

М.Л. ДМИТРУК, С.З. МАЛИНИЧ

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: s.malynych@gmail.com)

## ПОВЕРХНЕВІ ПЛАЗМОННІ РЕЗОНАНСИ ТА ЇХ ПРОЯВ У ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ НАНОСТРУКТУР БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

УДК 535.3; 537.9

*Огляд присвячено дослідженням оптичних властивостей наночастинок благородних металів Au, Ag, Cu та утворених ними систем. Реакція таких систем на опромінення електромагнітними хвилями описується збудженням у металевих наночастинках особливого типу електронних квазічастинок – локалізованих поверхневих плазмонів та поверхневих електромагнітних хвиль – поверхневих плазмонних поляритонів. Розглядається вплив розміру, форми та діелектричного оточення ізольованих наночастинок благородних металів на частоту плазмонного резонансу у них. Обговорюються чинники, що приводять до значного підсилення локальних електричних та магнітних полів у ближній зоні наночастинок. Окремо розглядаються ефекти, що виникають внаслідок взаємодії між наночастинками у одновимірних лінійних та планарних системах наночастинок, а також вплив підкладки на оптико-спектральні характеристики систем. Практичне застосування наночастинок благородних металів та їх систем проілюстровано на прикладі важливих галузей сучасних технологій – сенсорній техніці та плазмонній фотовольтаїці.*

*Ключові слова:* наночастинки благородних металів, поверхневі плазмонні резонанси, оптичні властивості.

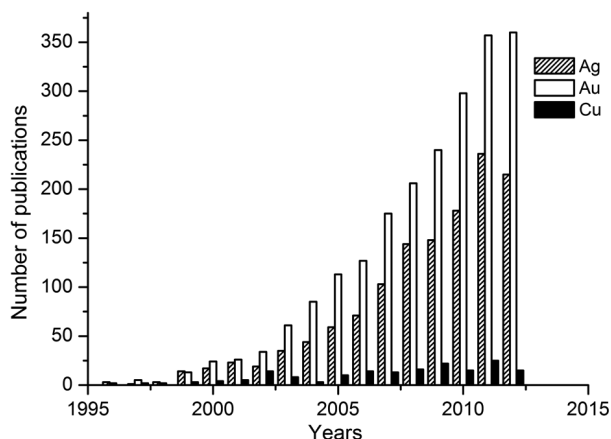
### 1. Вступ

Розвиток сучасної електроніки можна охарактеризувати двома визначальними рисами. Це і безперечна тенденція до зменшення геометричних розмірів пристроїв, їх функціональних вузлів та елементів, а також пошук нових принципів їх дії. Наприклад, використання світла для передачі сигналів у пристроях дало поштовх виникненню фотоніки, коли носіями інформації є фотони, а не електрони.

Широкий спектр новітніх технологій надає безпрецедентних можливостей у виготовленні різноманітних структурних елементів нанометрових розмірів, що зумовило появу якісно нових наукових напрямків – нанофотоніки та плазмоніки [1–3]. Остання пов'язана з існуванням особливого виду збуджень у металах, а саме поверхневих плазмонів, які по суті є коливаннями густини вільних електронів, що виникають внаслідок обмеження тривимірного (3D) твердого тіла поверхнею або межею поділу з іншим середовищем. Взагалі, поверхневі плазмони, як і об'ємні, збуджуються пучками низькоенергетичних електронів, а в окре-

мих випадках їх вдається збудити також за допомогою електромагнітного випромінювання. До таких випадків якраз належать поверхневі плазмони у 3D обмежених нанорозмірних металевих системах: тонких суцільних плівках із шорстою поверхнею та острівцевих плівках, а також в ізольованих наночастинках різної форми та ансамблях (колективах) таких частинок. Необхідно відрізнити поверхневі плазмони, що замкнені в об'ємі металевих наночастинок (так звана перша фрьоліхівська мода – дипольна – та мультипольні коливання електронного газу біля поверхні наночастинок) та поверхневі плазмонні поляритони (ППП), що поширюються вздовж протяжної межі поділу метал–діелектрик і являють собою неоднорідні (еванесцентні) електромагнітні хвилі (нелокалізовані коливання!). Точніше кажучи, ППП є суперпозицією електромагнітної хвилі і хвилі поляризації обмеженого поверхнею газу вільних електронів [4]. Поверхневі плазмони у наночастинках ще носять назву локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (ЛППР). Широта та перспективи застосувань ЛППР привели до бурхливого розвитку нової дисципліни, а саме наноплазмоніки [5–7].

© М.Л. ДМИТРУК, С.З. МАЛИНИЧ, 2014



**Рис. 1.** Кількість публікацій, присвячених дослідженню оптичних властивостей наночастинок благородних металів згідно з базою даних Web of Science. Пошук проводився за ключовими словами “наночастинки (Au, Ag, Cu)” та “оптичні властивості”

Плазмоніка є областю надзвичайно активних досліджень [8, 9]. На даний час кількість публікацій, присвячених поверхневим плазмонам у благородних металах, перевищує 36 тисяч (згідно із базою даних Web of Science), тому у нашому огляді ми обмежимося лише ЛППР у наночастинках благородних металів та системах, ними утворених. Такий вибір є не випадковим, позаяк частоти такого плазмонного резонансу у іонованих наночастинках благородних металів припадають на видимий спектральний діапазон. Цим викликаний інтерес саме до досліджень їх оптичних характеристик. На рис. 1 подано діаграму, на якій показано зростання кількості публікацій, присвячених оптичним властивостям наночастинок благородних металів – Au, Ag, Cu.

Наночастинки благородних металів вже знайшли практичне застосування у багатьох галузях. Насамперед відзначимо такі напрямки, як гігантське комбінаційне розсіювання світла та інфрачервоне поглинання (SERS та SEIRA, відповідно) [10–13], сенсорна техніка [14, 15], перетворення сонячної енергії – так звана плазмонна фотовольтаїка [16], отримання не обмежених дифракцією зображень [17], елементи пам’яті [18], нелінійна оптика [19], підсилення поглинання та кругового дихроїзму [20] тощо. Крім того, наночастинки металів володіють бактерицидними властивостями широкого спектра дії [21] та можуть успішно застосовуватися у медичній діагностиці [22].

Доволі примітним є те, що на практиці незвичайні властивості наночастинок благородних металів використовувалися майже два тисячоліття тому. У Британському музеї зберігається скляний келих висотою у 16,5 см, виготовлений приблизно у IV ст. н.е. у Стародавньому Римі. На його зовнішній бічній поверхні вирізьблено об’ємні фігури, що зображають боротьбу царя Лікурга – героя шостої книги Гомеровської “Іліади” – із приборчниками бога виноробства Діоніса [23]. Та найбільш незвичайним є не витончена реалістичність фігур, а забарвлення келиха. Якщо розглядати його при звичайному денному світлі, скло виблискує оливково-зеленим кольором. У прохідному світлі келих стає червоним. Сучасні методи аналізу, у тому числі рентгенівського та електронної мікроскопії, показали, що у склі келиха містяться частинки сплаву Ag:Au у співвідношенні 7:3 розміром 50–100 нм [24]. Саме ними зумовлена мінливість кольорів Лікургового келиха: такі наночастинки сильно розсіюють світло з довжиною хвилі 500–550 нм, що відповідає зеленому кольору та поглинають світло з коротшими довжинами хвиль. Лікурговий келих є настільки вдалою ілюстрацією прояву локалізованих плазмонних резонансів в оптиці, що цей термін навіть використали у назві нового типу сенсорів [25].

Технологія виготовлення кольорового скла із використанням наночастинок благородних металів була розвинутою також у Месопотамії ще у IX ст. н.е. звідки поширилася усім Середземномор’ям. Згодом вона стала типовою у поливаних гончарних виробках Середньовіччя та епохи Відродження [26]. Тривкі кольори полив, що не вицвітають на сонці, із характерним блиском зумовлені присутністю наночастинок срібла, золота та міді [26]. Їм же завдячують своїми яскравими насиченими барвами вітражі середньовічних соборів [7, 27].

Перші наукові дослідження дрібнодисперсних систем пов’язані з ім’ям М. Фарадея. У своїй лекції перед Королівським Товариством у Лондоні 1857 року він доповів результати досліджень синтезованих ним колоїдів золота [28]. Фарадей цілком вірно пояснив несподіваний червоний колір колоїдного золота наявністю дуже дрібних частинок золота, проте пояснення було суто якісним. П’ятдесят років знадобилося для того, щоб дати кількісний опис процесу розсіювання та поглинання світла малими частинками. На основі теорії металів

Друде та релєївського розсіювання світла малими частинками Дж. Максвел-Гарнет пояснив яскраві кольори скла із включеннями металевих частинок [29]. Проблема розсіювання світла сферичними частинками була незалежно вирішена Г. Мі та П. Дебаєм [30, 31]. Якщо Дебай використав для цього поняття тиску світла, то Мі знайшов розв'язки рівнянь Максвела для сферично-симетричних граничних умов. Робота Мі стала класичною та фактично є підґрунтям оптики наночастинок, металевих у тому числі. Теорія Мі достатньо повно викладена у відповідній літературі [32–34], тому наведемо лише основні висновки із неї.

