

УДК 543.424

НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

С. В. Адищев¹, М. В. Дасько¹, Л. Л. Свешникова², Н. А. Ерюков²,
А. Г. Милехин², В. К. Малиновский¹, Н. В. Суровцев¹

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

²Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

E-mail: adish@ngs.ru

С помощью метода низкочастотного комбинационного рассеяния света проведена характеристика наночастиц серебра, напылённых на подложку из кристаллического кварца. Сделана оценка вклада серебряных наночастиц разного размера в спектр комбинационного рассеяния. Для проверки достоверности полученных результатов использованы данные сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: низкочастотное комбинационное рассеяние света, металлические наночастицы.

Введение. В настоящее время пристальный интерес у исследователей вызывают различные нанообъекты (металлические наночастицы, квантовые точки и т. д.), применение которых в электронике, биологии, медицине представляется перспективным. Большое внимание уделяется использованию металлических наночастиц для получения гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, открывающего новые возможности в исследовании веществ [1]. Эффект ГКР состоит в усилении интенсивности комбинационного рассеяния света (КРС) от молекул вещества, находящихся вблизи металлической поверхности, имеющей нанометровый рельеф. Одним из наиболее распространённых способов получения ГКР является использование ГКР-подложек, на которые помещают исследуемое вещество. Как правило, ГКР-подложки представляют собой пластинки из различных материалов (например, кремния или кварца) с синтезированными на них наночастицами благородных металлов (наиболее часто используется золото или серебро). За последние годы был достигнут существенный прогресс в синтезе металлических наночастиц и нанесении их на подложки. Важная характеристика ГКР-подложки — дисперсия размеров металлических наночастиц на ней. Для контроля этого параметра можно применять микроскопические методы визуализации, например сканирующую электронную микроскопию, но, несмотря на активное развитие этих методов, они не всегда доступны. Кроме того, при их использовании могут возникать проблемы при работе с подложками, являющимися сильным диэлектриком, из-за накопления электростатического заряда на поверхности подложки. В этой связи актуальна задача развития альтернативных методов характеристики синтезированных на подложках наночастиц. Для сферических объектов довольно подробно развита теория, описывающая их собственные колебательные моды [2]. В [3] показано, что из всего набора собственных колебательных мод только две, характеризующиеся угловым квантовым числом $\ell = 0$ (сферическая или «дышащая» мода) и $\ell = 2$ (квадрупольная мода), активны в КРС. При этом частоты этих мод связаны с диаметром частицы D с помощью соотношений [2]

$$\nu_{\text{sph}} = 0,94(u_L/D), \quad (1)$$

$$\nu_{\text{quadr}} = 0,85(u_T/D), \quad (2)$$

где u_L и u_T — продольная и поперечная компоненты скорости звука внутри частицы. Для металлических наночастиц собственные колебательные моды находятся в частотном диапазоне 1–1000 ГГц. Для исследований в этом диапазоне хорошо подходит метод низкочастотного КРС, что делает его привлекательным для характеристики наночастиц. В ряде работ экспериментально показано, что, изучая собственные колебательные моды наночастиц с помощью низкочастотного КРС, можно оценивать их размеры, а также делать выводы об их форме [4–6]. В большинстве случаев речь идёт об изучении наночастиц, синтезированных в матрице, например стеклянной. При исследовании наночастиц, синтезированных на подложке, задача с точки зрения эксперимента усложняется за счёт уменьшения количества частиц, участвующих в рассеянии света, по сравнению с объёмным образцом. Кроме того, возрастает доля упругого (рэлеевского) рассеяния, искажающего низкочастотный спектр. Поэтому при измерении спектров металлических наночастиц на подложке требования к подавлению спектрометром сигнала упругого рассеяния возрастают. Таким образом, экспериментальное исследование собственных колебательных мод металлических наночастиц, нанесённых на подложку, — непростая задача.

Цель представленной работы — развитие методов низкочастотного КРС для характеристики наночастиц, синтезированных на подложках.

