

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ LiF

Н.В. Курбатова¹⁾, М.Ф. Галяутдинов¹⁾, Н.А. Иванов²⁾,
С.С. Колесников²⁾, В.Л. Паперный³⁾, А.Л. Степанов¹⁾

¹⁾ Казанский физико-технический институт РАН, 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д.10/7, тел.: 007(843)272-05-03, факс: 007(843)272-50-75, e-mail: nadegda@kfti.knc.ru

²⁾ Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83, тел.: 007(395)272-39-88, e-mail: ivnik@istu.edu

³⁾ Иркутский государственный университет, 664058, г. Иркутск, ул. Карла-Маркса, д.1, тел. 007(395)236-16-01, e-mail: paperny@math.isu.runnet.ru

Методом рамановской спектроскопии впервые исследована модификация размеров наночастиц золота в матрице LiF. Лазерный отжиг проводился на длине волны вблизи плазмонного поглощения наночастиц. Экспериментальные спектры сопоставлены с расчетными модами синфазных деформационных колебаний в частицах золота нанометрового размера и обсуждаются с точки зрения размерного квантования акустических колебаний.

Введение

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых композиционных материалов, содержащих металлические наноразмерные частицы (НЧ) для их активного применения в области оптоэлектроники и нелинейной оптики [1]. Для этого используются различные прозрачные кристаллические матрицы, например, Al_2O_3 [2], LiNbO_3 , аморфные среды в виде стекол и полимеров [3, 4]. Перспективным материалом для указанных приложений является также LiF, обладающий рядом преимущественных оптических и технологических характеристик. В частности, невысокая температура плавления LiF ($T_m=1140$ K) позволяет использовать относительно простые методы создания тонких пленок из этого материала, например, путем термического испарения. На основе LiF методом электронной литографии могут быть изготовлены планарные волноводы [5]. Матрица LiF, содержащая центры окраски, является перспективной активной средой для создания лазерных элементов [6].

Основная часть

В работе исследовались структурные и оптические свойства тонкой пленки LiF, содержащей наноразмерные частицы золота. Композиционные пленки формировались на поверхности подложки натриево-кальциевого силикатного стекла, предварительно подвергнутой очистке стандартным химическим методом. Подложка помещалась в изолированный объем вакуумного поста ВУП-5. Формирование пленок проводилось при остаточном давлении вакуума $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па и температуре подложки 590 K. Потоки частиц LiF и Au в направлении подложки, находящейся на расстоянии 20 см от источника, создавались путем термического испарения навесок порошка LiF–200 мг и Au–40 мг.

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что пленка имеет поликристаллическую структуру; средний размер кристаллитов LiF составляет около 170 нм. Образование наночастиц золота подтверждается наблюдением спектра их плаз-

монного резонансного поглощения с максимумом на $\lambda_m = 534$ нм (рис. 1а).

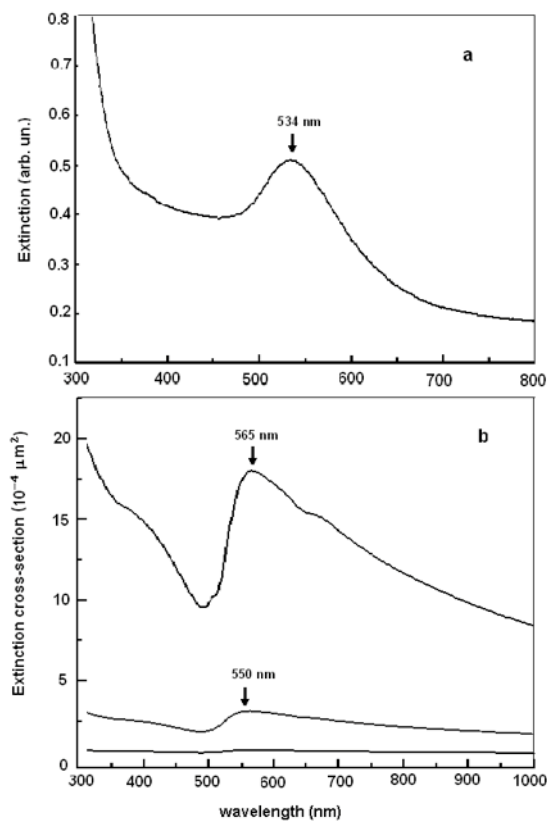


Рис.1. (а) Экспериментальный спектр поглощения композиционной пленки. (б) Расчетные спектры экстинкции матрицы LiF, содержащей НЧ золота заданного размера.

Измеренный спектр оптического поглощения близок к спектру поглощения матрицы LiF, содержащей наночастицы золота размером 20 нм, полученному в наших модельных расчетах по теории Ми (рис. 1б).

