НАУКОВА РОБОТА

для проведення ІІ туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт в галузі «Фізика та астрономія»

за напрямом «Фізика напівпровідників і діелектриків»

на тему:

ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС В НАНОЧАСТИНКАХ Au

Шифр **«GPY-JMT»**

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ 3

ВСТУП 4

1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 6
1.1. Поняття плазмону та плазменної частоти 6
1.2. Види плазмонів 7
1.3. Локалізований плазмонний резонанс 8
1.4. Фактори, що впливають на плазмонний резонанс 10
1.4.1. Діелектрична проникність середовища 10
1.4.2. Електричний заряд 11
1.4.3. Частотна залежність діелектричної проникності 11

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 14
2.1. Матеріали, що досліджуються 14
2.2. Експериментальна установка та методи дослідження 15

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 18
3.1. Отримання спектрів пропускання зразків. Середні розміри наночастинок 18
3.2. Вплив електричного струму на плазмонний резонанс 22
3.3. Вплив діелектричної проникності на плазмонний резонанс 24
3.4. Вплив електричного струму на плазмонний резонанс наночастинок золота, поміщених в діелектрик 26

ВИСНОВКИ 29

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 30

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Скорочення:

ІТО – оксид індію-олова ;

Латинські символи:

c – швидкість світла;

D – електрична індукція;

E – енергія;

$E(t)$ – напруженість електричного поля;

e – заряд електрона;

f – об'ємна частка наночастинок в зразку;

$\hbar$ – зведена стала планка;

m_e – маса електрона;

n – густина електронів в металі;

P – поляризація;

Q_{SPR} – плазмонний фактор якості;

q – електронний заряд ;

T – температура;

v_F – швидкість Фермі;

Грецькі символи:

γ_i – константа затухання електронів;

ε_i – діелектрична проникність;

λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання;

τ – час релаксації електронів;

φ – електричний потенціал;

ω_i – частота електромагнітного випромінювання;

ω_p – плазмова частота металу.

ВСТУП

Рік від року стрімко розвиваються технології, які роблять наше життя зручнішим. Електронні прилади поступово зменшуються, завдяки чому користування ними стає комфортнішим. В той же час, зменшення розмірів викликає нові технологічні проблеми, які потребують нагального вирішення. Такі важливі технологічні сфери, як оптична літографія, оптичне зберігання даних та виробництво наноелектроніки наближаються до основних фізичних обмежень. За допомогою унікальних властивостей поверхневих плазмонів можна подолати декілька сучасних технологічних проблем. Завдяки багатьом останнім дослідженням зараз розроблено широкий спектр оптичних елементів та прийомів на основі плазмонів, включаючи різноманітні пасивні хвилеводи, активні комутатори, біосенсори, літографічні маски тощо. Ці розробки призвели до необхідності вводити поняття плазмоніки, науки про оптику та нанофотоніки на металевих наночастинках. Першим вченим, який пов’язав оптичні властивості наночастинок золота з їх малим розміром, був Майкл Фарадей, який у 1852 р. прочитав лекцію під назвою «Експериментальні відносини золота (та інших металів) до світла» («Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light») в Королівському інституті в Лондоні. У своїх доповідях Фарадей описав колоїдні розчини золота як «прекрасну рубінову рідину», а ефект відніс до «простої зміни розміру частинок». Пізніше дослідження Фарадея надихнули Густава Мі на початку 1900-х років написати теоретичну роботу про наночастинки золота, яка є валідною і сьогодні.

З тих часів дослідження плазмонів перейшли з теоретичної в більш практичну площину. Розвиток плазмоніки як науки чітко відображений в науковій літературі. З 1990 р. щорічна кількість робіт про плазмони подвоюється кожні п’ять років. Це швидке зростання стимулюється розвитком та комерціалізацією потужних застосунків для моделювання електромагнітних полів і хвиль, методів створення наноматеріалів та методів фізичного аналізу,

надаючи дослідникам та інженерам необхідні інструменти для проектування, виготовлення та аналіз оптичних властивостей металевих наноструктур.

Плазмони на наночастинках золота є одними з найбільш популярних для дослідження завдяки тому, що вони реагують на електромагнітні випромінювання в діапазоні видимого світла. Завдяки цьому експерименти не вимагають якихось спеціальних умов, і можуть бути проведені в звичайній оптичній лабораторії. Тим не менш, дослідження плазмонів на золотих частинках є важливими для розуміння плазмонного резонансу та методів впливу на нього. Зміна діелектричної проникності середовища є одним із інструментів контролю плазмонного резонансу, що може використовуватися в різноманітних плазмонних системах. В той же час, завдяки реакції резонансу на найменші зміни діелектричної проникності, він широко використовується для створення сенсорів, зокрема біологічних.

1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Поняття плазмону та плазменної частоти

Електронний газ – модель, що описує рух електронів у металі. Електронний газ здійснює колективні коливання, квант яких називається плазмоном. За аналогією до світла, яке є оптичним коливанням і складається з фотонів, коливання плазми складаються з плазмонів. Хвиля коливання називається плазмонним поляритроном [14]. Систему, що складається з електронного газу та позитивних йонів, закріплених у вузлах металічної гратки, називають плазмою [1]. Загалом, плазма – це сукупність відносно рухомих заряджених частинок, що взаємодіють один з одним за законом Кулона. Частота коливань плазми, або плазмова частота, залежить від концентрації вільних електронів, і для об'ємного шматка металу знаходиться за наступною формулою [2].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \tag{1.1}$$

де n – концентрація вільних електронів, e – заряд електрона, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, m_e – маса електрона.

З (1.1) можна визначити енергію плазмона [1].

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \tag{1.2}$$

Плазмонна частота визначає оптичні характеристики металу, наприклад, в ідеалі відбивна здатність поверхні металу наближається до одиниці для діапазону частот $\omega < \omega_p$, і падає до досить малих значень для $\omega > \omega_p$. Плазменна частота для золота становить: $\omega_{p[Au]} = 1.37 \cdot 10^{16}\ \text{с}^{-1}$.

1.2. Види плазмонів

Плазмони бувають: об'ємні, поверхневі, та локалізовані [3]. Об'ємні виникають всередині металу. Частота коливань об'ємних плазмонів вважається рівною частоті ω_p коливання плазми (1.1). Об'ємні плазмони впливають на оптичні властивості металів. Електромагнітні хвилі, частота яких менша за частоту плазмонів, екрануються електронами металу, а хвилі, частота яких більша, проходять всередину, бо електрони не встигають зреагувати на збурення. В більшості металів плазмонна частота лежить в ультрафіолетовій області спектру, тому від них відбивається видиме світло, створюючи характерний металічний блиск [4].

Поверхневі плазмони виникають на нескінченній плоскій межі розподілу металу та діелектрика завдяки накопиченню на ній поверхневого заряду (рис. 1.1). В якості діелектрика може виступати повітря. Поверхневі плазмони безпосередньо пов'язані з процесами, що впливають на виникнення об'ємних плазмонів [3].