Эксперимент. Образцы. В данной работе проводились измерения низкочастотных спектров КРС от наночастиц серебра, напылённых на подложку из кристаллического кварца. Выбор материала для подложки обусловлен двумя факторами. Во-первых, прозрачная подложка позволяет измерять спектры пропускания образцов, что даёт возможность непосредственно после синтеза по наличию пика поверхностного плазмонного резонанса понять, сформировались кластеры серебра на поверхности подложки или нет. Во-вторых, кристаллический кварц не вносит вклада в спектр низкочастотного КРС. Исследования проводились с тремя образцами, отличающимися средним размером напылённых нанокластеров серебра. Размер нанокластеров задаётся режимами напыления. Изображения этих образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 1. На изображениях видны нанокластеры серебра, средний размер которых различается для разных образцов. Следует отметить, что форма нанокластеров меняется от образца к образцу. Для первых двух форма кластеров близка к сферической, в то время как у третьего кластеры имеют более сложную форму.

Спектры поглощения (оптическая плотность) трёх образцов с напылёнными наночастицами серебра и кварцевой подложки, идентичной подложкам, на которые производилось напыление, показаны на рис. 2. В спектрах образцов наблюдается интенсивный пик поверхностного плазмонного резонанса, возникающего в наночастицах серебра. Позиция

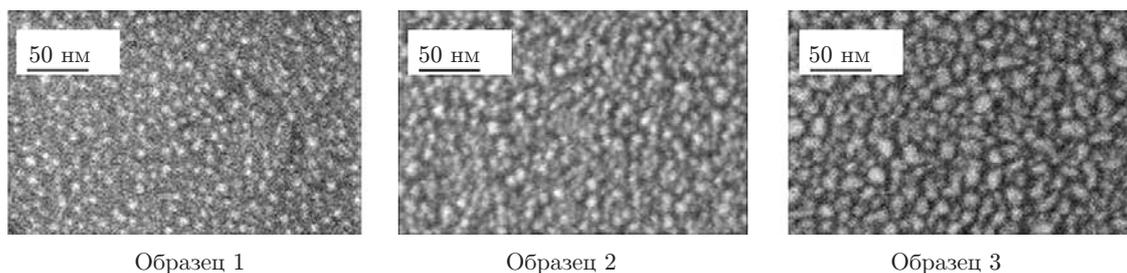


Рис. 1

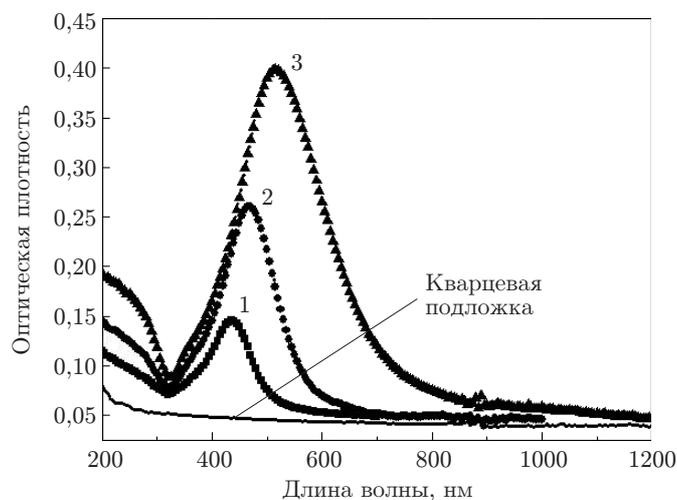


Рис. 2

этого пика смещается в длинноволновую область спектра с увеличением среднего размера нанокластеров.

