$. В случае единственной сферы, компоненты T -матрицы выражаются аналитически, через коэффициенты теории Ми, а для получения T -матрицы рассеяния системы нескольких сфер необходимо решать систему уравнений, соответствующую режиму полного многократного рассеяния. Знание T -матрицы системы позволяет вычислять коэффициенты рассеяния и поглощения, а также выполнять усреднение по всем ориентациям системы относительно падающего излучения с высокой вычислительной эффективностью.

В качестве диэлектрических функций материалов наночастиц использовались диэлектрические функции объемных материалов, в форме модели Друде–Лоренца с аналитическими поправками, разработанными в работе [46]

$$\varepsilon(\omega, x) = \varepsilon_\infty(x) - \frac{\omega_p^2(x)}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p(x)} + \varepsilon_{CP1}(\omega, x) + \varepsilon_{CP2}(\omega, x), \quad (2)$$

где x — молярная концентрация одного из металлов, ω_p и Γ_p — плазменная частота и энергетическая ширина из модели Друде, ε_{CP1} и ε_{CP2} — вклады в диэлектрическую проницаемость от межзонных переходов, а ε_∞ — вклад от высокоэнергетических переходов. Параметры, входящие в форму (2), были подобраны авторами работы [46] для описания экспериментальных данных для пленок золота, серебра и их сплавов Au_{1-x}Ag_x ($x = 0.33, 0.5, 0.67$).