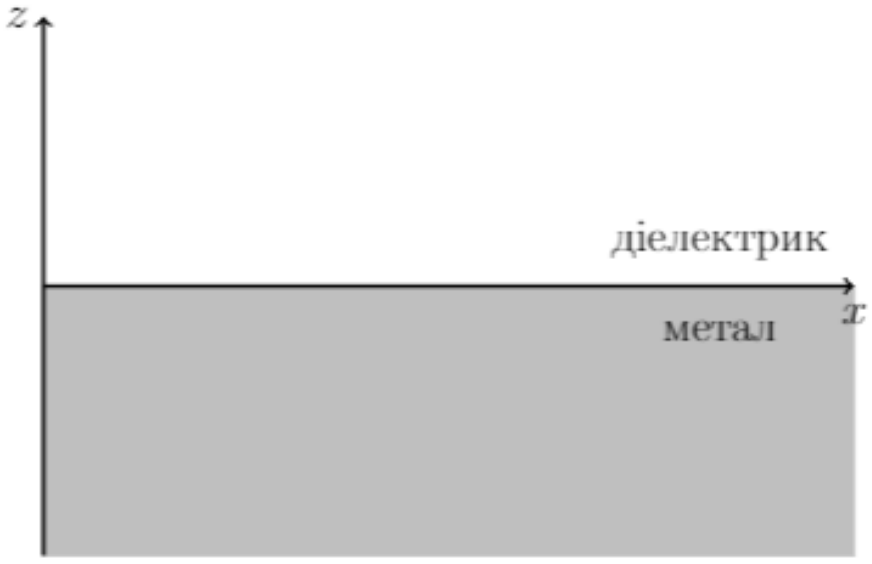

Рисунок 1.5 – Межа розподілу середовищ: металу і діелектрика [2]

Локалізовані плазмони виникають в ізольованих наночастинках металу. Необхідною умовою є те, що розмір цих наночастинок значно менший за довжину електромагнітних хвиль, що викликають коливання. Резонансна плазмонна частота залежить від розміру, форми та матеріалу наночастинок, а також навколишнього матеріалу, в якому вони розміщені [12]. Для визначення частоти локалізованого плазмону слід розглянути металеву частинку, поміщену в електричне однорідне поле [3].

1.3. Локалізований плазмонний резонанс

Розглянемо металеву наночастинку. Якщо зовнішня електромагнітна хвиля має частоту, яка співпадає з частотою коливань локалізованих плазмонів даної частинки, то виникає явище локалізованого плазмонного резонансу, яке приводить до різкого збільшення поля на поверхні частинки та її перерізу поглинання [11]. Для благородних металів резонанс виникає у видимій частині спектру і залежить від розмірів даної частинки, а також від її форми. Таким чином, змінюючи геометричні параметри частинки, можна настроювати її плазмонний резонанс для використання в різних системах [5].

Оскільки поверхневий плазмонний резонанс залежить від розміру та концентрації частинок, ці показники можливо знайти, вимірюючи характеристики резонансу. Почнемо з запису формули для коефіцієнту поглинання $\alpha(\omega)$ для ансамблю наночастинок [6]:

$$\alpha(\omega) = \frac{9f\omega\varepsilon^{3/2}}{c}\frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega)+2\varepsilon)^2+\varepsilon_2(\omega)^2}, \tag{1.3}$$

де f – об'ємна частка наночастинок в зразку, ω – частота падаючого електромагнітного випромінювання, ε – діелектрична проникність навколишнього середовища, c – швидкість світла, $\varepsilon_1(\omega)$ та $\varepsilon_1(\omega)$ – дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності металу (вважаємо, що

наночастинки достатньо великі, що впливом їх розміру на діелектричну проникність можна знехтувати). Плазмонний резонанс виникає за частот, для яких виконується:

$$\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon = 0. \tag{1.4}$$

Дана умова ще називається умовою Фройліха. Частота плазмонного резонансу залежить від діелектричної провідності навколишнього середовища, а також від форми, розмірів та складу наночастинки.

Інтенсивність поверхневого плазмонного резонансу можна кількісно визначити за допомогою плазмонного фактора якості Q_{SPR} [7]. Кожна конкретна геометрія наночастинки має різний вираз для коефіцієнта якості, але в межах низьких втрат і в квазістатичному режимі (тобто коли наночастинка набагато менша за довжину хвилі світла, що означає майже однорідний розподіл електричного поля по всій частинці), фактор якості можна записати так:

$$Q_{SPR}(\omega) = -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)}. \tag{1.5}$$

Відповідно до рівняння (1.5), для заданої частоти плазмонного резонансу коефіцієнт якості визначається лише комплексною діелектричною функцією матеріалу, незалежною від форми наночастинки або діелектричного середовища.

Повертаючись до визначення характеристик наночастинок, середній діаметр визначається за формулою [6]:

$$d = \frac{2v_F}{\omega_{sp}\delta_{1/2}}, \tag{1.6}$$

де v_F – швидкість Фермі. Вона залежить від структури металу в атомному масштабі. Для золота $v_F = 1.4 \times 10^6$ км/с. $\omega_{sp}\delta_{1/2}$ – спектральна ширина резонансу, яка визначається безпосередньо з графіку спектру поглинання.

Саме значення спектральної ширини резонансу $\omega_{sp}\delta_{1/2}$ допомагає дати відносну оцінку дисперсії частинок зразка: чим більша ширина резонансу, тим більша дисперсія частинок, і навпаки.

Визначивши за допомогою формули (1.3) коефіцієнт поглинання для резонансної частоти $\alpha(\omega_{sp})$, можна обчислити концентрацію наночастинок в зразку за наступною формулою [6]:

$$N = \frac{4}{\pi\,\varepsilon^{\frac{3}{2}}}\frac{\omega_p^2}{\omega_{sp}^4}\frac{cv_F}{d^4}K(\omega_{sp}). \tag{1.7}$$

В даній формулі присутня плазмонна частота для даного матеріалу ω_p, яка визначається за формулою (1.1), а також частота плазмонного резонансу ω_{sp}, яка отримується експериментально.

1.4. Фактори, що впливають на плазмонний резонанс

1.4.1. Діелектрична проникність середовища

Згідно рівнянню (1.4), зміна діелектричної проникності середовища впливає на діелектричну проникність наночастинки. Частота плазмонного резонансу зміщується в червону область спектру при збільшенні діелектричної проникності середовища, та у синю область спектру при зменшенні діелектричної проникності середовища. В той же час, збільшення діелектричної проникності навколишнього середовища призводить до збільшення поглинання, тобто, збільшення плазмонного резонансу. Зважаючи на велике відношення поверхні до об'єму для металевих сферичних наночастинок, поверхневий плазмонний резонанс дуже чутливий до діелектричних властивостей середовища.

Якщо в середовищі присутнє поглинання, наприклад, якщо до золота додали графен, то крім описаного вище спектрального зсуву буде присутній ефект екранування за рахунок поглинання світла, що пов'язано з уявною частиною діелектричної проникності $\varepsilon_2(\omega)$ [7]. Залежно від геометрії поглинаючих матеріалів (розміру, товщини, форми тощо) та відстані між частинами металу і домішки, вплив на поверхневий плазмонний резонанс може варіюватися від посилення резонансу до повного гасіння.

1.4.2. Електричний заряд

Також на поверхневий плазмонний резонанс впливає також зміна електричного поля, в яке поміщена частинка. При додаванні електричної напруги в системі, змінюється щільність заряду металевої наночастинки, внаслідок чого спектр плазмонного резонансу зміщується. Якщо до системи прикладено негативний потенціал, резонанс зміщується в синю область спектру, і навпаки – якщо потенціал позитивний, відбувається червоне зміщення [7]. Це відбувається внаслідок збільшення та зменшення електронної густини біля поверхні частинок відповідно. При цьому інтенсивність поверхневого плазмонного резонансу зменшується зі збільшенням густини вільних електронів.

1.4.3. Частотна залежність діелектричної проникності

При поміщенні діелектрика в електричне поле з певною частотою, він поляризується. Залежно від діючого механізму поляризації, на її встановлення витрачається певний час. До того ж, в змінному електричному полі той чи інший вид поляризації буде вносити свій вклад в загальну поляризацію тільки при виконанні наступної умови: характерний час встановлення поляризації має бути набагато меншим за період коливань поляризуючого поля.