Низкочастотное комбинационное рассеяние света. Измерения спектров низкочастотного КРС проводились при комнатной температуре с помощью двух независимых экспериментальных установок. Оптическая схема первой установки изображена на рис. 3. Для возбуждения КРС применялся аргоновый лазер ("Spectra-Physics", США) с генерацией на длине волны 488 нм. Мощность лазерного пучка перед образцом составляла 120 мВт. Лазерный пучок фокусировался на поверхности образца с помощью линзы Л1. Линза Л2 формировала из рассеянного на образце света параллельный пучок, который фокусировался с помощью линзы Л3 на входную щель трёхрешётчатого спектрометра "TriVista 777" ("Roper Scientific"). Спектральное разрешение составляло $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. В качестве детектора использовалась охлаждаемая жидким азотом CCD-камера. Селекция по поляризации рассеянного света осуществлялась с помощью поляризатора.

Схема второй установки показана на рис. 4. Здесь в качестве спектрального прибора использовался шестипроходной спектрометр на базе тандема интерферометров Фабри — Перо (ТИФП) ("JRS Scientific Instruments", Швейцария) [7], который позволяет измерять спектры до более низких частот, чем решётчатые спектрометры. Для возбуждения низкочастотного КРС в данной схеме применялся твердотельный лазер "Excelsior" ("Spectra-