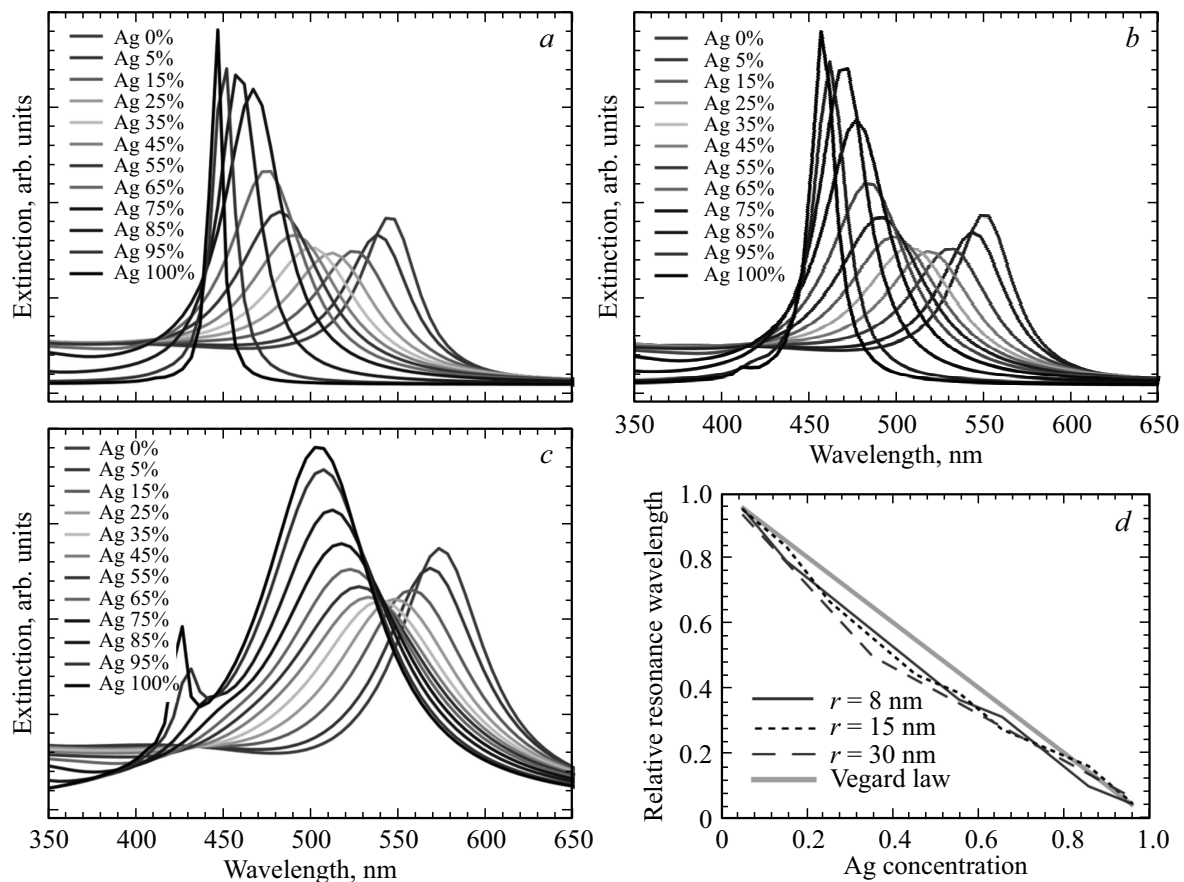


Рис. 1. Рассчитанные оптические спектры экстинкции для наночастиц со структурой сплава $Au_{1-x}Ag_x$ с варьируемой концентрацией серебра x и различными радиусами: a — 8, b — 15 и c — 30 nm. Вставка (d) иллюстрирует концентрационные зависимости положения максимума ППР, и линейный закон, соответствующий правилу Вегарда.

3. Результаты и выводы

3.1. Наночастицы со структурой неупорядоченного твердого раствора

Для наночастицы со структурой неупорядоченного твердого раствора, в которой атомы серебра и золота идеально перемешаны и должны описываться диэлектрической функцией сплава, были рассмотрены частицы радиусом 8 (рис. 1, a), 15 (рис. 1, b) и 30 nm (рис. 1, c) с концентрацией серебра варьируемой в пределах от 0 до 100% с шагом 5%. Для ясности спектры, показанные на рис. 1, $a-c$ для частиц с содержанием серебра более 85%, были уменьшены от 2 до 5 раз. Рассчитанные спектры (рис. 1, $a-c$) характеризуются (за исключением случая крупных частиц с большим содержанием серебра) единственным пиком, который плавно перемещается между областями резонанса чистых серебряных и золотых наночастиц. Размер и состав также заметно влияют на форму пика, что может позволить осуществить анализ структуры по оптическим спектрам.

Для оценки свойств сплавов, таких как параметр решетки и ширина запрещенной щели, часто используется эмпирическое правило Вегарда [47], которое устанавли-

вает линейную зависимость свойства от атомной концентрации. Применение этого правила для оценки длины волны плазмонного резонанса, при условии равенства размера наночастиц, дает

$$\lambda^{\text{Vegard}}(x, R) = (1 - x)\lambda_{\text{Au}}(R) + x\lambda_{\text{Ag}}(R), \quad (3)$$

где x — концентрация атомов серебра, $\lambda_{\text{Au}}(R)$ и $\lambda_{\text{Ag}}(R)$ — длины волн плазмонного резонанса монометаллических наночастиц радиуса R . Точность выполнения правила Вегарда в этом случае легко проверить, рассмотрев положения максимумов на рассчитанных с помощью MSTM-кривых. Для сравнения результатов для частиц разного размера удобнее перейти к „относительным“ длинам волн (Λ), согласно

$$\Lambda = \frac{\lambda - \lambda_{\text{Au}}(R)}{\lambda_{\text{Ag}}(R) - \lambda_{\text{Au}}(R)}. \quad (4)$$

Тогда, предсказание по правилу Вегарда будет описываться функцией $\Lambda^{\text{Vegard}}(x) = 1 - x$, не зависящей от размера.

Действительно, длины волн плазмонного резонанса для рассмотренных частиц оказываются близкими к линейному закону, как это видно на рис. 1, d , на котором