Згідно з теорією перерізи екстинкції, розсіювання та поглинання світла сферичною частинкою можна подати у вигляді нескінченних рядів парціальних полів різних гармонік [33]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re} \{a_L + b_L\}, \quad (1)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \{|a_L|^2 + |b_L|^2\}, \quad (2)$$

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}} \quad (3)$$

при

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi_L(x)\psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx)\xi'_L(x) - \xi_L(x)\psi'_L(mx)}, \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi_L(x)\psi'_L(mx)}{\psi_L(mx)\xi'_L(x) - m\xi_L(x)\psi'_L(mx)}, \quad (5)$$

де  $m = n/n_m$ ,  $n$  та  $n_m$  – комплексний показник заломлення наночастинки та дійсний показник заломлення середовища відповідно,  $\mathbf{k}$  – хвильовий вектор,  $x = |\mathbf{k}|R$  – безрозмірний параметр ( $R$  – радіус частинки),  $\varphi_L$ ,  $\xi_L$  – циліндричні функції Рікатті–Бесселя. Штрих означає диференціювання за аргументом у дужках. Індекс підсумовування  $L$  задає порядок парціальної хвилі:  $L = 1$  відповідає полю диполя,  $L = 2$  – квадруполь,  $L = 3$  – секступоль і т.д. Прояв мод вищих порядків залежить від розміру частинки. У спектрах розсіювання частинок значно менших за довжину хвилі світла ( $R \ll \lambda$ ) превалує дипольна мода Фрьоліха. У цьому випадку весь об'єм частинки у кожний момент часу знає дії однакової фази з боку електромагнітної хвилі і має однакову однорідну поляризацію (рис. 2). Зі збільшенням розміру

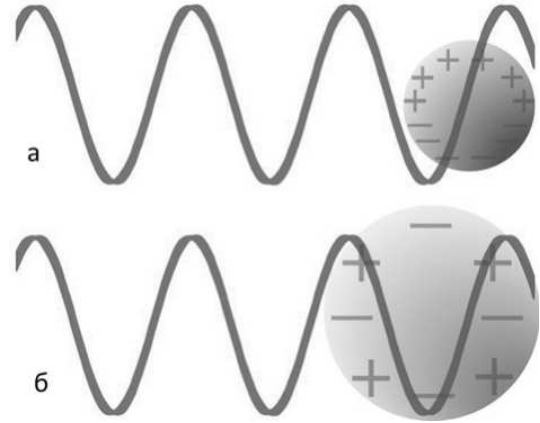


Рис. 2. Схематичне зображення коливних мод різних порядків у металевих наночастинках залежно від співвідношення “діаметр наночастинки – довжина хвилі світла”: а –  $R < 0,1\lambda$ , б –  $R > 0,1\lambda$

частинки фаза падаючої електромагнітної хвилі у її об'ємі вже не є сталою – істотну роль починають відігравати ефекти запізнення, що й приводить до виникнення мод вищих порядків.

Іншим важливим наслідком теорії є те, що ефективний переріз розсіювання світла наночастинками може істотно відрізнятися від їх геометричного перерізу. Наприклад, ефективний переріз розсіювання світла наночастинкою срібла на певних довжинах хвилі на порядок перевищує її геометричний переріз [35]. Це означає, що частинка захоплює більший потік світла, ніж фізично на неї падає. Теорія Мі дає точні розв'язки задачі розсіювання електромагнітних хвиль ізольованою сферичною частинкою довільного розміру у далекій зоні. У той самий час вона не пояснює фізичного механізму особливостей взаємодії електромагнітного випромінювання із металевими наночастинками порівняно з діелектричними частинками.

Розуміння природи оптичного відгуку металевих наночастинок прийшло дещо з іншого боку. У своїй роботі 1956 року Д. Пайнс теоретично описав енергетичні втрати швидких електронів, що рухаються крізь металеву плівку [36] та приписав їх колективним коливанням вільних електронів у металах. Такі коливання були названі ним плазмонами. Роком пізніше Р. Рітчі опублікував статтю, присвячену електронним енергетичним втратам у тонких металевих плівках [37], у якій теоретично показав, що плазмонні моди можуть існувати біля поверхні металів. Це було першим описом по-

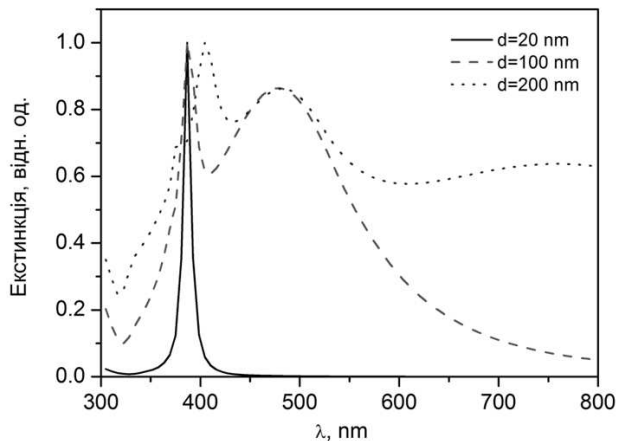


Рис. 3. Спектри екстинкції наночастинок срібла діаметром  $d = 20, 100$  та  $200$  нм

верхневих плазмонів. 1968 року А. Отто [38], а також Е. Кретчман і Х. Ратгер [39] запропонували оптичний метод збудження поверхневих плазмонів у тонких металевих плівках. Для цього вони використовували дифракційну ґратку або призму повного внутрішнього відбивання, відповідно. Нарешті лише у 1970 р. У. Крайбіг та П. Закаріас вперше описали оптичні властивості малих частинок срібла та золота, використовуючи концепцію поверхневих плазмонів [40].

На відміну від поверхневих плазмон-поляритонів, які поширюються вздовж 2D межі поділу метал-діелектрик, плазмонні коливні моди у наночастинках виявляються замкненими – локалізованими – у їх об’ємі. Коли електромагнітна хвиля падає на металеву частинку значно меншого за її довжину розміру, вільні електрони в останній зміщуються з рівноважного положення, створюючи дипольний момент (рис. 2). Велика кривина поверхні наночастинок підвищує ефективність повертальної сили, яка відновлює рівновагу. Завдяки цьому виникають синфазні резонансні коливання вільних електронів, частота яких збігається із частотою падаючої електромагнітної хвилі. Тобто, поверхневі плазмони у дуже малих металевих частинках мають суто дипольний характер ( $L = 1$  у формулах (1)–(3)) і саме їх можна збуджувати безпосередньо електромагнітним випромінюванням. Наслідком резонансного характеру взаємодії та великої кривини поверхні є також істотне підсилення електричного поля у ближній зоні довкола частинки [41]. Частота ЛППР залежить від природи металу,

розміру та форми наночастинки, а також від діелектричної проникності навколишнього середовища [42]. Частоти коливних мод різних порядків для металевих наночастинок сферичної форми можна знайти за допомогою співвідношення

$$\omega_L = \omega_P \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L+1}{L} \epsilon_m}}, \quad (6)$$

котре впливає із умови для власних частот електричних мод у малих частинках радіусом  $R$  для металу в моделі Друде:  $k_i R \ll 1$ ,  $k_i = \frac{\omega}{c} \epsilon_i^{1/2}$ ,  $i = 1, 2$ ,  $\epsilon(\omega) = -\epsilon_m \frac{L+1}{L}$ ,  $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_P^2/\omega^2$ . Тут  $\omega_P$  – частота об’ємного плазмона відповідного металу,  $\epsilon_m$  – діелектрична проникність середовища, що оточує наночастинку,  $L = 1, 2, 3, \dots$ . На рис. 3 показані спектри екстинкції сферичних наночастинок срібла різного діаметра у середовищі із показником заломлення 1,33 (вода). Розрахунки виконано за формулами Мі. Видно, що у спектрах малих ( $R \leq 20$  нм) наночастинок присутня лише дипольна мода з  $L = 1$ , тоді як зі збільшенням розміру частинок помітно стає квадрупольна смуга, розташована із короткохвильового боку відносно дипольної. Також помітне “червоне зміщення” спектральних максимумів зі збільшенням розміру наночастинок, коли умова (6) для  $L = 1$  замінюється на таку:  $\epsilon(\omega) = (2 + \frac{12}{5} x^2) \epsilon_m$ ,  $x = kR$ ,  $k$  – хвильове число у середовищі.

Звичайно, розсіювання світла частинками сферичної форми є ідеалізованим випадком, тому було розвинуто ряд інших методів як аналітичних, так і чисельних. Серед останніх згадаємо метод Т-матриць, дискретно-дипольну апроксимацію (ДДА) та метод скінченно-різницевої часової області (FDTD) [34]. Порівняльну характеристику методів наведено у роботі [43]. Використовуючи обчислення за методом FDTD, Kuwata зі співавторами запропонували емпіричну формулу для розрахунку розсіювання світла частинками довільної форми та розміру [44]. У роботах [42, 45] приведені результати детальних розрахунків спектрів екстинкції наночастинок срібла різного розміру та форми – кулі, сплющеного сфероїда та зрізаного тетраедра. Обчислення проводилися за теорією Мі, ДДА та модифікованої довгохвильової апроксимації (MLWA).

Для більшості практичних застосувань більш важливими є системи наночастинок, певним спосо-

бом укладених на поверхнях та у об'ємних матрицях. Наявність поверхні або матриці із відповідними діелектричними характеристиками веде до зміни оптичного відгуку металевих наночастинок. Крім того, істотну роль починають відігравати міжчастинкові взаємодії. Вказані чинники ускладнюють розрахунки та інтерпретацію оптичних спектрів систем наночастинок та водночас значно покращують характеристики наноплазмонних пристроїв.

## 2. Оптичні спектри індивідуальних наночастинок благородних металів

### 2.1. Вплив розміру, форми наночастинок та діелектричного оточення на частоту плазмонного резонансу ізольованих частинок

Розрахунки оптичних спектрів металевих наночастинок, приведених у численних публікаціях, вказують на сильну залежність оптичного відгуку наночастинок від їх форми, розміру та діелектричної функції середовища довкола них [42, 45–51]. Важливим є те, що частоту плазмонних резонансів наночастинок благородних металів можна настроювати у межах видимої та ближньої ІЧ області спектра (рис. 4).

Металеві наночастинки сферичної форми є найпростішим випадком при дослідженні їх оптичних характеристик. Зі зрозумілих причин виготовлення наночастинок саме такої форми на практиці здійснити не завжди можливо. Наявні технології дозволяють синтезувати частинки розмаїтих форм: гранчасті, призматичні, видовжені або приплюснуті еліпсоїди обертання (сфероїди), дископодібні частинки [52–55]. Виявлено також, що форму завислих у рідині металевих наночастинок можна змінювати шляхом опромінення їх світлом. Процес росту наночастинок у цьому випадку визначається збудженням локалізованих поверхневих плазмонних резонансів у них [56, 57].