Формула Дебая, що описує частотну залежність діелектричної проникності при релаксації [8]:

$$\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_{opt} + \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_{opt}}{1 + \mathrm{i}\omega\tau}. \quad (1.8)$$

Запишемо дійсну та уявну частини діелектричної проникності:

$$\varepsilon'_d(\omega) = \varepsilon_{opt} + \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_{opt}}{1 - (\omega\tau)^2}. \quad (1.9)$$

$$\varepsilon''_d(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_{st} - \varepsilon_{opt})}{1 - (\omega\tau)^2}. \quad (1.10)$$

На рис. 1.2 зображено частотну залежність реальної частини діелектричної проникності гіпотетичного діелектрика.

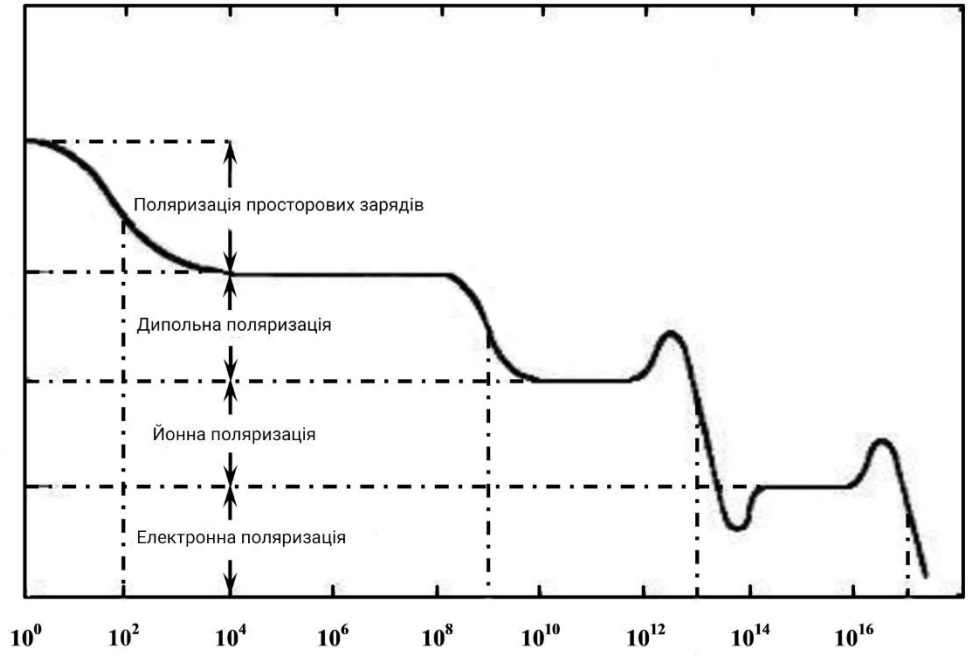

Рисунок 1.2 – Кількісна характеристика частотної залежності діелектричної проникності діелектрика [8]

При розгляді залежності величини ε'_d від частоти необхідно взяти до уваги основні види поляризації, які виникають в тому чи іншому матеріалі, і час їх

встановлення. Якщо період коливань електричного поля великий у порівнянні з часом релаксації, то поляризація встигає слідувати за полем і поведінка діелектрика в змінному електричному полі не буде істотно відрізнятися від його поведінки в постійному полі, а діелектрична проникність практично не буде залежати від частоти. В області низьких частот діелектрична проникність полярних діелектриків залишається постійною до тих пір, поки час релаксації дипольних молекул залишається менше напівперіоду електричного поля, так як за цей час диполі встигають повністю зорієнтуватися в напрямку поля. Якщо період коливань пропорційний до часу релаксації, діелектрична проникність починає знижуватися, наближаючись до значень проникності для неполярних діелектриків. Такий характер дисперсії отримав назву релаксаційної дисперсії.

У міру зростання частоти з'являється уявна (реактивна) складова, обумовлена процесами релаксації (йонної і дипольної) при низьких частотах і резонансу (атомного та електронного) – при високих. Уявна складова комплексної діелектричної проникності досягає свого максимуму $\varepsilon_d'' = \frac{\varepsilon_{st}-\varepsilon_{opt}}{2}$ при частоті релаксації.

На високих частотах внесок пружних видів поляризації практично залишається постійним до частот інфрачервоного діапазону, поки частота зовнішнього поля не стане рівній власній частоті коливань йонів (диполів). Резонанс йонів спочатку призводить до різкого зростання їх коливань в полі пружних сил і, отже, до зростання поляризованості та діелектричної проникності, а потім до їх зменшення, внаслідок коливання йонів в протифазі до зовнішнього поля. Такий характер дисперсії отримав назву резонансної дисперсії.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали, що досліджуються

В роботі досліджуються скельця з напиленими наночастинками Au, зображені на рис. 2.1.

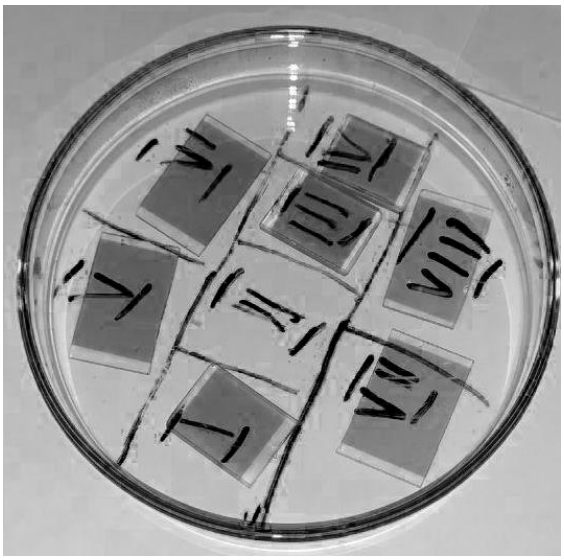

Рис. 2.1 – Скельця з наночастинками Au, які досліджуються в роботі

Для роботи вибрано саме золоті наночастинки, оскільки плазмонний резонанс в них легко викликається електромагнітним випромінюванням видимої частини спектру, що полегшує їх дослідження в лабораторних умовах.

Зразки були отримані шляхом вакуумного резистентного напилення за допомогою вакуумного універсального поста ВУП-5. Всередині приладу утворюється вакуум порядку 10^{-3} Па. Між електродами закріплюється метал, в нашому випадку золотий дріт. Шляхом подачі великого електричного імпульсу, викликається розжарення дроту, внаслідок чого він починає плавитись, і метал розпилюється у всі сторони, потрапляючи на закріплені скляні заготовки. На виході отримуємо скло з напиленими нанокластерами. Після цього зразки поміщаються в піч, яка розігріває їх до температури приблизно 600^{o} С, внаслідок чого вони розм’якшуються та стягуються в частинки сферичної форми.

Для того, щоб переконатися, що отримані зразки містять окремі наночастинки сферичної форми, було використано метод атомно-силової мікроскопії (AFM – atomic force microscopy). Проте, той факт, що золото знаходиться саме у вигляді окремих наночастинок, а не плівки, підтверджується також прозорістю покриття. Якби частинки покривали скло суцільним шаром, він би був оптично непрозорим.

Зразки з номером від першого до четвертого мають покриття з оксиду індію-олова (ITO). ITO – це прозорий провідний оксид, який має сильні електрооптичні ефекти [9] та низькі втрати в інфрачервоному діапазоні [13]. Він використовується для створення прозорих для діапазону видимого світла електродів. Оксид індію-олова зазвичай зустрічається у вигляді насиченої киснем композиції з відсотковим відношенням по масі 74 % індія, 18 % кисню та 8 % олова. Насичені киснем композиції настільки типові, що ненасичені композиції називають ITO-дефіцитним киснем. Він прозорий і безбарвний в тонких шарах, а в об'ємній формі – від жовтуватого до сірого. В інфрачервоній області спектру він виступає як дзеркало, схоже на метал. Оксид індія-олова є одним з найбільш широко використовуваних прозорих провідних оксидів через його електропровідність та оптичну прозорість, а також легкість, з якою він може бути нанесений у вигляді тонкої плівки. Як і у всіх прозорих провідних плівках, слід проводити компроміс між провідністю і прозорістю, оскільки збільшення товщини та збільшення концентрації носіїв заряду збільшує провідність матеріалу, але зменшує його прозорість. Тонкі плівки оксиду олову індію найчастіше осідають на поверхнях шляхом фізичного осадження пари. Скло з покриттям ITO має зеленуватий відблиск.