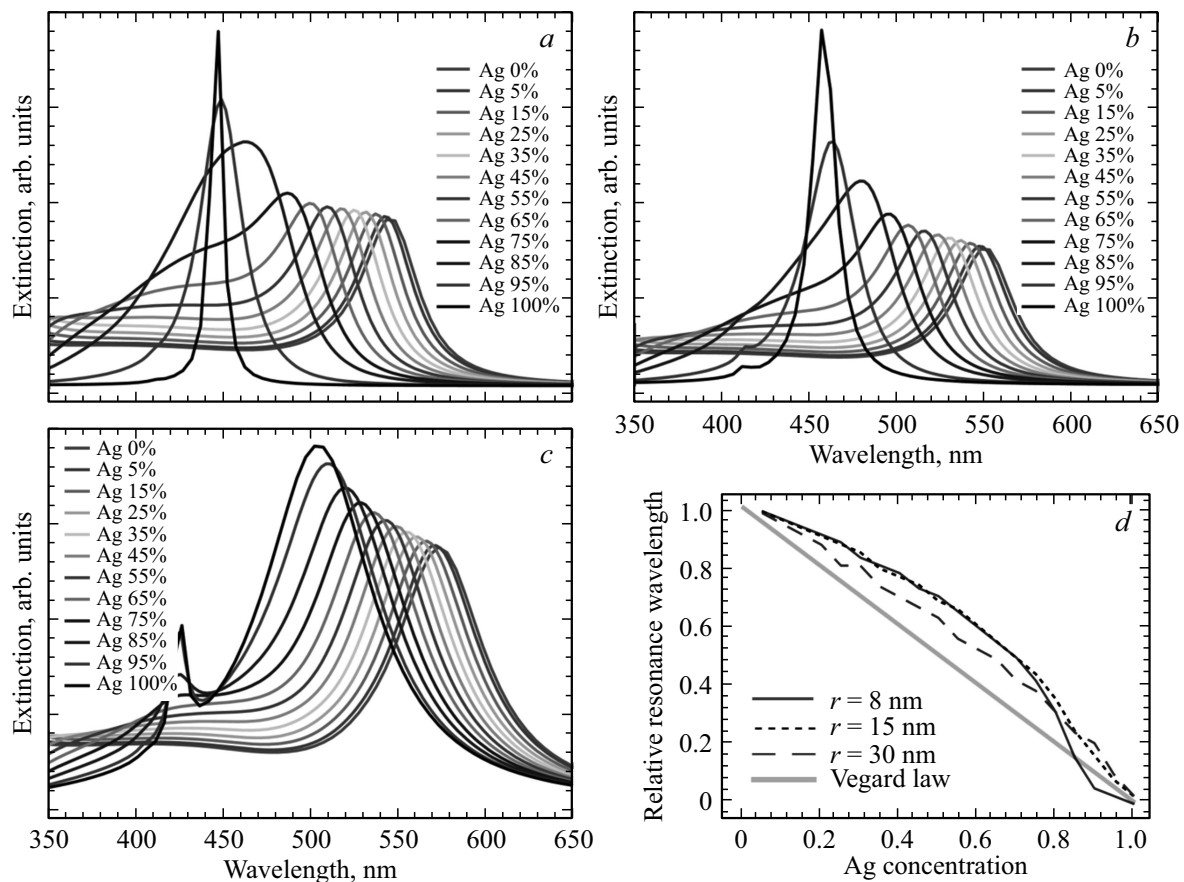


Рис. 2. Рассчитанные оптические спектры экстинкции для наночастиц со структурой ядро–оболочка Au@Ag с варьируемой концентрацией серебра x и различными радиусами: a — 8, b — 15 и c — 30 nm. Вставка (d) иллюстрирует концентрационные зависимости положения максимума ППР, и линейный закон, соответствующий правилу Вегарда.

приведены „относительные“ длины волн ППР по вертикальной оси. Однако значения, предсказанные правилом Вегарда, оказываются систематически завышенными.

3.2. Наночастицы со структурой ядро–оболочка

Для построения оптических спектров наночастиц со структурой ядро–оболочка, в качестве диэлектрической функции чистых фаз металлов в ядре и оболочке использовалась та же параметризация, что и для сплава [46], но с предельными значениями концентраций $x = 0$ и $x = 1$ для золота и серебра соответственно. Были рассмотрены частицы тех же размеров и с теми же концентрациями, что и в случае сплава, но концентрация серебра варьировалась путем изменения радиуса ядра наночастицы при фиксированном полном размере. На рис. 2, a – c показаны полученные спектры оптической экстинкции для наночастиц со структурой золотого ядра и серебряной оболочкой (Au@Ag), а на рис. 3, a – c — для „обратной“ структуры, в которой золото находится на поверхности, а серебро — в ядре (Ag@Au). Для удобства сопоставления графиков интенсивность спек-

тров для частиц с содержанием серебра более 85% была уменьшена в 2–5 раз.

Рассчитанные спектры для структур типа ядро–оболочка (рис. 2 и 3) демонстрируют несколько более сложную структуру, чем для сплавов: формируется дополнительное „плечо“ слева от главного пика, а сам пик становится менее симметричным. Это влияние, однако, уменьшается с увеличением размера частиц, а также с уменьшением концентрации серебра.

На рис. 2, d и рис. 3, d построены зависимости положения плазмонного резонанса от концентрации серебра в наночастицах со структурой ядро–оболочка, также как это было сделано в предыдущем разделе. Как и следовало ожидать, отклонение от прямой, соответствующей правилу Вегарда гораздо сильнее, чем в случае наночастиц со структурой сплава. Примечательно, что отклонения от правила Вегарда при концентрациях серебра менее $\sim 75\%$ являются систематическими и противоположны отклонениям, наблюдаемым в случае сплава (рис. 1, d).