Базовими параметрами при розрахунку спектрів металевих наночастинок є дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності відповідного металу. На рис. 5 наведені графіки згаданих функцій благородних металів (Ag, Au, Cu), побудовані за результатами роботи [58]. Перш за все, значення  $\text{Re}\epsilon$  для срібла є меншими, ніж для Au та Cu, тому плазмонний резонанс наночасти-

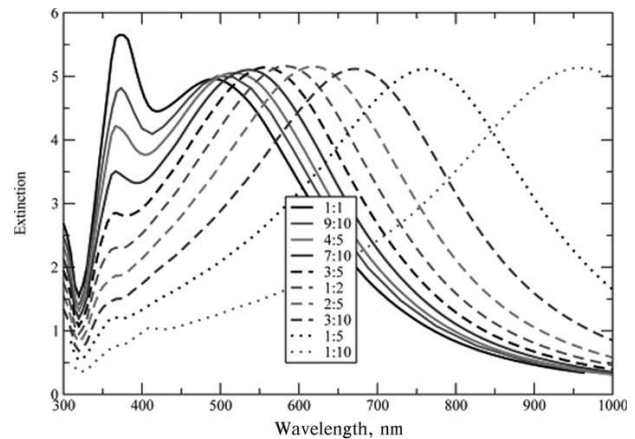


Рис. 4. Аналітично розраховані спектри екстинкції наночастинок срібла, що мають форму приплюснутих сфероїдів для різних співвідношень осей. Рисунок адаптовано із роботи [42]

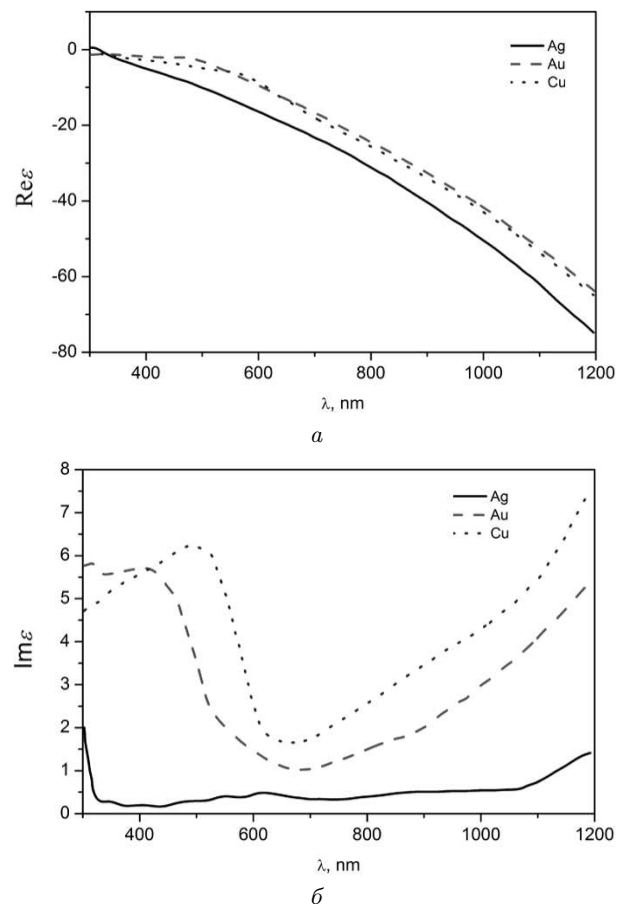


Рис. 5. Дійсна (а) та уявна (б) частини комплексної діелектричної проникності благородних металів [58]

нок срібла знаходиться у короткохвильовій області відносно такого для наночастинок золота та міді. З рис. 5, б також видно, що срібло володіє значно меншим поглинанням у видимій області спектру, ніж золото й мідь. Це пов'язано з тим, що поріг міжзонних переходів для срібла знаходиться при 3,9 еВ, у той час як для золота й міді ці значення дорівнюють 2,4 та 2,1 еВ, відповідно [59]. Міжзонні переходи слугують додатковим каналом загасання плазмонних резонансів, що зумовлює їх спектральне розширення та зменшення інтенсивності [60]. Унікальне поєднання дійсної та уявної частин діелектричної проникності надає наночастинкам срібла певних переваг перед наночастинками Au та Cu для використання їх у плазмоніці.

На даний час існує ряд експериментальних методик, що дозволяють досліджувати оптико-спектральні характеристики індивідуальних наночастинок металів [61–63]. За допомогою нещодавно розвинутого спектроскопічного методу відслідковування однієї частинки (single-particle tracking spectroscopy – SPS) виявлено спектральну анізотропію ЛППР наночастинок золота та вперше спостерігалися ротаційні випадкові блукання індивідуальної наночастинки золота [64]. Загалом, експериментальні спектри індивідуальних наночастинок благородних металів добре узгоджуються із розрахованими за теорією Мі [61, 65]. Збігаються спектральні положення максимумів екстинкції, а для наночастинок срібла діаметром 78 нм спостерігається як дипольна, так і квадрупольна моди ЛППР [65].

У роботі [66] методом мікроскопії темного поля досліджувався вплив локального показника заломлення середовища довкола поодиноких наночастинок срібла на положення плазмонного резонансу. Виявлено зміщення ЛППР у довгохвильовий бік зі збільшенням показника заломлення; для наночастинок трикутної форми це зміщення помітно більше, ніж для сферичних частинок. Використовуючи довгохвильове (квазістатичне) наближення, Sekhon та Verma показали, що наночастинки срібла володіють вищою чутливістю до змін показника заломлення середовища, ніж аналогічні за розміром частинки золота й міді [67].

У більшості випадків методами хімічного синтезу металеві наночастинки отримуються у вигляді суспензій. Позаяк спектром екстинкції суспензії є зважена сума спектрів індивідуальних части-

нок, для досліджень бажано мати вузький розподіл наночастинок за розміром та формою. Іншою важливою умовою є вимірювання спектрів при помірних концентраціях, коли багатократним розсіюванням і міжчастинковими взаємодіями можна знехтувати. Експериментальні результати, отримані для суспензій наночастинок благородних металів, цілком відповідають теоретично розрахованим оптичним спектрам наночастинок [68–71]. У роботі [35] подано результати вимірювань спектрів екстинкції, розсіювання та поглинання суспензіями наночастинок срібла розміром від 29 до 136 нм, синтезованих методом відновлення оксиду срібла воднем. Такі частинки є монокристаллами срібла та формою нагадують неправильні многогранники без явного видовження вздовж якоїсь із осей. Відсутність будь-яких поверхнево-активних речовин чи стабілізаторів у колоїді дає змогу вивчати оптичні властивості наночастинок срібла без спотворень іншими хімічними речовинами. На основі вимірювань авторами запропоновано метод оцінки концентрації наночастинок у колоїді. Вплив кристалічної морфології на ЛППР наночастинок благородних металів досліджувався у роботі [72]. Зокрема, було показано, що частинки ікосаедричної, кубооктаедричної та зрізаної октаедричної форм поводять себе як квазісферичні частинки, у той час, як оптичні властивості декаедричних частинок різко відрізняються від попередніх.

На відміну від колоїдів, форма наночастинок Au, висаджених на напівпровідникову підкладку GaAs із водного розчину AuCl<sub>3</sub>, значно відрізняється від сферичної, а саме являє собою сплюснутий еліпсоїд або зрізану сферу із відношенням осей  $a/c = 1/3 \dots 1/2$  [73–75]. Ці дослідження форми були зроблені методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) із використанням поверхневої автокореляційної функції. Висота наночастинок Au була визначена за різницею висот осажденного металевого покриття і після його видалення. Це дозволило врахувати слабку зміну рельєфу поверхні GaAs, оскільки в такому локально-електрохімічному способі осаження металу поверхня напівпровідника навколо золотого острівця дещо розтрапляється. Електронно-мікроскопічні вимірювання підтвердили дані АСМ. Оскільки розподіл Au частинок за розмірами виявився доволі широким, то для отримання монодисперсного покриття необхідно застосовувати спеціальні засоби, як то: 1) оп-

ромінення монохроматичним світлом у процесі росту частинок [76] або 2) низькотемпературні відпали [77, 78].

## 2.2. Оптичні властивості наночастинок типу ядро–оболонка

Додаткові можливості контролю параметрів ЛППР надають частинки типу ядро–оболонка, спектри екстинкції яких є надзвичайно чутливими до геометричних характеристик оболонки [79, 80]. Розрахунки оптичних спектрів наночастинок ядро–оболонка, здійснені у наближенні локальної густини LDA (local density approximation), показали, що частоти дипольних плазмонних резонансів таких частинок змінюються зі зміною відношення товщини оболонки до радіуса частинки подібно до передбачень теорії Мі для суцільних частинок [81].

Надзвичайно плідним та наочним для розрахунку та розуміння природи плазмонного резонансу складних наноструктур довільної форми є підхід, розвинутий у роботі [82]. Автори назвали його моделлю гібридизації, яка є електродинамічним аналогом теорії молекулярних орбіталей. Підхід базується на розумінні плазмонного відгуку складних металевих наноструктур як взаємодії або “гібридизації” плазмонів, що підтримуються структурами простіших форм. На рис. 6 подано діаграму енергетичних рівнів наноболонки (частинки із діелектричним ядром та металевою оболонкою). Наноболонку можна уявити як комбінацію двох простіших об’єктів: сферичної частинки та порожнини у металі. Плазмонними резонансами сфери та порожнини є електромагнітні збудження, що виникають на зовнішній поверхні частинки та внутрішній поверхні порожнини, відповідно. Внаслідок скінченної товщини оболонки “зовнішній” та “внутрішній” плазмони взаємодіють між собою, що приводить до розщеплення плазмонних резонансів на два нових резонанси: симетричний “зв’язувальний” резонанс із нижчою енергією та антисиметричний “антизв’язувальний” плазмон на вищому енергетичному рівні. Значення частот мультипольних плазмонних мод можна визначити із співвідношення [82]:

$$\omega_{L\pm}^2 = \frac{\omega_P^2}{2} \left[ 1 \pm \frac{1}{2L+1} \sqrt{1 + 4L(L+1) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{2L+1}} \right], \quad (7)$$