Зразки від п’ятого до восьмого напилені на лабораторне скло.

2.2. Експериментальна установка та методи дослідження

На рис. 2.2 показана принципова схема експериментальної установки, яка являється дещо модифікованою типовою однопроменевою схемою

спектроскопічної установки для вимірювання спектра пропускання деякого зразка [10].

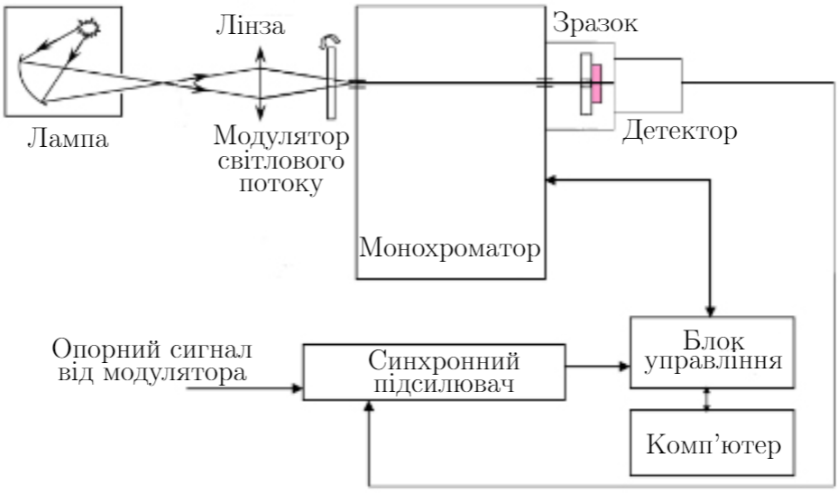

Рисунок 2.2 – Схема вимірювання спектру пропускання [10]

Як і в переважній більшості випадків, для реєстрації сигналу детектора випромінювання використовується метод синхронного детектування.

Світло від лампи ОП-ЗЗ-03 збирається лінзою і модулюється обертовим з постійною кутовою швидкістю диском з прорізами. Швидкість обертання диска визначається спеціальною електронною схемою, з'єднаною з оптопарою, встановленою на модуляторі. Частота модуляції підбирається оптимальною, виходячи зі сталої часу детектора випромінювання, що використовується в даному випадку. Для нашої установки частота модуляції становить 65 Гц. Після цього промінь потрапляє на вхідну щілину монохроматора. Встановлена ширина щілини – 1.8 мм.

Якщо поставити модулятор поблизу вхідної щілини монохроматора, то модулюватися буде як випромінювання лампи, так і фонове випромінювання інших сторонніх джерел. Якщо останнє також потрапляє в монохроматор, то детектор випромінювання буде реєструвати як необхідне, так і фонове модульоване випромінювання, і при подальшому синхронному детектуванні фонова складова буде ефективно передаватися в кінцевий посилений сигнал. Крім того, при використанні в схемі широкосмугового джерела випромінювання,

як правило, на шляху світла встановлюється так званий відсікаючий світлофільтр, який не пропускає світло, довжина хвилі якого менша за певне значення, і пропускає світло з великими довжинами хвиль. Але оскільки експерименти в даній роботі проводились за повної темряви в спеціально обладнаній оптичній лабораторії, випромінювання від сторонніх джерел вважається відсутнім.

В установці використовується монохроматор МДР-23. Даний монохроматор призначений для виділення монохроматичного випромінювання в широкому спектральному діапазоні: від 200 до 2000 нм. В роботі використовується діапазон від 300 до 800 нм. Встановлена ширина вихідної щілини монохроматора становила 1.9 мм. Після вихідної щілини пучок світла потрапляє на дослідний зразок. Далі – на щілину синхронного підсилювача, який, власне, підсилює інтенсивність сигналу для зручності подальшого опрацювання.

Інформація від підсилювача про інтенсивність сигналу та від монохроматора про довжину хвилі електромагнітного випромінювання потрапляє на блок управління, а далі – на комп'ютер, де фіксується в текстовому документі за допомогою спеціальної програми.

В порівнянні з типовою схемою установки для вимірювання спектру пропускання, в даній установці експериментальний зразок знаходиться після монохроматора в закритій непрозорій коробці. Це мінімізує вплив випромінювання навколишніх джерел, що покращує результат.

За допомогою описаної установки отримуються графіки пропускання зразків, поміщених в неї. Вимірявши спектр пропускання зразка з напиленим золотом та графік пропускання скельця, аналогічного до того, що міститься в зразку, ми можемо поділити їх та отримати графік поглинання золотих наночастинок (або пропускання, залежно від того, який графік на який ділити). Графік поглинання наночастинок має пікову форму, що зумовлюється поверхневим плазмонним резонансом. Спектральна ширина резонансу вказує на дисперсію частинок в зразку: чим більша дисперсія, тим ширше пік.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Отримання спектрів пропускання зразків. Середні розміри наночастинок

За допомогою установки, описаної в попередньому розділі, було отримано спектри пропускання восьми зразків, а також скла, аналогічного до того, яке використовується у зразках. Отримані спектри зображено на рис. 3.1 та рис. 3.2. Дані спектри в такому вигляді не дають інформації про плазмонний резонанс, оскільки містять вклад від джерела випромінювання, а також від скла, на якому розміщені наночастинки.

Для отримання спектрів поглинання саме золотих наночастинок, потрібно поділити спектри пропускання відповідного скла на спектр пропускання кожного зі зразків.