Такое отличие в поведении сдвигов положения ППР может быть использовано для того, чтобы различить структуру ядро–оболочка от структур сплава, без выполнения дополнительных расчетов, в случае если

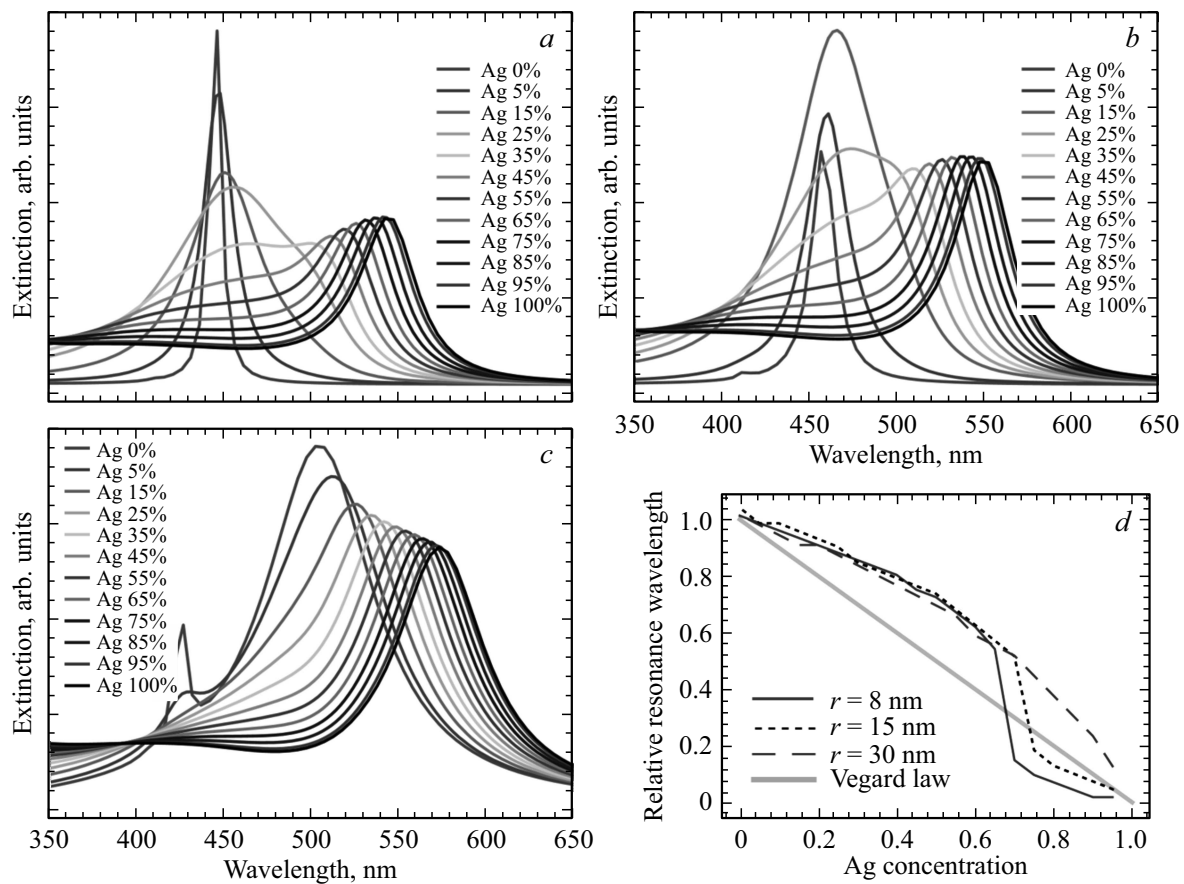


Рис. 3. Рассчитанные оптические спектры экстинкции для наночастиц со структурой ядро–оболочка Ag@Au с варьируемой концентрацией серебра x и различными радиусами: a — 8, b — 15 и c — 30 nm. Вставка (d) иллюстрирует концентрационные зависимости положения максимума ППР, и линейный закон, соответствующий правилу Вегарда.