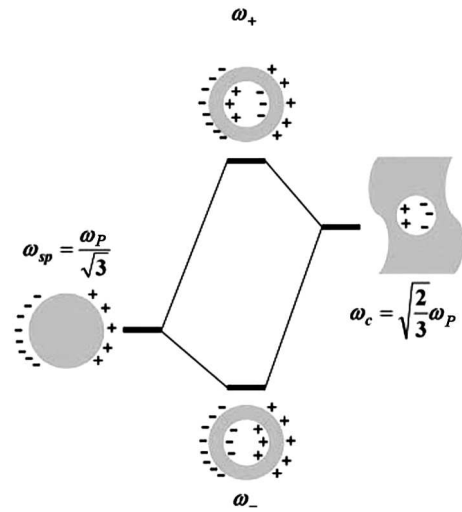
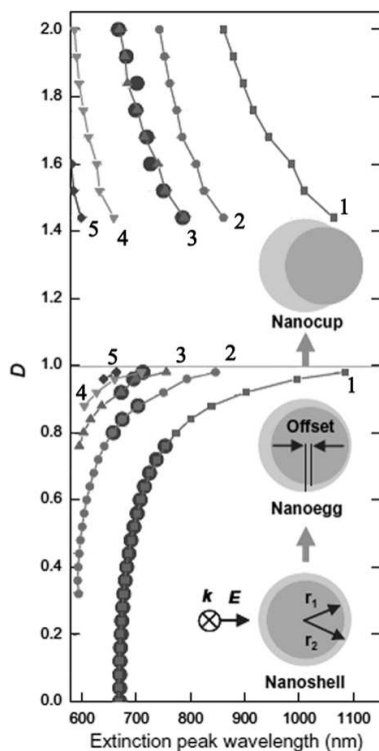


Рис. 6. Діаграма енергетичних рівнів, що відповідає гібридизації ЛППР у металевій наноболонці. Гібридизація виникає внаслідок взаємодії плазмонних мод металевої кулі та порожнини у металі [82]

де  $\omega_P$  – частота об’ємного плазмона у металі,  $r_1$ ,  $r_2$  – внутрішній та зовнішній радіуси оболонки, відповідно,  $L = 1, 2, 3, \dots$

Модель гібридизації можна успішно використати для опису плазмонних резонансів у оболонках із нижчою симетрією – так званих “нанояєць” та “наночаш” [83]. Перші характеризуються зміщеним (offset) відносно центра симетрії ядром, а у других зміщення перевищує товщину оболонки, внаслідок чого оболонка стає розкритою з одного боку. Параметром зміщення є величина  $D = \text{offset}/(r_2 - r_1)$ ; значення  $D = 0$  відповідає сферично симетричній оболонці,  $0 < D < 1$  – “нанояєм” та  $D > 1$  – “наночашам”. Розрахунки за методом скінченних елементів виявили такі закономірності у оптичних спектрах оболонок золота [83]. При значеннях параметра  $0 < D < 0,32$  різниця у спектрах оболонок мало помітна, а самі спектри добре узгоджуються із теорією Мі. При перевищенні параметром зміщення цих меж виникають кілька мультипольних піків, що зміщуються у довгохвильовий бік. Складна структура спектрів зберігається і для “наночаш”; за подальшого збільшення  $D$ , коли ядро все далі зсувається назовні оболонки, спектральні піки зміщуються у короткохвильовий бік. Коли частота ЛППР співпадає із частотою міжзонних переходів (рис. 8), спектр “наночаш” визначатиметься міжзонним поглинанням.



**Рис. 7.** Спектральне положення максимумів, що відповідають різним значенням мультипольного параметра  $L = 1, 2, 3, 4, 5$  (позначено біля кривих) у спектрах екстинкції золотих “нанояєць” та “наночаш” залежно від параметра зміщення  $D$  [84]

Плазмонний резонанс при цьому пригнічується. У випадку сферично-симетричних нанооболонки мультипольні плазмонні моди можуть взаємодіяти лише із модами такого ж індексу, наприклад, дипольні моди сфери гібридизуються лише із дипольними модами порожнини. Для нанооболонки із нижчою симетрією це правило відбору пом’якшується і плазмонні моди сфери можуть взаємодіяти з усіма мультипольними плазмонними модами порожнини. Результуючі гібридизовані енергетичні рівні містять елементи багатьох мультипольних мод [83]. Нанооболонки із нижчою симетрією також характеризуються значно більшим підсиленням локального електричного поля порівняно із сферично-симетричними частинками ядро-оболонка [84].

Вплив матеріалу ядра на ЛППР металевих нанооболонки вивчено у роботах [85, 86]. Показано, що для золотих оболонки з ядром  $Au_2S$  внесок

поляризованості  $\alpha$  електронів атомів золота приводить до значного зміщення частоти плазмонного резонансу [85]. На прикладі ядер  $Cu_2O$  (діелектрична проникність  $\epsilon \approx 7$ ),  $SiO_2$  ( $\epsilon = 2$ ) та оксиду заліза змішаної валентності ( $\epsilon = 12$ ) продемонстровано, що при збільшенні діелектричної проникності матеріалу ядра відбувається зростання ефективності поглинання нанооболонкою та зменшення ширини плазмонної смуги [86]. Дещо несподіваним виявилось те, що напівпровідникова природа ядра  $Cu_2O$  мало впливає на оптичні властивості наночастинок  $Cu_2O/Au$ . Додаткове загасання, зумовлене втратами у ядрі  $Cu_2O$ , робить незначний внесок у загальну ширину дипольної плазмонної смуги; екситонні збудження у  $Cu_2O$  при кімнатній температурі пригнічені.

Використання міді як матеріалу оболонки на перший погляд видається неперспективним, позаяк поріг міжзонних переходів випадає на видиму область спектра, про що відзначалося вище. Проте можливість настроювання частоти ЛППР шляхом зміни геометрії оболонки вказує на протилежне. Дійсно, експериментальні і теоретичні дослідження наночастинок  $SiO_2/Cu$  показали, що спектральне перекривання міжзонних переходів із дипольними чи квадрупольними плазмонними модами оболонки веде до появи нового чітко вираженого плазмонного резонансу із подвійним піком [87]. Більше того, це унікальне явище, яке не спостерігалось досі для жодного іншого благородного чи монетного металу. Завдяки цьому мідь може вийти дешевим та ефективним заміником золота або срібла для використання у пристроях на основі ЛППР.

У роботі [88] досліджувався вплив іонного  $Cu$  опромінення на наночастинок  $SiO_2$  ядро(Аu)-оболонка. Виявлено, що опромінення викликає пластичні деформації у наночастинках, внаслідок чого частинки набувають форми сплюснених еліпсоїдів обертання, причому відношення півосей залежить від дози опромінення. Для дослідження оптичних характеристик частинки  $SiO_2/Au$  із колоїду осаджувалися на поверхні кремнію та піддавалися дії опромінення. У результаті отримувалися шар еліпсоїдальних наночастинок, оптичні спектри якого сильно залежать від кута падіння світла. Описана методика може знайти застосування у фотоніці.

Використання нанооболонки  $SiO_2/Au$  для потреб імунологічного аналізу описано у роботі [89].



Діаметр ядра досліджуваних частинок становив 100, 140 та 180 нм із товщиною оболонки  $\sim 15$  нм. Поріг чутливості сенсора на ЛППР порівнювався згідно зі стандартним протоколом для 15 нм наночастинок золота. Виявлено 60-кратне підвищення порога чутливості для 180/15 частинок ядро-оболонка, що становить 0,25 нанограм аналізованої речовини.

### 2.3. Підсилення локального електричного поля наночастинок благородних металів

Як уже відзначалося вище, одним із наслідків значної кривини поверхні металевих наночастинок є істотне підсилення електричного поля в околі наночастинок. Саме підсиленням локального поля пояснювали таке явище, як гігантське комбінаційне розсіяння (SERS). Пізніше стало зрозуміло, що явище SERS далеко не вичерпується підсиленням поля, необхідне врахування також інших чинників, наприклад, зміна дипольного моменту молекули при її адсорбції на металевій поверхні. Аналіз природи поверхнево-підсиленних ефектів виходить за межі нашого огляду, зазначимо лише, що з цієї проблемою можна ознайомитися, наприклад, у роботі [90]. Одним із перших розрахунків розмірної залежності підсилення поля внаслідок збудження поверхневих плазмонів був виконаний В.А. Кособукіним [91].

Систематичному вивченню підсилення локального електричного поля наночастинок присвячено роботу [92]. Одразу зазначимо, що автор користувався квазістатичним наближенням, тобто розглядалися наночастинок набагато меншого розміру за довжину хвилі світла ( $\sim 0,1\lambda$ ). Відповідно, ефекти запізнення не враховувалися та до уваги бралася лише дипольна складова ЛППР. Розрахунки здійснювалися для таких металів, як Ag, Al, Au, Co, Cr, Cu, Ni, Pd, Pt, Sn, та Ti у вигляді суцільних наночастинок та металевих оболонок із діелектричним ядром різної природи. Для сферичних частинок фактор підсилення  $\eta$  поля на відстані  $r$  від частинки визначається відношенням інтенсивності сформованого наночастиною поля поза частинкою до інтенсивності зовнішнього прикладеного поля [92]:

$$\eta \equiv \frac{|\mathbf{E}_2|^2}{|\mathbf{E}_0|^2} = \left| 1 + 2 \frac{R^3}{r^3} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (8)$$

де  $R$  – радіус частинки,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_m$  – діелектрична функція металу та зовнішнього середовища, відповідно. Для зручності вираз можна записати як

$$\eta = \left| 1 + 2 \frac{R^3}{r^3} \beta \right|^2 = \left| 1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3} \right|^2, \quad (9)$$

використавши фактор  $\beta \equiv \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}$  та поляризованість кулі  $\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} = 4\pi R^3 \beta$ . Перш за все видно сильну залежність підсилення інтенсивності поля від відстані  $\sim (R/r)^6$ , тобто ефект підсилення має істотно локальний характер. Серед розглянутих металів найбільшим фактором підсилення володіють наночастинок Ag, Al, Au та Cu.