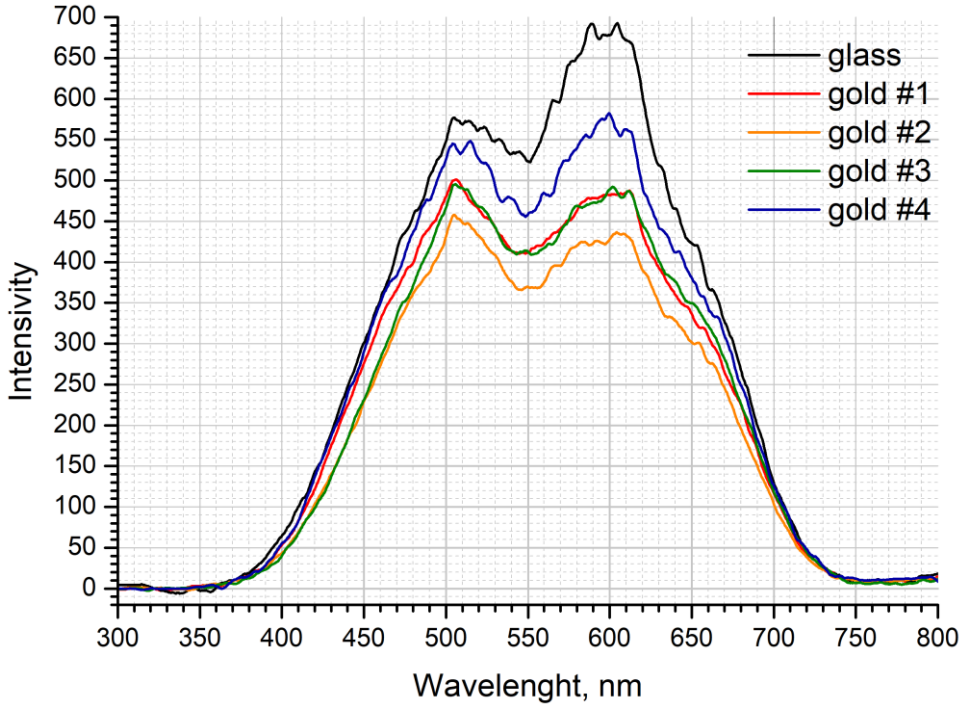

Рисунок 3.1 – Спектри пропускання зразків від 1 до 4 та скла з покриттям ITO

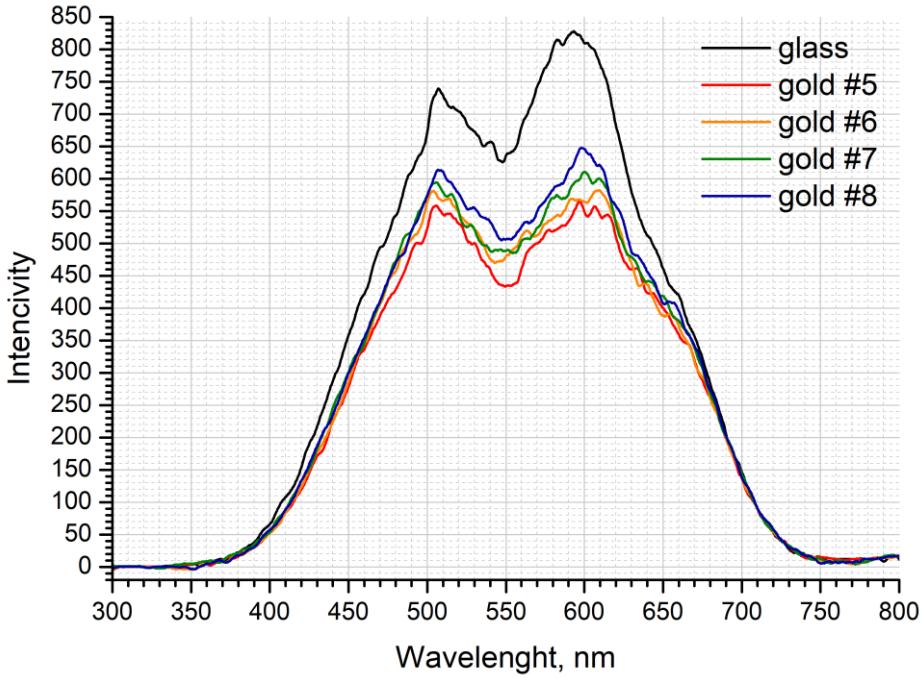

Рисунок 3.2 – Спектри пропускання зразків від 5 до 8 та скла

Спектри поглинання золотих наночастинок зображені на рис. 3.3 та рис. 3.4. По вертикальній осі розташована інтенсивність у відносних одиницях.

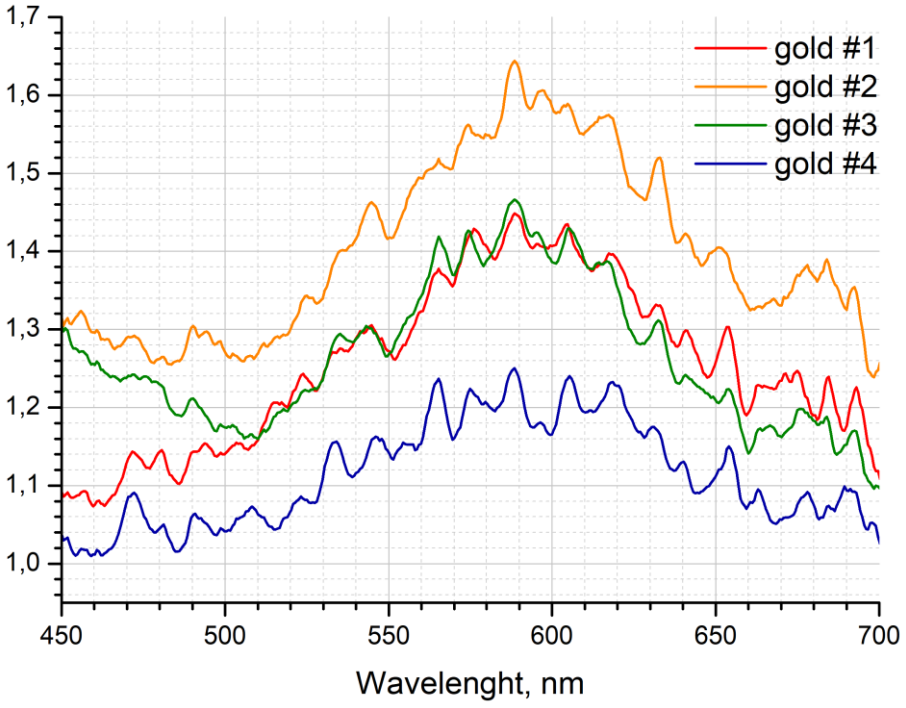

Рисунок 3.3 – Спектри поглинання наночастинок у зразках від 1 до 4

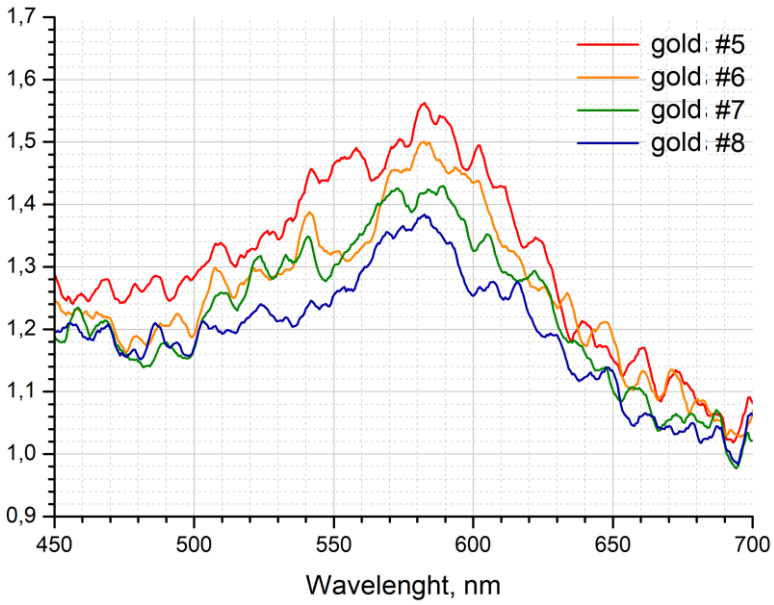

Рисунок 3.4 – Спектри поглинання наночастинок у зразках від 5 до 8

Одразу варто зауважити, що спектри пропускання наночастинок перших чотирьох зразків мають більшу спектральну ширину, ніж спектри наночастинок зразків від 5 до 8. Також в першому випадку піки графіків знаходяться на довжині хвиль $\lambda_{max} \approx 590$ нм, а в другому випадку – на довжині хвиль $\lambda_{max} \approx 580$ нм. Можна зробити висновок, що таку розбіжність спричинила наявність оксиду індія-олова на скельцях в перших чотирьох зразках. Як було зазначено в розділі 1, показник заломлення середовища, в яке поміщені наночастинки, впливає на плазмонний резонанс: при збільшенні показника, резонансний пік зміщується в червону область спектру. Показник заломлення плівок ITO становить $1.97 - 2.06$, а скла – $1.5 - 1.93$. І хоча в даному випадку наночастинки не занурені в ITO, а просто контактують з ним, цей вплив всеодно фіксується.

Спектральна ширина на графіку вказує на дисперсію розмірів частинок даного зразка, з чого можна зробити висновок, що найбільш однорідними є частинки зразка номер 8, а найменш однорідними – зразка під номером 1. Даний аналіз є відносним, в той же час, є підстави припускати, що на розширення спектру у випадку перших чотирьох зразків могла вплинути наявність ITO. Втім, якщо це справді так, то даний вплив не є значним.