известны размеры частиц и концентрации металлов. Это подтверждается экспериментальными результатами, представленными в работе [48], в которой получены золото-серебряные наночастицы размером ~ 10 nm с хорошо определенной концентрацией серебра. Положения максимумов ППР на экспериментальных оптических спектрах лежат выше прямой, проведенной по правилу Вегарда, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии в этой работе. Малость отклонений от правила Вегарда указывает на существенный эффект сплавления и диффузии компонент, и к такому же выводу пришли авторы работы [48].

3.3. Влияние взаимодействия между частицами на спектр оптической экстинкции

Взаимодействие между соседними частицами может приводить к перераспределению электромагнитного поля и изменению спектра экстинкции (т.н. плазмонное взаимодействие, *plasmon coupling*) [4]. Для иллюстрации влияния плазмонного взаимодействия на оптический спектр наночастиц со структурой ядро–оболочка на рис. 4 показаны рассчитанные спектры для системы

из двух наночастиц Au@Ag размером 10 nm с межчастичным зазором 3, 5 и 16 nm. Качественное поведение спектров такое же, как и для монометаллических частиц [4,42]: при величинах зазора между частицами

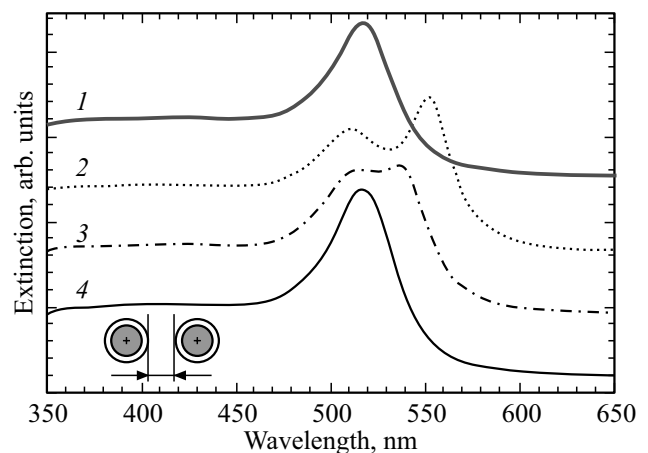


Рис. 4. Оптические спектры экстинкции одиночной частицы Au@Ag (кривая 1) и пар одинаковых частиц с шириной зазора между частицами 3 (2), 5 (3) и 16 nm (4). Радиус наночастиц 10 nm.

менее радиуса частиц возникает заметная перестройка спектра ППР в виде появления дополнительного пика и сдвига положения основного пика (кривые 2 и 3 на рис. 4); при ширине зазора порядка радиуса частицы и более, форма спектра практически совпадает со спектром изолированной частицы (кривые 1 и 4 на рис. 4). Для рассматриваемых наночастиц оценка предельной ширины зазора, при которой перестает быть заметным плазмонное взаимодействие, оказалась ~ 1.6 радиуса, что является промежуточным значением между значениями характерными для золотых и серебряных наночастиц (~ 1.4 и ~ 2.4 радиусов соответственно).

3.4. Единственность решения обратной задачи рассеяния

Спектры оптической экстинкции наночастиц различной архитектуры, представленные на рис. 1–3, имеют как сходные черты (сдвиг плазмонного резонанса, ширины пиков), так и отличительные (асимметрия главных пиков, появление дополнительных максимумов). В связи с этим возникает вопрос о принципиальной различимости архитектур наночастиц на основании рассмотрения оптических спектров. Поскольку постановка обратной задачи теории рассеяния, к которой принадлежит и рассматриваемая проблема, является некорректной в математическом смысле, то единственность решения такой задачи не гарантируется. Для ответа на этот вопрос хотя бы для случая невзаимодействующих монодисперсных биметаллических частиц была выполнена серия подгонок, в которых спектры, рассчитанные для наночастиц с заранее заданной архитектурой, подгонялись с использованием моделей альтернативных архитектур (ядро–оболочка, обратная ядро–оболочка и сплав). При этом варьировались концентрация серебра (для частиц сплава) или радиус ядра частиц (для частиц ядро–оболочка), размер частиц, а также постоянная фоновая добавка и масштабный множитель, как это было сделано в работе [42]. Сопоставление кривых для вычисления минимизируемой функции невязки проводилось в интервале длин волн от 350 до 800 нм, захватывающем как основной пик плазмонного резонанса, так и его окрестности.