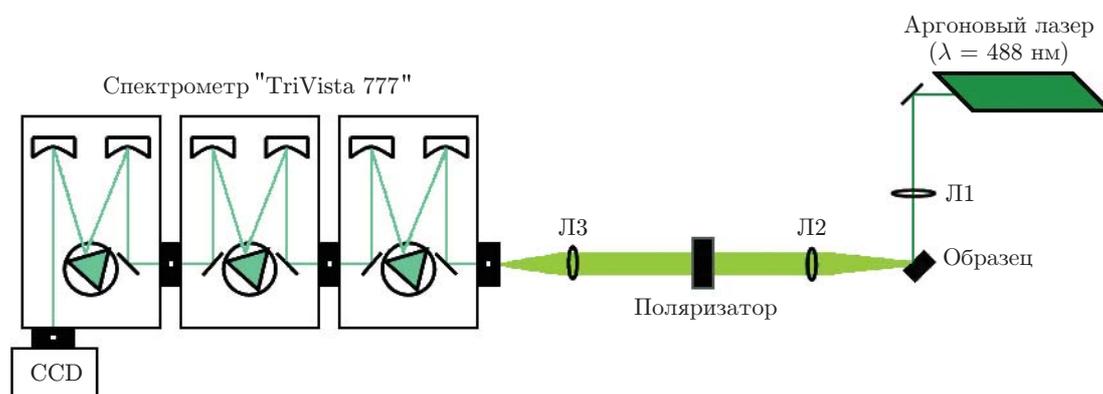


Рис. 3

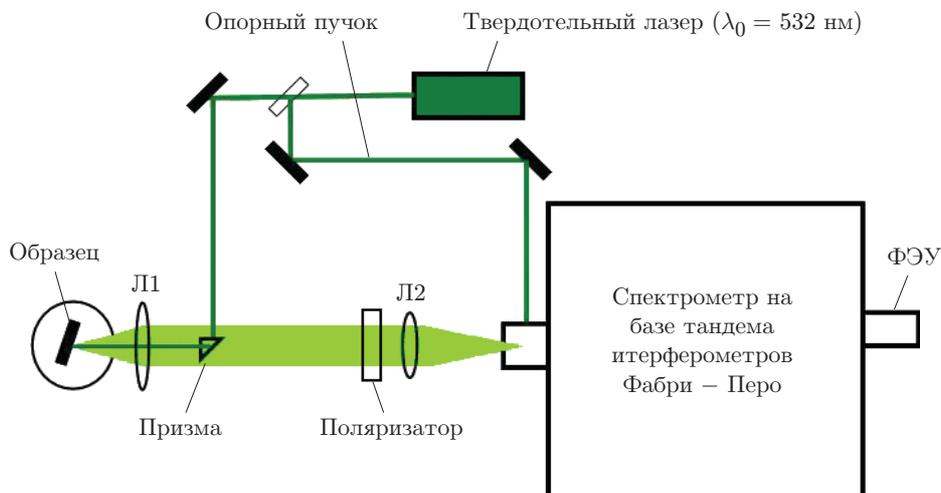


Рис. 4

Physics”) с $\lambda_0 = 532$ нм. Мощность пучка перед образцом составляла 150 мВт. Лазерный пучок фокусировался на образец с помощью линзы Л1, которая также формировала параллельный пучок из рассеянного на образце света. Этот пучок фокусировался с помощью линзы Л2 на входное отверстие спектрометра ТИФП. Детектором служил фотоэлектронный умножитель. Для поддержания стабильности сканирования тандема интерферометров Фабри — Перо в спектрометр направлялся опорный лазерный пучок [7].

Результаты. На рис. 5 представлены низкочастотные спектры КРС образцов 1 и 2 (см. рис. 2). По оси абсцисс отложен сдвиг частоты, по оси ординат — интенсивность рассеянного света. В спектрах наблюдается линия (пик) с максимумом в области $4\text{--}4,5$ см^{-1} , соответствующая собственным колебательным модам нанокластеров серебра. Это соответствие было проверено экспериментально: сплошная тонкая серебряная плёнка (толщина 400 нм), напылённая на кварцевую подложку, не даёт спектральной линии, наблюдаемой в спектрах кластеров (см. рис. 5). В работе [3] показано, что сферическая мода является поляризованной, т. е. поляризации возбуждающего излучения и рассеянного на этой моде света совпадают, а квадрупольная мода — деполаризованной, т. е. у рассеянного на ней света нет выделенной поляризации. Экспериментально установлено, что наблюдаемая

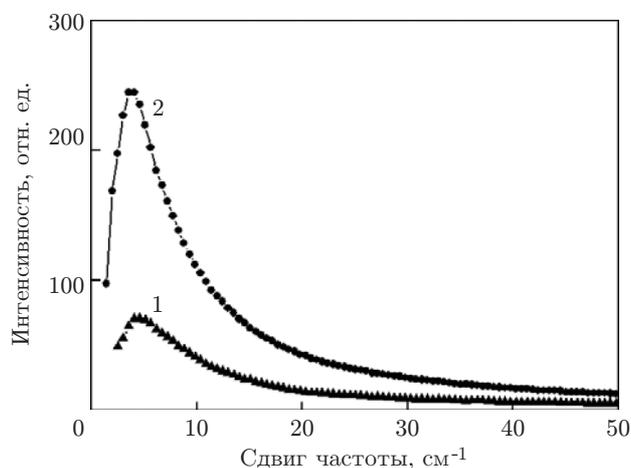


Рис. 5

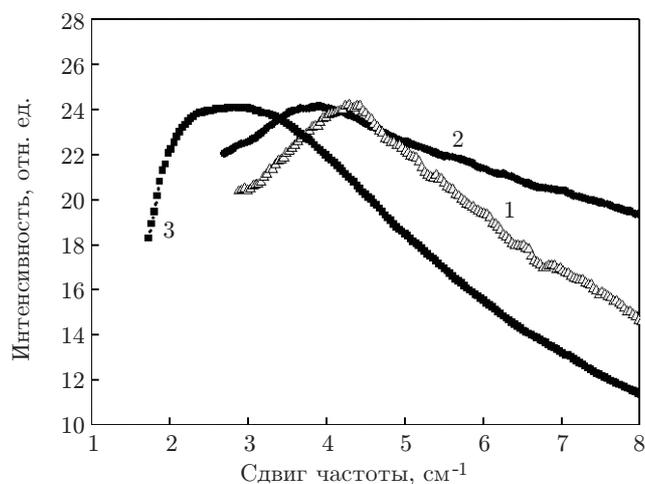


Рис. 6

нами мода деполаризована, т. е. является квадрупольной. Следовательно, зависимость её частоты от диаметра частицы задаётся формулой (2).