Тим не менш, було обраховано середні діаметри наночастинок для кожного зі зразків за формулою (1.6). Результати представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Середні діаметри наночастинок залежно від зразка

№	1	2	3	4
d, нм	36.6	37.7	34.7	35.9
№	5	6	7	8
d, нм	44.0	44.0	30.9	58.5

Отже, середній розмір наночастинок знаходиться в діапазоні від 30.9 нм до 58.5 нм.

Для покращення результатів вимірювань, в експериментальній установці було замінено лампу. Це призвело до зменшення шумів. Знову було виміряно спектри пропускання зразків від 1 до 4 та скла з ITO, аналогічного до того, яке використовується в зразках. Далі було отримано спектри поглинання наночастинок даних зразків. Результати показані на рис. 3.5.

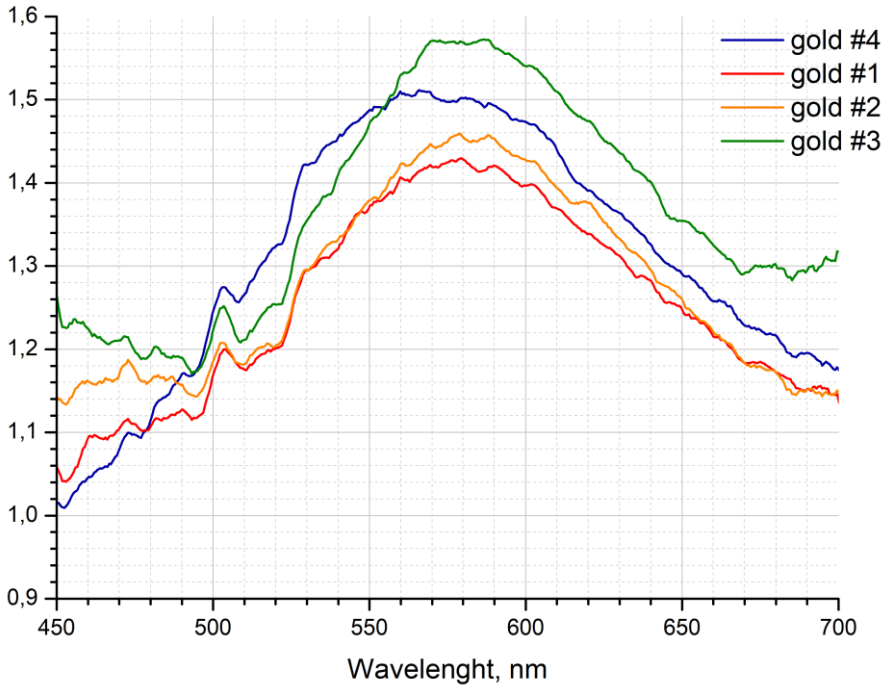

Рисунок 3.5 – Спектри пропускання зразків від 1 до 4

Графіки дещо змінилися в порівнянні з рис. 3.3. Зменшення шумів призвело до того, що на довжині хвилі $\lambda \approx 505$ нм стає видним додатковий маленький пік, очевидно зумовлений вкладом менших за розміром наночастинок, які також містяться у зразках. Чим менша довжина хвиль, на яких виникає плазмонний резонанс, тим меншими є частинки, присутні у зразку.

За допомогою даних спектрів було ще раз пораховано середній розмір наночастинок зразків. Результати занесені до таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Середні діаметри наночастинок для зразків 1-4

№	1	2	3	4
d, нм	31.7	31.7	29.3	30.6

Отримані розміри наночастинок змінилися в межах 6 нм в порівнянні з попередніми даними. Це зумовлено змінами характеристик середовища, зокрема, вологості повітря. При потраплянні молекул води на наночастинки, змінюється діелектрична проникність суміжного середовища, внаслідок чого, довжина хвиль електромагнітного випромінювання, які потрапляють на частинки, відрізняється від довжини хвиль, які модулюються установкою. Варто відзначити, що зберіглась послідовність розмірів частинок: найменшими є частинки третього зразка, далі іде зразок 4, а частинки зразків 1 та 2 мають приблизно однакові розміри.

3.2. Вплив електричного струму на плазмонний резонанс

На рис. 3.5 пік графіка для четвертого зразка з наночастинками золота знаходиться приблизно на довжині хвилі $\lambda_{max} \approx 570$ нм.

Для дослідження впливу електричного поля на плазмонний резонанс було виготовлено конденсатор, одною обкладкою якого слугував зразок 4 з наночастинками золота, іншою обкладкою було скельце з покриттям ITO. Товщина даного конденсатора становила 30 мкм. До обкладок конденсатора за допомогою електрогенератора звукових частот було підключено напругу 30 В зі змінною частотою. На рис. 3.6 зображені спектри поглинання наночастинок зразка 4 за різних низьких частот змінного електричного поля.

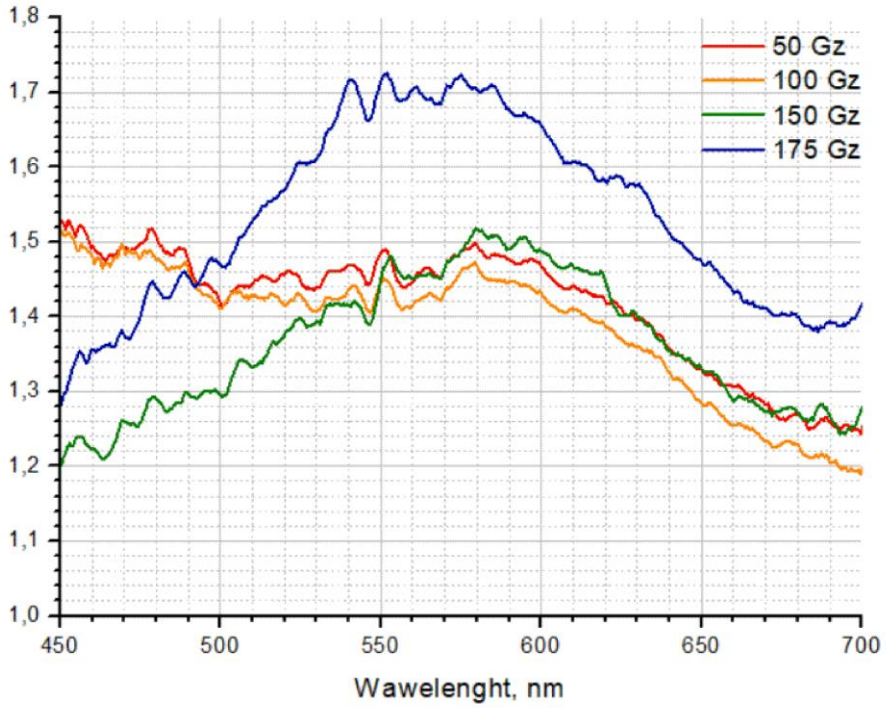

Рисунок 3.6 – Спектри пропускання наночастинок в електричному полі

Спостерігається червоне зміщення піку плазмонного резонансу, що особливо помітно, якщо подивитися на менший пік, який змістився з довжини хвиль $\lambda \approx 505$ нм на довжину $\lambda \approx 550$ нм. Більший пік змістився з $\lambda_{max} \approx 570$ нм на $\lambda_{max} \approx 580$ нм. Як було зазначено в розділі 1, якщо до системи прикладено негативний потенціал, резонанс зміщується в синю область спектру, і навпаки – якщо потенціал позитивний, відбувається червоне зміщення внаслідок поляризації провідника. В нашому ж випадку поле змінне. Але, як

бачимо, зміщення всеодно відбувається. Це пояснюється тим, що густина заряду на поверхні наночастинки збільшується.

Отже, можна зробити висновок, що змінне електричне поле також впливає на поверхневий плазмонний резонанс: відбувається його червоне зміщення.