На рис. 5 представлены результаты подгонок в которых в качестве „неизвестной“ подгоняемой функции выступали спектры наночастиц со структурой Au@Ag с радиусами 9 (рис. 5, *a*), 15 (рис. 5, *b*) и 46 нм (рис. 5, *c*) и концентрациями серебра 47, 65 и 22%, выбранные из нескольких десятков проведенных подгонок с различными параметрами, использованными при расчете подгоняемой функции. Рис. 5, *c* показывает, что в случае крупных частиц с малым содержанием металла три рассматриваемые архитектуры оказываются малоотличимыми, особенно, в случае структур ядро–оболочка и обратная ядро–оболочка. Совместить спектры наночастиц малых и средних размеров (рис. 5, *a–b*) полностью не удается, что указывает на возможность разрешения

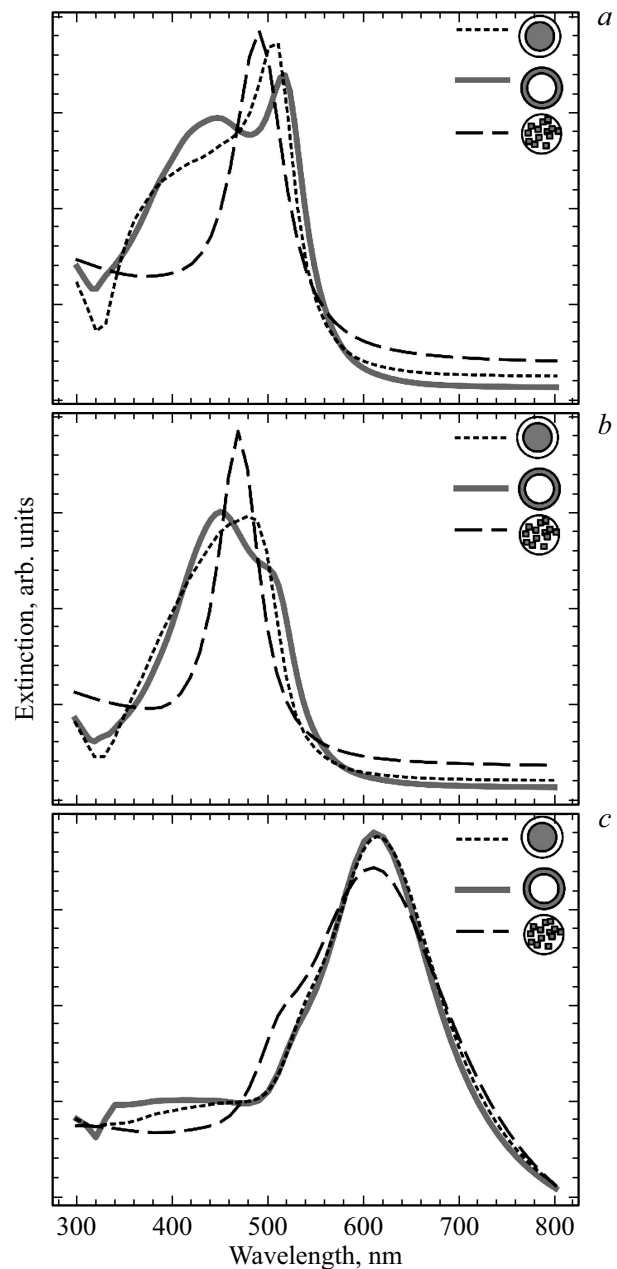


Рис. 5. Результаты подгонки спектров оптической экстинкции одиночных наночастиц со структурой ядро–оболочка Ag@Au (серая толстая линия) радиусом 9 (*a*), 15 (*b*) и 46 нм (*c*) и концентрациями серебра 47, 65 и 25% соответственно, альтернативными моделями структур: „обратная“ ядро–оболочка Ag@Au (точки) и сплав $Au_{1-x}Ag_x$ (пунктир).

архитектур. Более детальный анализ требует, однако, учета распределения частиц по размерам, а также, влияния плазмонного взаимодействия между частицами.

4. Выводы

На основании выполненных расчетов спектров оптической экстинкции и сопоставления результата с

литературными данными могут быть сформулированы следующие выводы:

1. Положение плазмонного резонанса можно настраивать в широких пределах, варьируя состав металлов в золото-серебряных наночастицах, имеющих архитектуру как ядро–оболочка, так и типа сплава.

2. Концентрационные зависимости длины волны плазмонного резонанса отличаются существенно в зависимости от архитектуры: применение правила Вегарда для оценки положения плазмонного резонанса приводит к противоположным отклонениям, а именно, для наночастиц со структурой типа сплава оценка оказывается завышенной, а в случае архитектур ядро–оболочка и „обратные“ ядро–оболочка с концентрациями серебра менее ~ 75% оценка занижена. Эта особенность может быть использована для определения реализующейся архитектуры на основании оптических спектров и данных о составе материала.