Спектры КРС для всех трёх образцов, измеренные с помощью ТИФП, представлены на рис. 6. Так же как и в случае измерения на решёточном спектрометре, в каждом спектре наблюдается линия, соответствующая собственным колебательным модам наночастиц серебра. Позиция максимума этой полосы различается для разных образцов. С увеличением среднего размера напылённых нанокластеров серебра позиция максимума смещается в сторону более низких частот. Оценка по формуле (2) даёт средние значения диаметра наночастиц 12, 14 и 16 нм для образцов 1–3 соответственно. Эти значения согласуются по порядку величины со значениями, полученными с помощью сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка видно, что колебательные моды достаточно широкие и имеют асимметричную форму. Это объясняется тем, что в зависимости от размера частицы вносят спектральный вклад на разных частотах, т. е. образец, обладающий дисперсией по размерам кластеров, даёт уширенную линию в спектре КРС. Для оценки спектрального вклада от кластеров проведён анализ распределения кластеров по размерам. В предположении, что кластеры имеют сферическую форму, их диаметр оценивался по изображениям, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 1). Для сравнения на рис. 7 представлены гистограммы распределения частиц по размерам и спектры КРС. Гистограммы строились в зависимости от колебательной частоты квадрупольной моды, соответствующей частице данного размера. Собственные колебательные частоты вычислялись по формуле (2). Для образцов 1 и 2 (рис. 7, *a, b*) приведены спектры, измеренные на спектрометрах "TriVista 777" (кривая 1) и ТИФП (кривая 2). Для образца 3 (рис. 7, *c*) показан только спектр, полученный с помощью спектрометра ТИФП, так как на спектрометре "TriVista 777" не удалось полностью определить максимум линии, соответствующей колебательной моде наночастиц, из-за его близкого расположения к линии возбуждающего излучения.

Сначала сравним спектры, измеренные на разных экспериментальных установках. Из рис. 7, *a, b* видно, что наблюдается сдвиг максимума в более высокочастотную область в спектрах, полученных с помощью спектрометра "TriVista 777". Причиной этого различия в позициях максимума могут быть резонансные эффекты, поскольку для возбуждения КРС использовались лазеры с разной длиной волны (488 нм при измерении на спектрометре "TriVista 777" и 532 нм на ТИФП). Это предположение подтверждается результатами работы [6], в которой экспериментально показано на примере серебряных наночастиц,