3.3. Вплив діелектричної проникності на плазмонний резонанс

На даному етапі було виготовлено новий конденсатор, одною обкладкою якого слугував зразок 4 з наночастинками золота, іншою обкладкою було скельце з покриттям ITO. Простір між обкладками було заповнено рициновою олією. Рицинова олія – це рідкий полярний діелектрик, її діелектрична проникність становить $\varepsilon_c = 4.6 - 4.8$, що більше, ніж наприклад в трансформаторної або вазелінової олії, діелектрична проникність яких становить 2 та 2.2 відповідно. Це означає, що рицинова олія більше підходить для отримання ефектів впливу діелектрика на плазмонний резонанс. Товщина даного конденсатора становила 30 мкм.

На рис. 3.7 зображено отримані спектри пропускання золотих наночастинок в діелектрику, а також при змінному електричному полі вказаної частоти. Дана частота була вибрана не випадково – для того, щоб визначити частоту електричного поля, яка впливає молекули рицинової олії, внаслідок чого змінюється її діелектрична проникність, даний конденсатор було підключено до настільного цифрового поста LRC (LRC Benchtop Digital Bridge), який вимірював ємність та тангенс кута втрат. Виявилось, що при частоті поля 120 Гц ємність змінюється, коливаючись навколо певного значення. В той час, як за інших частот ємність лишається сталою.

Як видно з рисунка, після додавання рицинової олії плазмонний резонанс змістився в сторону червоної частини спектру. Без олії максимум знаходився на довжині хвиль $\lambda_{max} = 570$ нм, після її додавання змістився на довжину хвиль $\lambda_{max} = 595$ нм. Такі результати узгоджуються з теорією, яка була описана

раніше. Крім того, після внесення діелектрика зменшилась інтенсивність поглинання випромінювання.

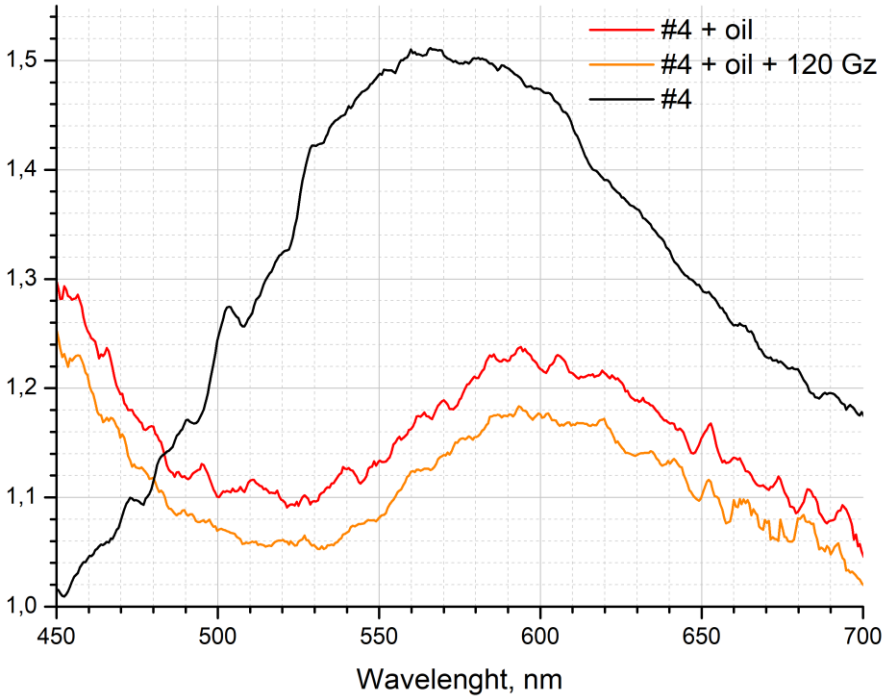

Рисунок 3.7 – Спектри пропускання наночастинок з діелектриком та без нього

Також змінилась спектральна ширина плазмонного резонансу та зник менший пік. За червоним графіком на рис. 3.7 обчислимо гіпотетичний середній розмір частинок зразка, зважаючи на те, що в діелектрику довжина хвилі електромагнітного випромінювання становить $\lambda_d = \frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{\lambda}{n}$, тобто, ділиться на показник заломлення середовища, який дорівнює кореню з його діелектричної проникності для немагнітних речовин. Новий отриманий діаметр: $d = 29$ нм. Середній діаметр, отриманий без діелектрика, становив $d = 30.6$ нм. Тобто, отримані значення фактично збігаються, як і має бути, адже розміри частинок не змінюються.

Таким чином, знаючи розмір наночастинок, можна визначати діелектричну проникність та показник заломлення середовища, вимірюючи спектри поглинання (пропускання) частинок. Дана методика може слугувати для створення сенсорів, які фіксують зміни діелектричної проникності або коефіцієнту заломлення середовища, а при її вдосконаленні – навіть для

вимірювання вологості повітря. Червоний та помаранчевий графіки на рис. 3.7 схожі за формою та мають максимуми на однаковій довжині хвиль. Це свідчить про те, що змінного струму з частотою 120 Гц мало для того, щоб вплинути на діелектричну проникність, а його вплив на наночастинки, поміщені в діелектрик, настільки малий, що не фіксується.

Можна зробити висновок, що при збільшенні діелектричної проникності середовища, в яке поміщені наночастинки металу, спектр плазмонного резонансу зазнає червоного зміщення.

3.4. Вплив електричного стуму на плазмонний резонанс наночастинок золота, поміщених в діелектрик

Досліджуваний конденсатор було заряджено і виміряно його спектр пропускання. Далі було отримано спектр поглинання наночастинок зразка. На рис. 3.8 зображені спектри поглинання наночастинок зразка 4 за наявності діелектрика та за наявності діелектрика та заряду. Як видно, після того, як з'явився заряд, пік плазмонного резонансу змістився в сторону синьої частини спектру. Це сталося внаслідок зменшення діелектричної проникності рицинової олії шляхом її поляризації полем заряду. Далі до обкладок конденсатора було прикладено напругу 30 В з частотою 200 Гц та 2 МГц. Отримані результати спектрів поглинання золотих наночастинок зображені на рис. 3.9.

Припускалося, що за частоти 2 МГц діелектрична проникність напівпровідника має зменшитись внаслідок зміни режиму поляризації відповідно до рис. 1.8. Однак те, що спектр, який відповідає за частоту 200 Гц, не зсунувся відносно спектру без змінного поля, свідчить про те, що рицинова олія повністю поляризувалась. В той же час спектр, який відповідає за частоту 2 МГц, трошки зсунувся вправо. Це свідчить про незначне збільшення діелектричної проникності. Поля такої частоти достатньо, щоб спровокувати зміни в поляризації олії. І якщо до цього молекули олії були повністю орієнтовані

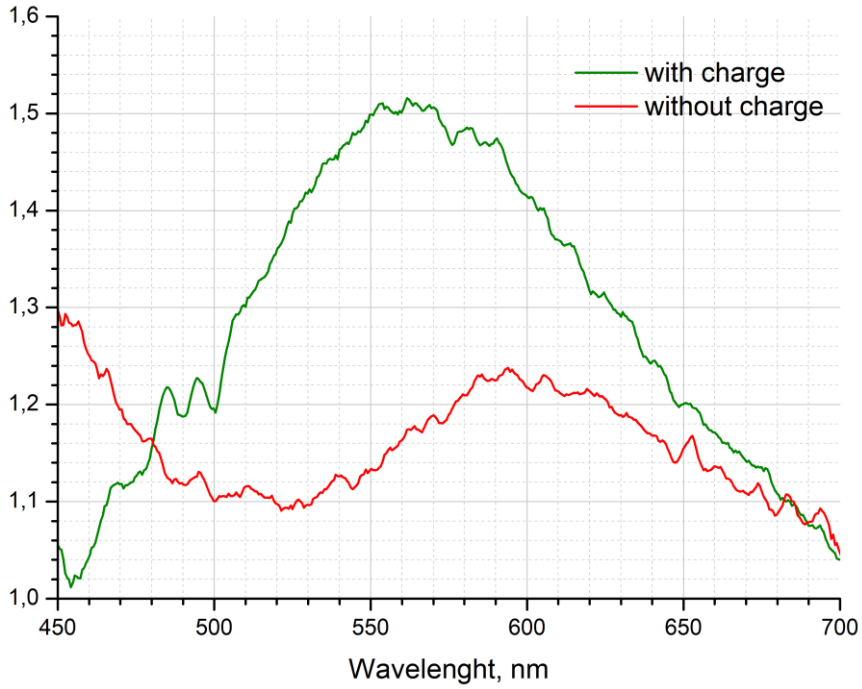

Рисунок 3.8 – Спектри пропускання наночастинок в діелектрику та в діелектрику за наявності заряду