3. В случае биметаллических наночастиц длина плазмонного взаимодействия характеризуется значениями, промежуточными между соответствующими характеристиками монометаллических наночастиц.

4. В большинстве случаев удается надежно определить структурные параметры, заложенные при построении модельных спектров оптической экстинкции невзаимодействующих монодисперсных наночастиц, используя оригинальный метод подгонки альтернативными структурными моделями в широком интервале длин волн (от 350 до 800 nm). Трудности и неоднозначности возникают при рассмотрении очень крупных частиц (радиусом более ~ 60 nm) и малых (менее ~ 25%) концентраций серебра.

Список литературы

- [1] D.J. de Aberasturi, A.B. Serrano-Montes, L.M. Liz-Marzan. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 602 (2015). DOI: 10.1002/adom.201500053
- [2] И.А. Гладких, Т.А. Варганиян. *Оптика и спектроскопия* **121**, 916 (2016); [I.A. Gladskikh, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectroscopy* **121**, 851 (2016).] DOI: 10.1134/S0030400X16120109
- [3] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Marago, M.A. Iati. *J. Phys.: Condens. Matter.* **29**, 203002 (2017).
- [4] U. Kreibitz, M. Vollmer. *Opt. Properties of Metal Clusters*. Springer (1995). 553 с.
- [5] T. Hartman, C.S. Wong, N. Kumar, A. van den Berg, B.M. Weckhuysen. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1570 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00147
- [6] L.-B. Luo, K. Zheng, C.-W. Ge, Y.-F. Zou, R. Lu, Y. Wang, D.-D. Wang, T.-F. Zhang, F.-X. Liang. *Plasmonics* **11**, 619 (2016). DOI: 10.1007/s11468-015-0091-3
- [7] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria. *Chem. Rev.* **112**, 2373 (2012). DOI: 10.1021/cr100449n
- [8] V. Guterman, S. Belenov, A. Pakharev, M. Min, N. Tabachkova, E. Mikheykina, L. Vysochina, T. Lastovina. *Int. J. Hydrogen Energy.* **41**, 1609 (2016). DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.002
- [9] T. Dang-Bao, D. Pla, I. Favier, M. Gomez. *Catalysis* **7**, (2017). DOI: 10.3390/catal7070207
- [10] L. Lu, G. Burkey, I. Halaciuga, D.V. Goia. *J. Colloid Interface Sci.* **392**, 90 (2013). DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.057
- [11] J. Haug, H. Kruth, M. Dubiel, H. Hofmeister, S. Haas, D. Tatchev, A. Hoell. *Nanotechnology* **20**, 505705 (2009).
- [12] Г.Н. Макаров. *Успехи физических наук* **183**, 673 (2013); [G.N. Makarov. *Phys. Usp.* **56**, 643 (2013).] DOI: 10.3367/UFNr.0183.201307a.0673
- [13] J. Deng, J. Du, Y. Wang, Y. Tu, J. Di. *Electrochem. Commun.* **13**, 1517 (2011). DOI: 10.1016/j.elecom.2011.10.010
- [14] P. Dong, Y. Lin, J. Deng, J. Di. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 2392 (2013). DOI: 10.1021/am4004254
- [15] S.M. Morton, D.W. Silverstein, L. Jensen. *Chem. Rev.* **111**, 3962 (2011). DOI: 10.1021/cr100265f
- [16] S. Bernadotte, F. Evers, C.R. Jacob. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1863 (2013). DOI: 10.1021/jp3113073
- [17] P. Koval, F. Marchesin, D. Foerster, D. Sanchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter.* **28**, 214001 (2016).
- [18] Н.А. Олехно, Я.М. Бельтюков, Д.А. Паршин. *ФТТ* **57**, 24052414 (2015). [N.A. Olekhno, Y.M. Beltukov, D.A. Parshin. *Phys. Solid State* **57**, 24792488 (2015).] DOI: 10.1134/S1063783415120252
- [19] A. Alabastri, S. Tuccio, A. Giugni, A. Toma, C. Liberale, G. Das, F.D. Angelis, E.D. Fabrizio, R.P. Zaccaria. *Materials* **6**, 4879 (2013). DOI: 10.3390/ma6114879
- [20] P. Jahanshahi, M. Ghomeishi, F.R.M. Adikan. *Sci. World J.* **2014**, 6 (2014). DOI: 10.1155/2014/503749
- [21] A. Derkachova, K. Kolwas, I. Demchenko. *Plasmonics (Norwell, Mass.)* **11**, 941 (2016). DOI: 10.1007/s11468-015-0128-7
- [22] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann. *New J. Phys.* **4**, 93 (2002).
- [23] X. Fan, W. Zheng, D.J. Singh. *Light Sci. Appl.* **3**, e179 (2014).
- [24] A. Crut, P. Maioli, F. Vallée, N.D. Fatti. *J. Phys.: Condens. Matter.* **29**, 123002 (2017).
- [25] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis. *Nano Lett.* **5**, 515 (2005). DOI: 10.1021/nl050062t
- [26] A. Taflove, S. Hagness. *Computational Electrodynamics: The Finite-difference Timedomain Method*. Artech House (2005). 1038 с.
- [27] J. Jin. *The Finite Element Method in Electromagnetics*. Wiley (2015) 876 с.
- [28] B.T. Draine, P.J. Flatau. *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491 (1994). DOI: 10.1364/JOSAA.11.001491
- [29] P.J. Flatau, B.T. Draine. *Opt. Express* **20**, 1247 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.001247
- [30] O. Zhuromskyy. *Crystals* **7**, 1 (2017). DOI: 10.3390/cryst7010001
- [31] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig. *Anal. Chem.* **79**, 4215 (2007). DOI: 10.1021/ac0702084
- [32] P.N. Njoki, I.-S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C.-J. Zhong. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14664 (2007). DOI: 10.1021/jp074902z
- [33] M. Heinz, V.V. Sraibonyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, E.V. Ishenko, L.A. Avakyan, Y.V. Zubavichus, J. Ihlemann, J. Meinertz, E. Pippel, M. Dubiel, L.A. Bugaev. *J. Alloys Compd.* **681**, 307 (2016). DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.214
- [34] Y.-L. Xu. *Appl. Opt.* **34**, 4573 (1995). DOI: 10.1364/AO.34.004573