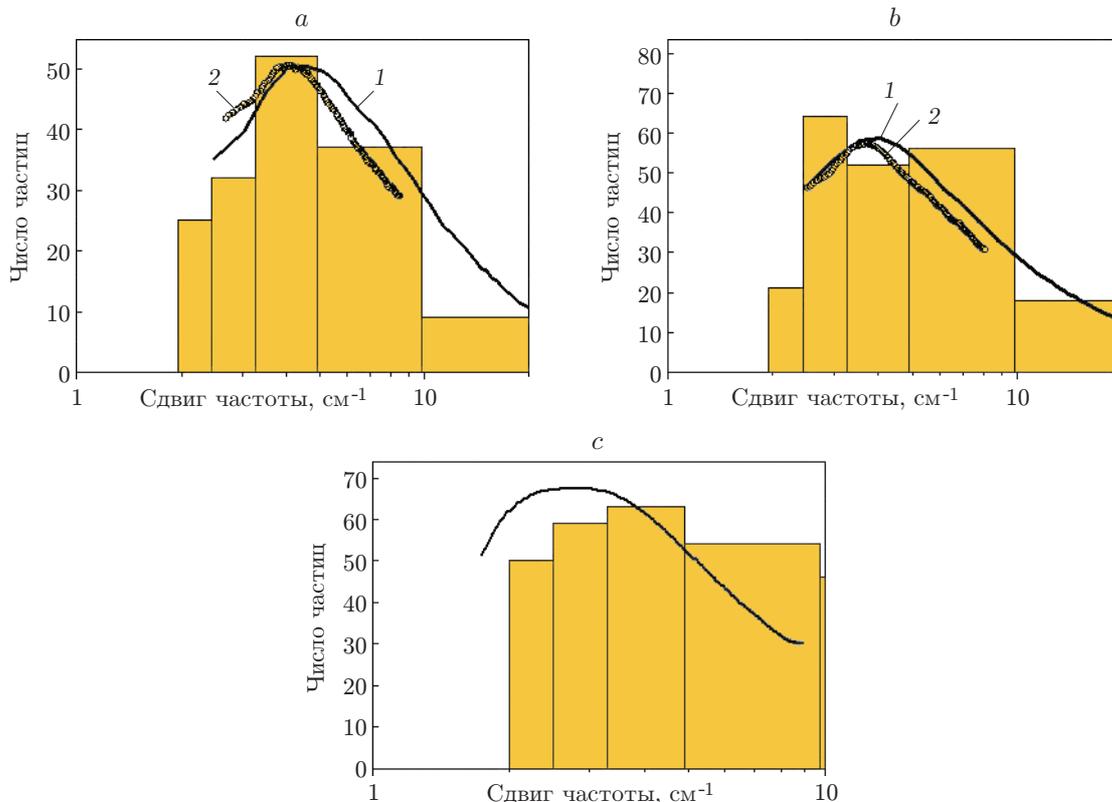


Рис. 7

синтезированных в матрице из аморфного Al_2O_3 , что позиция максимума колебательной моды сдвигается в сторону меньших частот при увеличении длины волны возбуждения (удалении от плазмонного резонанса).

Теперь сравним формы спектров с гистограммами распределения по размерам частиц. Лучше всего спектральная форма совпадает с гистограммой образца 1. Спектральная форма образца 3 заметно расходится с гистограммой для низких частот, т. е. для более крупных частиц. Это объясняется зачастую отличием формы крупных частиц, как видно из рис. 1, от сферической, что усложняет задачу учёта их спектрального вклада, так как набор собственных колебательных мод у таких частиц носит более сложный характер, чем у сферических. Следовательно, можно заключить, что метод низкочастотного КРС является перспективным для характеристики наночастиц, форма которых близка к сферической. Характеризация наночастиц более сложной формы с помощью низкочастотного КРС требует дальнейшего развития теоретического аппарата.

Заключение. В предлагаемой работе исследованы наночастицы серебра, напылённые на подложку из кристаллического кварца, методом низкочастотного КРС с использованием многоканального решётчатого спектрометра и спектрометра на базе тандема интерферометров Фабри — Перо. Проведена оценка вклада серебряных наночастиц в зависимости от их размера в спектры КРС. Достоверность полученных результатов подтверждена данными электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Moscovits M.** Surface-enhanced spectroscopy // *Rev. Mod. Phys.* 1985. **57**, Is. 3. P. 783–826.

-
2. **Lamb H.** On the vibrations of an elastic sphere // Proc. London Math. Soc. 1881. **s1-13**, Is. 1. P. 189–212.
 3. **Duval E.** Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules // Phys. Rev. B. 1992. **46**, Is. 9. P. 5795–5797.
 4. **Duval E., Boukenter A., Shampagnon B.** Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass: Observation by very-low-frequency Raman scattering // Phys. Rev. Lett. 1986. **56**, Is. 19. P. 2052–2055.
 5. **Stephanidis B., Adichtchev S., Etienne S. et al.** Vibrations of nanoparticles: From nanospheres to fcc cuboctahedra // Phys. Rev. B. 2007. **76**, Is. 12. 121404.
 6. **Bachelier G., Marguertat J., Mlayah A. et al.** Size dispersion effect on the low-frequency Raman scattering of quasispherical silver nanoparticles: Experiment and theory // Phys. Rev. B. 2007. **76**, Is. 23. 235419.
 7. **Sandercock J. R.** Trends in Brillouin Scattering: Studies of Opaque Materials, Supported Films, and Central Modes. Berlin: Springer-Verlag, 1982. Ch. 6. P. 173–206.

Поступила в редакцию 14 февраля 2013 г.