Іншим важливим висновком роботи [92] є те, що для будь-якої комбінації оболонки із благородного металу та діелектричного ядра, фактор підсилення максимальний при відношенні внутрішнього та зовнішнього радіусів оболонки  $\sim 0,9$ . Так, наприклад, для Ag оболонки та ядра із тефлону фактор підсилення становить  $\sim 1400$  у воді. Електродинамічні ефекти та залежність підсилення поля від розміру наночастинок срібла вивчені у роботі [93]. Врахування квадрупольних мод ЛППР поряд із дипольними приводить до деяких відмінностей порівняно із квазістатичною моделлю. Інтенсивність підсилення у першому випадку є на  $\sim 8\%$  більшою, а його максимум зміщений у бік довших хвиль. Взагалі, зі збільшенням діаметра наночастинок фактор підсилення дещо збільшується, а потім різко спадає. У той самий час, смуга ЛППР зміщується у червоний бік та суттєво розширюється, що пояснюється динамічною деполіризацією та радіаційним загасанням. Максимальна величина підсилення, теоретично отримана для наночастинок срібла радіусом 12,5 нм, перевищує 150 на поверхні частинки. Плазмонне підсилення поля може бути настільки високим, що навіть у навколишньому середовищі виникають нелінійно-оптичні ефекти. Так, у роботах [94, 95] на наночастинок Cu у склі під дією потужних фемтосекундних імпульсів у оточенні спостерігалася значуща зміна показника заломлення (ефект Керра), зумовлена як появою електронної плазми, так і індукованою анізотропією в околі частинок.

Порівняльний внесок дипольних та квадрупольних мод у загальне підсилення поля вивчався для наночастинок кубічної форми різного розміру з використанням методу ДДА [96]. Як слід було че-

кати, у малих частинках збуджуються лише дипольні моди і підсилення визначається саме ними. При збудженні квадрупольних мод у частинках більших розмірів їх внесок стає домінуючим над дипольним. Показано, що фактор підсилення поля не змінюється пропорційно відповідній величині ефективності екстинкції, тобто відношенню перерізу екстинкції частинки до її геометричного перерізу. При деяких довжинах хвиль, де екстинкція досить слабка, фактор підсилення поля може бути доволі великим. Знайдена особливість може бути корисною для спрямованого виготовлення металевих наночастинок, що володіють значним підсиленням поля у певному спектральному вікні [96].

Messenger зі співавторами провели розрахунки підсилення локального поля наночастинок благородних металів Ag, Au, Cu діаметром 0–600 нм у широкому спектральному діапазоні (200–1200 нм) з використанням формалізму Лоренца–Мі [97]. Для опису ближнього поля довкола частинки ними введено кількісні параметри  $Q_{NF}$  та  $Q_R$ . Перший параметр є мірою здатності наночастинки до перетворення електромагнітної енергії падаючого випромінювання у енергію ближнього поля і відповідає квадратові усередненого у просторі значення електричного поля падаючої хвилі.  $Q_R$  відповідає квадратові усередненої у просторі радіальної компоненти електричного поля. Подібно до ефективностей екстинкції, розсіяння та поглинання, отримуваних у рамках теорії Мі, параметри  $Q_{NF}$  та  $Q_R$  визначаються як [97]:

$$Q_{NF} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ |a_n|^2 \left[ (n+1) \left| h_{n-1}^{(2)}(kR) \right|^2 + (n+1) \left| h_{n+1}^{(2)}(kR) \right|^2 \right] + (2n+1) |b_n|^2 (kR)^2 \right\}, \quad (10)$$

$$Q_R = \frac{2}{(kR)^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(n+1)n |a_n|^2 \left| h_n^{(2)}(kR) \right|^2. \quad (11)$$

Тут  $a_n$ ,  $b_n$  – коефіцієнти розсіяння,  $R$  – радіус частинки,  $h_n^{(2)}$  – функції Ганкеля другого роду.

Найбільшою величиною підсилення поля  $Q_{NF} \sim 1500$  володіють наночастинки Ag діаметром 18 нм. У випадку наночастинок Au та, особливо, Cu важливу роль відіграють міжзонні переходи,

оскільки уявна частина комплексної діелектричної проникності набуває великих значень при довжинах хвиль, що відповідають поверхневому дипольному плазмонному резонансу. Наслідком цього є сильне загасання дипольної плазмонної моди. Тому для наночастинок Au та Cu максимальні величини підсилення поля спостерігаються при довших довжинах хвиль, де значення  $\text{Im}\epsilon$  менші. Всі розрахунки у роботі [97] проводилися для полів безпосередньо на поверхні частинки. Як зазначають самі автори, наявність сусідніх наночастинок на відстанях  $< 4R$  призводить до вагомих змін параметрів ЛППР, тому розглянута теоретична модель непридатна для опису кластерів наночастинок. Спробу обійти вказані обмеження зробив М. Quinten [98]. У своїй роботі він розглянув вирази для параметрів  $Q_{NF}$  та  $Q_R$ , що залежать від відстані. Згідно з цією моделлю внеском радіальної компоненти поля на відстанях  $d \geq 10R$  можна знехтувати. У той самий час, значення  $Q_{NF}$  наближається до величини  $Q_{sca}$  – ефективності розсіяння світла у далекій зоні, отриманої із теорії Мі. На поверхні наночастинки частка  $Q_R$  становить 67% від  $Q_{NF}$ . Тобто, електричне поле у ближній зоні довкола металевої частинки визначається в основному радіальною компонентою. Модифікована таким чином модель дозволяє розраховувати розподіл поля для кластерів металевих наночастинок довільної конфігурації.

Взаємодія між частинками веде до розщеплення ЛППР на кілька нових резонансів, кількість яких пропорційна кількості наночастинок у кластері. Однак інтенсивність цих резонансів буде різною і залежатиме від розміру та топології кластера. Отже, лише деякі із цих резонансів даватимуть внесок у спектри екстинкції та розсіяння світла кластером. Інтенсивність розсіяного кластером із  $N$  частинок електромагнітного випромінювання у далекій зоні не є простою сумою інтенсивностей полів, розсіяних такою ж кількістю індивідуальних частинок. Наприклад, для кластера із  $N = 16$  фактор підсилення поля становить 100. Якщо ж порівнювати із однією наночастиною, то загальне підсилення становитиме  $\sim 1600$  [98]. Щодо розподілу електричного поля у ближній зоні, для кластерів металевих наночастинок виявлене існування так званих “гарячих точок” (hot spots) – областей простору, де густина поля найбільша. Це є результатом інтерференції усіх полів, розсіяних наноча-

стинками. “Гарячі точки” знаходяться у просторі між наночастинками, а їх розташування залежить також від поляризації падаючого світла. Для кластера  $N = 16$  інтенсивність поля у “гарячій точці” зростає приблизно у 24 000 рази [98]. Розподіл поля у “гарячій точці” розміром 15 нм із точністю 1,2 нм експериментально спостерігали у роботі [99]. Методика базується на використанні броунівського руху однієї молекули для зондування локального поля, коли реєструється інтенсивність флуоресценції молекули залежно від її положення.

Частковим випадком кластера є система, що складається із кількох вишикуваних у ряд пар наночастинок. Розподіл поля у ближній зоні такої системи досліджувався у роботі [100] з використанням тривимірного методу FDTD. Чисельним моделюванням встановлено, що підсилення поля відбувається у проміжках між наночастинками, а найбільшого значення воно досягає між наночастинками передостанньої пари. Цікаво, що ця закономірність не залежить від кількості пар. Автори пояснюють дане явище ближньо-польовими взаємодіями мультипольних плазмонних резонансів. Метод FDTD також було використано для дослідження підсилення поля у проміжку між двома наночастинками срібла [101]. Вивчався вплив розміру та форми наночастинок на величину підсилення. Виявлено, що незалежно від форми та розміру величина підсилення різко зменшується зі збільшенням проміжку між наночастинками.

### 3. Локалізовані плазмонні резонанси у системах наночастинок. Ефекти міжчастинкових взаємодій

Практичний інтерес становлять ієрархічні структури, утворювальним елементом яких є наночастинок благородних металів. Такими структурами можуть бути наночастинкові димери та більш складні утворення різної просторової організації: одновимірні ланцюжки, двовимірні (пласкі) та тривимірні масиви наночастинок. Цікаво відзначити, що у роботах [102, 103] запропоновано і реалізовано спосіб самоорганізованого (self-assembling) вирощування 1D ланцюжків металевих Au наночастинок на мікрорельєфній поверхні монокристалів полярних напівпровідників типу GaAs, InP, отриманій анізотропним хімічним травленням. Як виявилось, наночастинок золота осаджуються із

розчину його солі  $AuCl_3$  лише на гребенях квазі-періодичного рельєфу поверхні.

Запропоновано також концепцію “плазмонних полімерів” – систем, колективні оптичні властивості яких залежать від повторювального елемента [104]. Крім того, різним може бути ступінь впорядкованості масивів – від строго періодичних до повністю розупорядкованих. З огляду на обмеженість журнального обсягу розглянемо лише одна-два двовимірні системи, які дають достатньо повне уявлення про вплив міжчастинкових взаємодій на оптичні властивості систем наночастинок та можливості їх використання. Дослідженню ЛППР у сильно-зв’язаних масивах наночастинок благородних металів присвячено ґрунтовний огляд [105].

#### 3.1. Одновимірні (ланцюжкові) системи наночастинок благородних металів

Особливості взаємодії плазмонних резонансів у ланцюжках наночастинок благородних металів вивчалися у низці теоретичних [106–109] та експериментальних [110–112] робіт. Перш за все одновимірні системи наночастинок розглядаються у контексті передачі електромагнітної енергії, тобто як своєрідні хвилеводи [113–115]. Ідея використати електродинамічний зв’язок між металевими наночастинками для передачі світла структурою, що менша за довжину хвилі світла була висунута у 1998 р. [113]. З використанням узагальненої теорії Мі для системи 50 нм Ag наночастинок, автори знайшли величину довжини загасання сигналу  $\sim 0,9$  мкм. Крім того, знайдено оптимальну з точки зору пропускання сигналу відстань між центрами наночастинок, що втричі перевищує радіус наночастинок. Щоб запобігти втратам сигналу та збільшити довжину загасання Citrin запропонував розмістити ланцюжок металевих наночастинок у середовище із підсиленням [116]. Ним теоретично було розглянуто таку модель, щоправда не вказано конкретних механізмів підсилення.