- [35] G. Gouesbet, G. Grehan. *J. Opt. A* **1**, 706 (1999).
- [36] P.C. Waterman. *Proc. IEEE*. **53**, 805 (1965).
DOI: 10.1109/PROC.1965.4058
- [37] M.I. Mishchenko. *J. Opt. Soc. Am. A* **8**, 871 (1991).
DOI: 10.1364/JOSAA.8.000871
- [38] D.W. Mackowski, M.I. Mishchenko. *J. Opt. Soc. Am. A* **13**, 2266 (1996). DOI: 10.1364/JOSAA.13.002266
- [39] N.G. Khlebtsov. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*. **123**, 184 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.12.027>
- [40] M.I. Mishchenko, N.T. Zakharova, N.G. Khlebtsov, G. Videen, T. Wriedt. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*. **178**, 276 (2016).
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.11.005
- [41] M.I. Mishchenko, N.T. Zakharova, N.G. Khlebtsov, G. Videen, T. Wriedt. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*. **202**, 240 (2017).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.08.007>
- [42] L. Avakyan, M. Heinz, A. Skidanenko, K.A. Yablunovskiy, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L. Bugaev. *J. Phys.: Condens. Matter*. **30**, 045901 (2018).
DOI: 10.1088/1361-648X/aa9fcc
- [43] C. Zhang, B.-Q. Chen, Z.-Y. Li, Y. Xia, Y.-G. Chen. *J. Phys. Chem. C* **119**, 1683616845 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04232
- [44] D. Mackowski, M. Mishchenko. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*. **112**, 2182 (2011). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.02.019
- [45] L.A. Avakyan. Python wrapper for multiple sphere *T*-matrix (MSTM) code to calculate surface plasmon resonance (SPR) spectrum, (2017).
<https://github.com/lavakyan/mstmspectrum>
- [46] D. Rioux, S. Vallieres, S. Besner, P. Munoz, E. Mazur, M. Meunier. *Adv. Opt. Mater.* **2**, 176 (2014).
DOI: 10.1002/adom.201300457
- [47] A.R. Denton, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
DOI: 10.1103/physreva.43.3161
- [48] S. Ristig, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe, M. Epple. *J. Mater. Chem. B* **3**, 4654 (2015). DOI: 10.1039/c5tb00644a

Редактор К.В. Емцев