Были изучены спектры комбинационного (Рамановского) рассеяния света (КРС) пленки LiF, содержащей НЧ золота. Также образцы подвергались лазерному отжигу наносекундными им-

пульсами рубинового лазера с плотностью энергии в импульсе 0.5, 1.0 и 1.4 Дж/см² в области прозрачности стекла на длине волны 694 нм при длительности импульсов 50 нс. Как показано в работе [7], такое воздействие приводит не только к уменьшению размера металлических НЧ, но и может приводить к модификации их формы, что должно отражаться в изменении спектров КРС.

КРС возбуждалось непрерывным аргонным лазером ЛГН-502 (488 нм, 50 мВт). Спектры регистрировались при комнатной температуре в геометрии „на просвет“ спектрометром ДФС-52 в режиме счета фотонов с шагом сканирования 0.25 см⁻¹ и накоплением в точке 20 с.

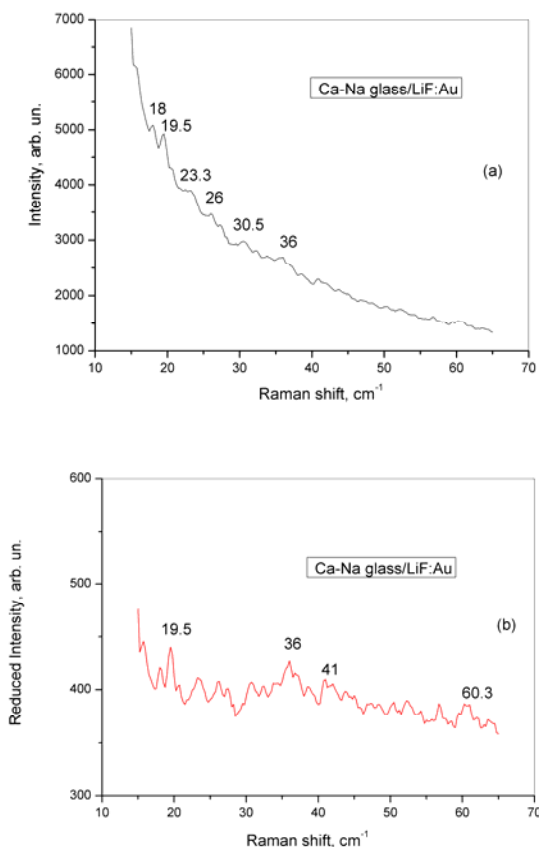


Рис. 2. Спектр КРС пленки LiF, содержащей НЧ золота.

Спектр пленки LiF, содержащей НЧ золота размером ~20 нм, до взаимодействия с лазерным излучением представлен на рис. 2а. Обычно спектры кристаллов с дефектами решетки показывают отчетливое уширение в низкочастотной области и анализ такого спектра представляет серьезную проблему. В исследуемых образцах, так же как и в аморфных материалах, оптических стеклах [8], этот сигнал может быть подавлен уширенной упругой компонентой, вызванной оптической неоднородностью (Релеевское рассеяние). В соответствии с флуктуационной теоремой рассеяния [9, 10], температурная зависимость интенсивности рассеянного света, описывается коэффициентом $R_{s1}^{(1)} = (\bar{n} + 1)$, где

$\bar{n}(\nu, T) = (e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1)^{-1}$ - коэффициент Бозе, ν - рамановский сдвиг, измеренный в см⁻¹. Такой вклад может быть исключен при нормировании спектра на $R_{s1}^{(1)}$. Нормированный (редуцированный) спектр пленки LiF, содержащей НЧ золота, представлен на рис. 2б.

Наличие в низкочастотной части спектра КРС слабых пиков объясняется возникновением акустических колебаний в НЧ [11].

На рис. 3 приведены редуцированные спектры КРС того же образца после наносекундного лазерного отжига.

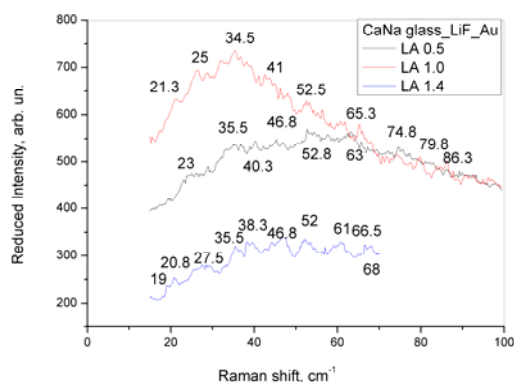


Рис. 3. Спектры КРС пленки LiF, содержащей НЧ золота, после лазерного отжига (694 нм; 50 нс; 0.5, 1.0, 1.4 Дж/см²)

Как видно из рис. 3, в результате лазерного отжига произошло заметное изменение спектра КРС, связанное, по нашему мнению, с уменьшением размера и, возможно, формы присутствующих в пленке LiF НЧ золота.