Дисперсійні криві плазмонних мод для ланцюжків наночастинок благородних металів шляхом чисельного моделювання отримано у роботах [114, 115]. Виявлено істотну різницю між дисперсіями поздовжньої  $L$  (вектор поляризації світла паралельний ланцюжку) та поперечної  $T$  (цей же вектор перпендикулярний ланцюжку) плазмонних мод. Знайдено також величину групової швидко-

сті поширення оптичного імпульсу, що знаходиться у межах 0,02 с–0,06 с залежно від поляризації світла. Результати моделювання добре узгоджуються із даними експериментальних вимірювань поляризованих спектрів екстинкції ланцюжків 50 нм наночастинок Au [117]. Вимірювання проводилися на ланцюжках із 80 наночастинок та періодом 75, 100 та 125 нм. Показано, що найефективнішою системою є ланцюжок із періодом  $d = 75$  нм ( $d = 3R$ ). Смуга пропускання, що визначає верхню межу швидкості передачі інформації, для такої системи становить  $1,4 \cdot 10^{14}$  рад/с, групова швидкість  $v_g = 4 \cdot 10^6$  м/с. Експериментальне підтвердження передачі електромагнітної енергії вздовж ланцюжка наночастинок внаслідок взаємодії поверхневих плазмонних мод між сусідніми частинками знайдено також у роботі [118] для наночастинок срібла та у [119] для наночастинок Ag і Au.

У роботі [120] розвинуто самоузгоджену модель, засновану на класичному формалізмі сприйнятливості для пояснення взаємодії зонда сканувально-го мікроскопа ближнього поля (scanning near-field optical microscope, SNOM) із металевими наночастинами у ланцюжку. Основними висновками аналізу оптичного ближнього поля є розщеплення поздовжніх та поперечних плазмонних мод, а також існування резонансної частоти, на якій втрачає сигнал мінімальні. Ближньо-польові взаємодії між наночастинами переважають, коли відстань між центрами частинок не перевищує їх подвійного діаметра [121]. Розподіл інтенсивності електромагнітного поля у ближній зоні ланцюжка наночастинок Au спостерігався експериментально з використанням SNOM та фотонного сканувально-го тунельного мікроскопа (PSTM) [122, 123]. Показано, що картина ближнього поля періодичного ланцюжка наночастинок золота визначається як полем ЛППР частинки, так і інтерференцією падаючої хвилі та дифракційних порядків ґратки. Підтверджено відмінність частот ЛППР для різних поляризацій падаючого випромінювання. Електромагнітне поле виявилось сильно сконцентрованим поблизу ланцюжка [122]. Концентрацію поля та гігантське –  $\sim 5000$  разів – підсилення поля у проміжках між частинками спостерігали у роботі [124].

Сьогодні зі співавторами окрім згаданих вище поздовжньої та поперечної мод вперше експериментально виявили існування ще однієї поперечної мо-

ди Т2 у ланцюжках наночастинок золота діаметром  $\sim 92$  нм [125]. Ця мода спостерігається при великих кутах падіння для вектора поляризації, що перпендикулярний ланцюжкові. Мода Т2 виявляє себе як невеликий прогин у спектрі пропускання ланцюжка, розташований з боку коротких хвиль відносно поздовжньої моди  $L$ . З експериментальними спектрами також узгоджуються результати моделювання методом FDTD. Оскільки відстань між наночастинами у ланцюжку становить 140 нм, а відношення  $d/(2R) = 140/92 < 2$ , то можна вважати, що мода Т2 є наслідком ближньо-польових взаємодій між сусідніми наночастинами.

Плазмонні резонанси у ланцюжках наночастинок Au скінченної довжини вивчалися теоретично і експериментально у роботі [126]. Виявлено значне червоне зміщення поздовжньої плазмонної моди у ланцюжку порівняно із спектром індивідуальних наночастинок. Спостерігалася також суттєва немонотонна залежність спектрального положення піка ЛППР як від величини проміжку між частинками, так і від кількості частинок у ланцюжку. Особливо помітним ефект стає для великих ( $>70$  нм) частинок. Автори пояснюють його сукупною дією фазового запізнення та багатократних зв'язків між наночастинами.

Детальний чисельний аналіз розсіяних ланцюжком сферичних наночастинок срібла зроблено у роботі [127]. Виявлено немонотонну залежність спектрального положення та ширини смуги ЛППР залежно від кута падіння світла. Можливість настроювання положення максимуму плазмонного резонансу зміною кута падіння та періоду ланцюжка забезпечує певну гнучкість у конструюванні оптичних сенсорів та хвилеводів. Додаткові можливості контролю за плазмонними резонансами у ланцюжках наночастинок можна отримати заміною суцільних металевих наночастинок на металеві наноболонки [128].

Дуже цікавою є пропозиція використовувати ланцюжок подібних сферичних металевих наночастинок із поступовим зменшенням діаметра та відстані між ними для концентрації (фокусування) світла [129]. Така система діятиме як своєрідна нанолінза, завдяки якій електромагнітне поле підсилюється на порядки величини у проміжку між найменшими наночастинами за рахунок каскадного ефекту. Її можна використовувати для раманівської спектроскопії одиноких молекул, нелі-

нійної спектроскопії, тощо. Ланцюжки металевих наночастинок на поверхні металевих плівок також запропоновано використовувати як подільник пучків поверхневих плазмон-поляритонів [130].

### 3.2. Оптичні властивості плоских двовимірних систем наночастинок

У роботі [131] наведено результати детальних розрахунків спектрів екстинкції одно- та двовимірних масивів наночастинок срібла. Використовувалися точні електродинамічні методи: метод зв'язаних диполів та Т-матриць. Увага в першу чергу зверталася на зміни положення та ширини смуги ЛППР залежно від структури масиву (період, симетрія), розміру наночастинок та напрямку поляризації світла. Діаметр досліджуваних наночастинок становив 5 та 30 нм. Показано, що метод зв'язаних диполів застосовний, коли міжчастинкові відстані удвічі перевершують діаметр наночастинок, що цілком узгоджується з роботою [121]. На менших відстанях істотну роль відіграють ближньо-польові взаємодії. Серед інших важливих висновків роботи [131] варто вказати на немонотонний характер зміщення смуги ЛППР зі зміною періоду двовимірної ґратки наночастинок та збільшення ширини смуги із зменшенням міжчастинкових відстаней. Зміщення спектрального положення плазмонної смуги автори пояснюють внеском дійсної частини запізнювальної дипольної суми, а зміну ширини – уявною її частиною [131]. Розрахунки також продемонстрували незначні відмінності між спектрами двовимірних масивів квадратної та гексагональної симетрії.

Появу вузьких смуг у спектрах екстинкції та розсіяння одно- та двовимірних масивів наночастинок срібла передбачено у роботі [132] з використанням методу зв'язаних диполів та ДДА. Найвузчі смуги з'являються при нормальному падінні світла. Виявлено оптимальну величину міжчастинкових відстаней (періоду ґратки), при якій ширина смуги найменша. Для сферичних наночастинок Ag діаметром 50 нм ця величина становить  $\sim 500$  нм. Масив приплюснутих наночастинок формує більш інтенсивний та довгохвильовий пік, ніж аналогічні масиви продовговуватих або сферичних наночастинок. Чутливість масиву наночастинок до змін показника заломлення навколишнього середовища більш ніж у 4 рази переви-

щує чутливість індивідуальних частинок. Знайдений результат є важливим для побудови відповідних сенсорів.

ґаннорарас досліджував властивості плоских масивів металевих наночастинок, використавши нелокальні моделі діелектричної проникності для опису їх оптичних характеристик [133]. На відміну від локальної (типу Друде) діелектричної функції нелокальна описує ефекти не тільки часової ( $\varepsilon = f(\omega)$ ), а й просторової ( $\varepsilon = f(\mathbf{k})$ ) дисперсії. У випадку щільноспактованих масивів металевих сферичних наночастинок нелокальність приводить до істотної перебудови оптичних спектрів поглинання, що є відображенням домінуючого внеску ближньо-польових взаємодій.

Результати чисельного моделювання (за методом ДДА) спектрів поглинання плоского гексагонального масиву наночастинок срібла приведено у роботі [134]. У розрахунках використовувалася скоригована діелектрична функція наночастинок, що враховує їх розмір ( $\sim 5$  нм). Виявлено розщеплення плазмонного піка поглинання при збільшенні кута падіння світла. Зі збільшенням міжчастинкових відстаней величина розщеплення зменшується, що вказує на послаблення дипольних взаємодій між сусідніми наночастинками. Загалом висновки моделювання підтверджуються експериментальними вимірюваннями методами спектральної еліпсометрії [135].

Доступні на даний час технологічні методики дають можливість виготовляти плоскі (двовимірні) масиви металевих наночастинок із контрольованими геометричними характеристиками. Серед таких методик насамперед згадаємо електронно-променеву літографію, що забезпечує безпрецедентну точність у виготовленні структур [136, 137]. Більш простими та доступними є хімічні методи отримання плоских систем наночастинок, що передбачають поетапне виготовлення спочатку самих наночастинок, а потім укладання їх на поверхні [138–140]. Ефективним методом є так звана “літографія наносфер” (nanosphere lithography, NSL), що дозволяє вкривати наночастинками доволі великі ділянки поверхні [141]. Суть його полягає у напиленні металу на поверхню крізь колоїдну маску, утворену одним або кількома шарами полістиролових кульок субмікронного розміру. Потім маска видаляється розчинником, а на поверхні лишаються острівці металу, які формують

періодичну гексагональну ґратку. У роботі [141] вперше експериментально продемонстровано залежність ЛППР від матеріалу наночастинок, їх розміру та форми, відстані між частинками, матеріалу підкладки та середовища, а також від присутності адсорбованих молекул. Зокрема, виявлено можливість настроювання довжини хвилі максимуму смуги ЛППР у межах 400–6000 нм із точністю 2–6 нанометрів на 1 нм зміни ширини або висоти наночастинки. Чутливість смуги ЛППР до показника заломлення навколишнього середовища становить  $\sim 200$  нм/RIU (тобто на одиницю показника заломлення – refractive index unit). Таке саме значення чутливості отримано і у роботі [142]. Залежність положення смуги ЛППР від показника заломлення середовища є лінійною зі зміщенням у довгохвильовий бік при зростанні показника заломлення [143]. Результати чисельного моделювання оптичних властивостей цих масивів за методом ДДА добре узгоджуються із експериментальними вимірюваннями [143]. Більшої чутливості оптичних характеристик плоских систем наночастинок, виготовлених методом NSL, вдалося досягти шляхом напилення металу на підкладку із профільованою поверхнею. Останню отримують шляхом іонного травлення, результатом чого є утворення періодичної системи заглибин нанометрових розмірів [144]. З іншого боку, шляхом розміщення плоскої системи наночастинок срібла у матриці із високим показником заломлення вдалося змістити смугу ЛППР у ближню ІЧ область ( $\sim 0,9$  еВ), що створює перспективи використання плазмонних наноструктур у діапазоні телекомунікаційних довжин хвиль 1,5 мкм ( $\sim 0,8$  еВ) [145].