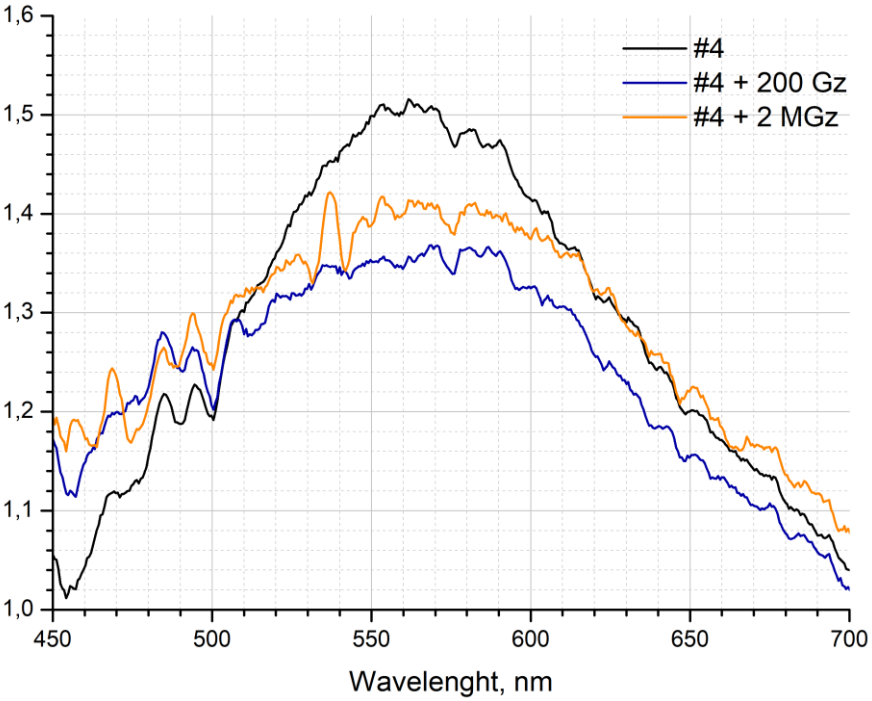

Рисунок 3.9 – Спектри пропускання наночастинок в діелектрику за наявності заряду та електричного поля

вздовж поля заряду конденсатора, тепер вони почали коливатися вслід за змінним полем, що призвело до незначного зменшення поляризації, а значить, до збільшення діелектричної проникності.

Отже, можна зробити висновок, що електричне поле впливає і на наночастинки, змінюючи густину їх зарядів, і на діелектрик, в який дані частинки занурені. При поляризації діелектрика, зменшується його діелектрична проникність, внаслідок чого спектр плазмонного резонансу зазнає синього зміщення. При внесенні наночастинок золота в діелектрику в змінне електричне поле, також змінюється діелектрична проникність середовища. Якщо при цьому діелектрик уже був поляризований, то поле з частотою, порядку 1 МГц незначною мірою збільшить діелектричну проникність, пік резонансу при цьому зміститься в напрямку червоної частини спектру.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що спектр плазмонного резонансу в наночастинках Au зазнає червоного зміщення при збільшенні показника заломлення середовища. На повітрі пік резонансу знаходився на довжинах хвиль $\lambda_{max} \approx 580$ нм, а за наявності плівки з оксиду індія-олова з показником заломлення 2 – на довжинах $\lambda_{max} \approx 590$ нм.

2. На повітрі пік резонансу знаходився на довжинах хвиль $\lambda_{max} \approx 570$ нм, а після додавання діелектрика – рицинової олії – на довжинах $\lambda_{max} \approx 595$ нм. Доведено, що плазмонний резонанс можна використати для визначення діелектричної проникності середовища, що може стати основою технології створення датчиків вологості.

3. Показано, що спектр плазмонного резонансу в наночастинках Au зазнає червоного зміщення при поміщенні частинок в змінне електричне поле. За відсутності поля пік резонансу знаходився на довжинах хвиль $\lambda_{max} \approx 570$ нм, а після додавання змінного електричного поля з частотами від 50 до 175 Гц – на довжинах $\lambda_{max} \approx 580$ нм.

4. Визначено, що поляризація діелектрика зміщує пік плазмонного резонансу в синю область спектру внаслідок зменшення діелектричної проникності середовища, в яке поміщені частинки. До поляризації діелектрика пік резонансу знаходився на довжинах хвиль $\lambda_{max} \approx 595$ нм, а після зарядження системи і поляризації діелектрика – на довжинах $\lambda_{max} \approx 570$ нм.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Introduction to Optical and Optoelectronic Properties of Nanostructures /V. V. Mitin [et al.]. – Cambridge : University Printing House, 2019. – P. 239-257. – ISBN 978-1-108-42814-9.
2. Homola J. Surface Plasmon Resonance Based Sensors. – Heidelberg, Germany : Springer, 2006. – P. 8-14. – ISBN 978-3-540-33918-2.
3. Вартанян Т. А. Основы физики металлических наноструктур. Учебноепособие, курс лекций. – Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2013. – с. 23,41-52.
4. Поверхностный плазмонный резонанс. – 2010. – URL: http://www.ckpgene.ru/left/poverhnostnyyi_plazmonnyyi_rezonans/(дата зверн.11.11.2019)
5. Плазмонный резонанс. – URL: http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article2223(дата зверн. 12.11.2019)
6. Ovechko V., Schur O. Size spectroscopy of porous glasses and porous glasseswith metal nanoparticles using UV-VIS and X-ray radiation//OpticaApplicata. – Kyiv, Ukraine, 2005.
7. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review / V. Amendola[et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – Italy, 2017.
8. Томилин В. И., Томилина Н. П., Бахтина В. А. Физическое материаловедение в двух частях. Часть 1. – Красноярск, Россия : Сибирскийфедеральный университет, 2012. – с. 149-160.
9. Khai Q. Le. ITO-based electro-optical modulator integrated in silicon-on-insulator waveguide using surface plasmon interference. – Physica B: Condensed Matter, 2020. – P. 1.
10. Марычев М. О., Горшков А. П. Практическое руководство по оптическойспектроскопии твердотельных наноструктур и объёмных материалов. – Нижний Новгород, Россия: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2007. – с. 31-32.

11. Tabassum, R., Kant, R. Recent trends in surface plasmon resonance based fiber–optic gas sensors utilizing metal oxides and carbon nanomaterials as functional entities // Sensors and Actuators B: Chemical, 2020. – P. 3-4.
12. Achanta, V. G. Surface waves at metal-dielectric interfaces: Material science perspective // Reviews in Physics, 2020. – P. 2.
13. Surface plasmon resonance (SPR) infrared sensor based on D-shape photonic crystal fibers with ITO coatings/ Liu, C. [et al.] // Optics Communications, 2020.
14. Bonyar, A. Label-Free Nucleic Acid Biosensing Using Nanomaterials-Based Localized Surface Plasmon Resonance Imaging: A Review // ACS Applied Nano Materials, 2020 – P. 8506.