Для интерпретации спектров КРС лазерно-отожженных образцов была использована модель, согласно которой взаимодействие с излучением аргонного лазера приводит к возникновению в металлических НЧ синфазных деформационных колебаний типа „гармошки“ [12], частота которых рассчитывается по классической форму-

ле колебаний струны [12]: $f = \frac{m}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, где f —

частота акустического колебания (с⁻¹), E — модуль Юнга (дин/см²), ρ — плотность (г/см³), l — длина струны (в нашем случае диаметр НЧ), m — порядок колебания. Для расчета f были использованы табличные значения соответствующих параметров для золота.

В рамках этой модели был проанализирован спектр, представленный на рис. 4, при предположении, что наблюдаемые пики в экспериментальном рамановском спектре ν (см⁻¹) соответствуют

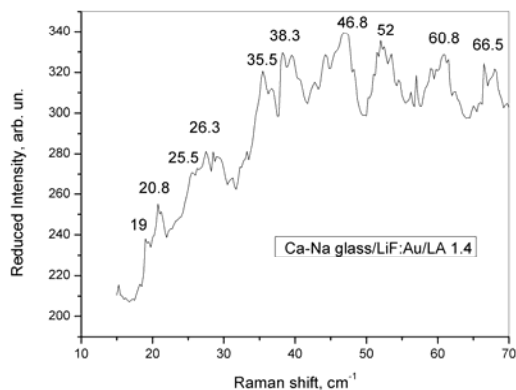


Рис. 4. Спектр КРС НЧ золота в пленке LiF после отжига наносекундным одиночным импульсом рубинового лазера с плотностью энергии в импульсе 1.4 Дж/см².

частоте деформационных колебаний типа „гармошки“ в золотых НЧ длиной l :

$$\nu_{Au}(\text{см}^{-1}) = \frac{f(c^{-1})}{c}, \text{ где } c \text{ — скорость света. Хо-}$$

рошее совпадение расчета с экспериментальным спектром получено для $l = 8.3$ нм.

Список литературы

1. Sarychev A., Shalaev V. *Electrodynamics of metamaterials*. New York: World Sci. Publ. (2007).

2. Ballesteros J.M., Serna R., Solis J., et al. // *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - 71. - P. 2445-2451.
3. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л. и др. // *ФТТ*. - 2003. - 45. - С. 1292-1298
4. Stepanov A.L. *Ion-synthesis of silver nanoparticles and their optical properties*. New York: Nova Sci. Publ. (2010).
5. Montecchi R.M., Marolo T., Montecchi M. et al. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* - 2010. - 268. - P. 2866-2869.
6. Baldacchini G. // *Journal of Luminescence*. - 2002. - 100. - P.333-343.
7. Kurbatova N.V., Galyautdinov M.F., Shtyrkov E.I., Nuzhdin V.I., Stepanov A.L. // *Physics of the Solid State*. - 2010. - 52. - P. 1255-1259.
8. J.Jakle, in *Amorphous Solids*, ed. by W. Phillips, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1981.
9. W. Hayes, R. Loudon, *Scattering of light by crystals*, Wiley-Interscience publication, New York, 1978.
10. H. Poulet, J.-P. Mathieu, *Spectres de vibration et symetrie des cristaux*, Paris -Londres-New York (1970).
11. M. Fujii, T. Nagareda, S. Nayashi, K. Yamamoto. *Phys.Rev.* 1991. - В 44. - 6243.
12. Т. Гилсон, П. Хендра. *Лазерная спектроскопия КР в химии*. - Мир, М., 1973.

RAMAN SPECTRA OF AU NANOPARTICLES IN POLYCRYSTALLINE LiF FILM

Nadegda V. Kurbatova¹), Mansur F. Galyautdinov¹), Nikolay A. Ivanov²),
Sergey S. Kolesnikov²), Viktor L. Paperny²), Andrey L. Stepanov¹)

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Sibirsky Trakt 10/7, Kazan 420029, Russian Federations, phone: 007-843-2720503, fax: 007-843-2725075, email: nadegda@kfti.knc.ru

²Irkutsk State Technical University, Lomonosov St. 83, Irkutsk, 664074, phone: 007-395-2723988, e-mail: lvnik@istu.edu

²Irkutsk State University, Karl Marks St. 1, Irkutsk, 664058, phone: 007-395-2361601, e-mail: paperny@math.isu.runnet.ru

The modification of the size of gold nanoparticles in LiF matrix during laser annealing was studied for the first time by Raman spectroscopy. Laser annealing was carried out at the wavelength of the plasmon absorption of gold nanoparticles. The experimental spectra were compared with the calculated modes of in-phase bending vibrations in nanoparticles. The observed effects were discussed from the standpoint of the size quantization of acoustic vibrations in nanostructures.