Взаємодія між ЛППР, асоційованими із наночастинками Ag та Au, вивчалася за допомогою вимірювань спектрів екстинкції двовимірних масивів частинок, виготовлених методом електронно-променевої літографії [146]. Наночастинки мали форму циліндрів та тригональних призм. Типовий розмір частинок становив 200 нм у діаметрі та 35 нм у висоту; період ґратки знаходився у межах 230–500 нм. Досліджувалися ґратки гексагональної та квадратної симетрії. Виявлено короткохвильове зміщення смуги ЛППР при зменшенні періоду ґратки. Різниця у спектрах систем із наночастинок срібла і золота особливо помітна у видимій області спектра, де міжзонні переходи у золоті стають визначальним чинником оптичного відгу-

ку наночастинок. Іншим важливим результатом є збільшення інтенсивності максимального значення екстинкції при зменшенні міжчастинкових відстаней. Пізніше ми покажемо, що при цьому відбуваються якісні зміни характеру взаємодії електромагнітного випромінювання із ансамблем наночастинок, які ведуть до виникнення колективної резонансної плазмонної моди. Для інтерпретації експериментальних даних автори [146] використали моделювання методом зв'язаних диполів. Результати розрахунків виявилися дуже близькими до експериментальних та свідчать про важливість радіаційної складової міжчастинкових взаємодій. Щоправда, даний метод ігнорує внесок плазмонних мод вищих порядків, які необхідно враховувати для наночастинок розміром понад 50 нм.

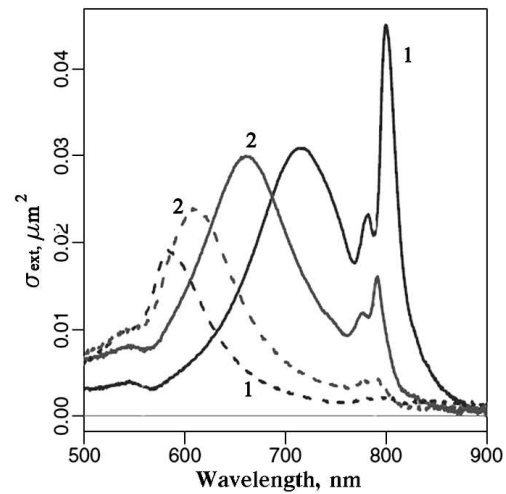
Регулярна структура періодичних двовимірних систем наночастинок приводить до виникнення специфічних рис у міжчастинкових взаємодіях. А саме, періодичність накладає певні обмеження на напрямки, вздовж яких можливе поширення випромінювання [147]. Meier зі співавторами провели детальний теоретичний аналіз цього явища [148]. Вони знайшли, що у випадку квадратної двовимірної ґратки металевих наночастинок сильні дипольні взаємодії з'являються, коли еванесцентний характер поля світлової хвилі, що відповідає певному порядку ґратки, замінюється радіаційним. При сталих ґратки, менших за деяке критичне значення, поля еванесцентні, при більших – переважає радіаційна складова. Теоретичні висновки [148] підтверджено експериментальними вимірюваннями спектрів екстинкції двовимірних масивів наночастинок Au, поданими у роботах [137, 149]. Для систем із періодом ґратки меншим за критичне значення виявлено червоне зміщення та розширення піка ЛППР порівняно з індивідуальними наночастинками. Це відбувається завдяки майже синфазному складанню полів сусідніх наночастинок, що приводить до підсилення компоненти поля у площині масиву. З іншого боку, при перевищенні сталою ґратки критичного значення, поява нового порядку ґратки приводить до раптового зростання розсіяного системою світла, а, отже, до зростання радіаційного загасання ЛППР індивідуальних наночастинок та зменшення часу життя плазмонів [137].

Особливо яскраво взаємовплив плазмонних мод, локалізованих на окремих наночастинках та ди-

фрагованих на періодичній структурі пучків, продемонстровано на прикладі 2D квадратної ґратки, утвореної “нанопаличками” (nanorods) золота [150]. Зразки із “нанопаличками” різного розміру та різним періодом ґратки виготовлялися методом електронно-променевої літографії. У спектрі екстинкції такої системи чітко видно різкий пік, що відповідає взаємодії ЛППР із радіаційною складовою електромагнітного поля дифракційного походження (рис. 8).

Регулярні двовимірні масиви металевих наночастинок не завжди мають перевагу перед масивами із випадковим розташуванням наночастинок у площині. Дослідженню прояву розупорядкування плоских структур наночастинок металів у їх оптичних властивостях присвячено роботи [151, 152]. Khurgin та Sun зазначають, що плазмонні моди із хвильовим вектором  $\mathbf{k} < 2\pi/\lambda$  є випромінювальними (яскравими) та можуть взаємодіяти із світловими пучками під кутом  $\theta(k) = \arcsin(k\lambda/2\pi)$ . Більшість мод  $\mathbf{k} > 2\pi/\lambda$  є безвипромінювальними темними модами, що призводять до дисипації енергії [151]. З цієї причини практичне використання періодичних масивів наночастинок не завжди доцільне. Зокрема це стосується підвищення ефективності світлодіодів, сонячних елементів та детекторів.

У роботах [153, 154], присвячених потенційно перспективним застосуванням 2D ансамблів металевих наночастинок на поверхні напівпровідника, проведено теоретичний аналіз впливу на пропускання світла у напівпровідник як ізольованих частинок, так і 1D нанодротів. Обчислення засновані на модифікованому диференціальному формалізмі для систем рівнянь Максвелла, коли граничні умови спрощуються шляхом введення системи криволінійних неортогональних координат. Тоді 2D ґратка металевих сфер представляється металевою пласкою плівкою зі змінною ефективною товщиною і ансамбль наноточок розглядається як тришарова система, а такий ансамбль у діелектрику на підкладці – як 5-шарова система. Отримані результати розрахунку прогнозують суттєве збільшення пропускання світла у випадку Au наночастинок на поверхні таких напівпровідників, як Si і GaAs порівняно з тією ж підкладкою без наночастинок. При цьому необхідно зауважити, що таке збільшення пропускання світла в далекій зоні супроводжується зменшенням відбивання, у той час



**Рис. 8.** Спектри екстинкції періодичної системи “нанопаличок” золота розміром  $123 \times 85$  нм (1) та  $109 \times 94$  нм (2) із кроком 540 нм. Чітко видно гострий пік дифракційної природи [150]. Суцільна лінія відповідає векторові поляризації, напрямленому паралельно довшій осі “нанопаличок”, штрихова лінія – вздовж коротшої осі

як у ближній зоні цих нанооб’єктів відбивання світла збільшується.

У роботі [152] експериментально виявлено зростання екстинкції та збільшення ширини смуги ЛППР двовимірних масивів нанодисків Au із ростом розупорядкування. Тут же проведено чисельне моделювання методом FDTD у контексті використання масивів наночастинок золота для широкого спектра збирання світла перетворювачами сонячної енергії. Ефекти розупорядкування більш помітні у одновимірних системах металевих наночастинок, ніж у двовимірних масивах [132, 155].

З огляду на викладене вище, цілком несподівано виявилася поведінка спектрів екстинкції пласких масивів  $\sim 100$  нм частинок срібла, виготовлених методом самоукладання (self-assembly) на прозору підкладку [140]. Далекий порядок у таких системах відсутній, середня відстань між частинками у 2–2,5 раза перевищує діаметр наночастинок. Формою наночастинок нагадують неправильні многогранники без явного видовження вздовж котроїсь із осей (рис. 9). Оптичні спектри двовимірної системи різко відрізняються від спектрів водної суспензії наночастинок срібла, із яких виготовлявся масив [156]. Замість широких дипольної та квадрупольної смуг, що перекривають видиму область спектра, виникає вузький пік поглинання

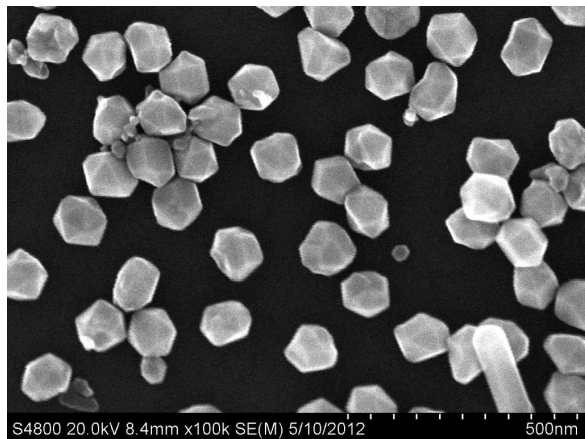


Рис. 9. СЕМ зображення наночастинок срібла, отриманих методом відновлення оксиду срібла воднем

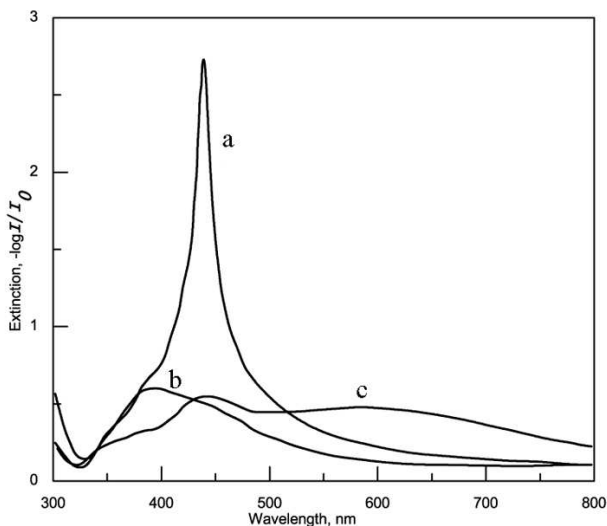


Рис. 10. Спектри екстинкції плаского масиву наночастинок срібла, виготовленого методом самовільного укладання на хімічно модифікованій поверхні (a); b – спектри того ж зразка після висушування пластини із наночастинками, що приводить до утворення агрегатів частинок на поверхні; c – спектр екстинкції вихідної суспензії наночастинок срібла

інтенсивністю  $\log I/I_0 = 2,6-3$ . Тобто, одинарний шар наночастинок срібла послаблює пучок світла приблизно у 1000 разів (рис. 10), що свідчить про виникнення когерентної колективної плазмонної моди. Кількісне порівняння відстаней між частинками у колоїді (кілька мікрметрів і більше) та у пласкому масиві ( $\sim 200$  нм) дає підстави вважати, що нова смуга походить від ближньо-польових

міжчастинкових взаємодій. Дійсно, оптичні спектри аналогічної системи наночастинок срібла, поміщеної у еластичну матрицю, що піддається одно- [157] або двовісному [156] розтягові, починають нагадувати спектри суспензій. Тобто, у міру зростання міжчастинкових відстаней гострота піка поступово зменшується, а у спектрі знову спостерігаються дипольна та квадрупольна моди ЛППР. Варто відзначити реверсивний характер змін спектрів масиву наночастинок у еластомері при багатократному розтягові останнього.

Дещо інший підхід для вивчення ролі міжчастинкових відстаней використано у роботі [158]. Відстань між частинками у масиві контролювалася шляхом зміни іонної сили водної зависі безпосередньо перед процесом самоукладання наночастинок на поверхні. Експериментально виявлено наявність оптимального розміру наночастинок та відстані між ними, що становлять 86 нм та 107 нм, відповідно. Вказане співвідношення діаметр-відстань є вагомим аргументом на користь ближньо-польової природи когерентної моди та цілком узгоджується із висновками робіт [159, 160]. На основі симетричних міркувань [156], а також розрахунків за методом мультиполів [161] зроблено висновок про переважний внесок квадрупольних взаємодій порівняно із дипольними.

У роботі [162] приведено результати вимірювань поляризованих спектрів екстинкції лінійно-смугастого масиву наночастинок срібла. Масив створювався з використанням методу мікроконтактного друку та являє собою періодичну систему смуг шириною  $\sim 1,5$  мкм із наночастинками та без них (рис. 11). На перший погляд, спектри пропускання такої системи повинні різнитися для двох взаємно-перпендикулярних напрямків поляризації падаючого світла – вздовж смуг та перпендикулярно до них. Проте, у випадку нормального падіння, такої залежності не виявлено. Відмінності у спектрах з'являються лише при скісному падінні світла. Це говорить про те, що вказана лінійно-смугаста система наночастинок не відрізняється від аналогічної суцільної системи в оптичному сенсі, а розмір масиву  $\sim 1,5$  мкм можна вважати критичним для виникнення колективної плазмонної моди. Ділянка масиву вказаного розміру містить приблизно 40 наночастинок – такої їх кількості достатньо, щоб вони взаємодіяли зі світлом як система в цілому [162].



#### 4. Вплив підкладки на оптичні характеристики металевих наночастинок та утворених ними систем

Цілком очевидно, що будь-яка наноструктура, а тим більше така, що складається із відокремлених наночастинок, не може існувати без опорної підкладки. Підкладка є важливою частиною будь-якого пристрою для фотоніки чи плазмоніки не лише внаслідок власного внеску у загальний оптичний відгук, а і завдяки специфічним взаємодіям, що виникають між підкладкою та підтримуваною нею наноструктурою. Загальні закономірності розсіяння світла аксіально-симетричними металевими наночастинками, розташованими на або біля підкладки виведені у роботі із використанням методу розширених граничних умов та інтегральним представленням сферичних хвильових функцій [163]. Отримано кутові залежності диференціального перерізу розсіяння для сферичних та сфероїдальних наночастинок залежно від розміру частинки та відстані від поверхні.

Для опису впливу підкладки на оптичні властивості металевих наночастинок Yamaguchi зі співавторами розвинули концепцію індукованих зарядових зображень (induced image charges) [164]. Згідно з цією моделлю металева куля, розташована поблизу підкладки та збуджена електромагнітною хвилею, наводить зарядове дзеркальне зображення у підкладці. Це, у свою чергу, приводить до дипольної взаємодії між наночастинкою та її дзеркальним зображенням. Взаємна орієнтація дипольних моментів, збуджених у металевій наночастинці та її зображенні, може бути паралельною або антипаралельною залежно від орієнтації електричного вектора відносно поверхні (рис. 12). У випадку  $P$ -поляризації (електричний вектор електромагнітної хвилі лежить у площині падіння) дипольні моменти наночастинок та її зображення збігаються, тоді як для  $S$ -поляризації (електричний вектор перпендикулярний площині падіння) вони протилежні. Наслідком цього є різна ефективна поляризованість двох зв'язаних диполів, а отже, різна ефективність екстинкції для світла, поляризованого паралельно та перпендикулярно площині падіння [165]. У роботі [166] показано, що  $P$ -поляризованість більшою мірою піддається впливові підкладки, ніж  $S$ . Максимальні зміни поляризованості наночастинок, зумовлені підкладкою,

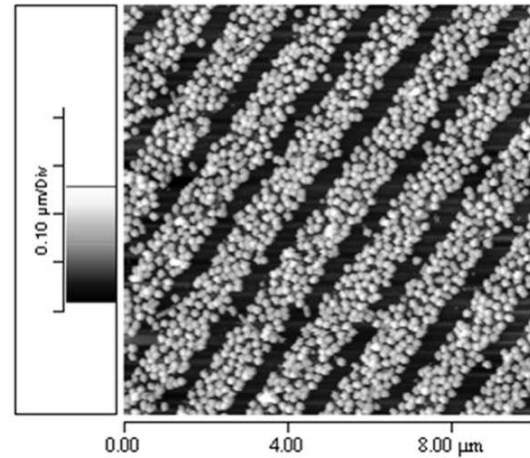


Рис. 11. Лінійно-смугастий масив наночастинок срібла, виготовлений методом мікроконтактного друку на поверхні скляної пластини. Зображення отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа

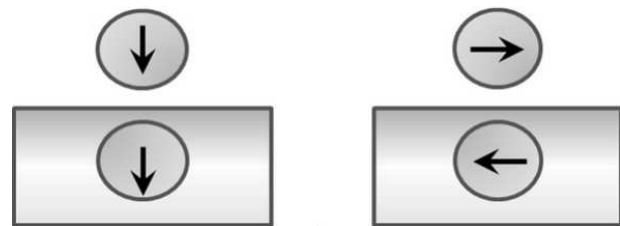
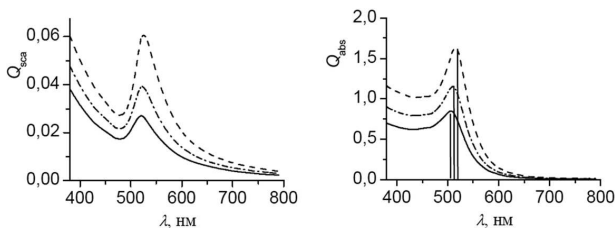


Рис. 12. Взаємна орієнтація дипольних моментів у металевій наночастинці та індукованому зарядовому зображенні наночастинок у підкладці

становлять 27% та 12% для паралельної  $P$  та перпендикулярної  $S$  поляризованості, відповідно. Загалом, як показано у роботах [164, 165], підкладка спричинює зміщення піків поглинання світла металевими наночастинками у довгохвильову область спектра.

Гоженко та ін. розглянули вплив напівнескінченної підкладки на оптичні властивості малої кулястої частинки у електростатичному наближенні [167]. В дипольному наближенні знайдено тензор поляризованості частинки. Показано, що взаємодія зарядів, індукованих у частинці та підкладці полем електромагнітної хвилі, приводить до розщеплення резонансу частинки на чотири резонанси: по два з “червоного” та “синього” боку відносно основного резонансу ізольованої частинки. Авторами також виявлено, що короткохвильові резонанси володіють низькою силою осцилятора та є



**Рис. 13.** Ефективності  $Q_{sca}$ ,  $Q_{abs}$  розсіяння та поглинання світла кулею із золота радіусом  $R = 20$  нм на підкладці з арсеніду галію у вакуумі. Пунктирні та штрих-пунктирні криві – поздовжні та поперечні величини відповідно, суцільні криві – та сама куля, але без підкладки. Адаптовано з роботи [167]

оптично неактивними. Вплив підкладки також веде до збільшення поглинання та розсіяння світла частинкою (рис. 13). Ці висновки узгоджуються із розрахунками методом FDTD [168] та підтверджуються експериментальними результатами, поданими у роботах [169, 170].

Ретельний та глибокий аналіз проблеми оптичних властивостей металевої наночастинки поблизу підкладки проведений у роботі [171]. Розрахунки за точним методом мультипольного розкладу виконані для наночастинок срібла та золота. На прикладі наночастинок срібла детально досліджено спектри екстинкції наночастинки як функцію таких параметрів, як радіус частинки, відстань між частинкою та поверхнею підкладки, показник заломлення підкладки та кут падіння світла. Автори наголошують, що на відміну від простого 3D випадку, коли наночастинка цілком занурена у однорідне суцільне середовище, наявність діелектричної межі поділу двох однорідних середовищ викликає появу двох електромагнітних процесів, що ведуть до якісно різних ефектів. Перший процес відповідає відбиванню падаючої хвилі від поверхні та утворення в результаті сильно неоднорідного розподілу інтенсивності поля поблизу наночастинки. Це так званий “зовнішній ефект” підкладки, який необхідно враховувати, коли розмір частинки менший за відстань між нею та підкладкою. Другий процес пов’язаний із відбиванням від поверхні електромагнітної хвилі, попередньо розсіяної наночастинкою. Утворюється вторинна розсіяна хвиля, яка робить свій внесок у поле, що “вдаряється” у частинку. Такий ефект від підкладки зветься “внутрішнім” і відповідає ситуації, коли частинка розташована від поверхні під-

кладки на відстані, що не перевищує характерний розмір частинки [171]. Наслідком цього є збудження мультипольних плазмонних мод та індуковане підкладкою розщеплення мод. “Внутрішній ефект” підкладки підсилюється при збільшенні показника заломлення підкладки, тобто при збільшенні френелівського коефіцієнта відбиття. Стисло висновки, зроблені у роботі [171], можна подати у такому вигляді. Наявність підкладки докорінно змінює оптичні спектри розташованої поблизу металевої наночастинки. Утворюється складна розвинута структура спектрів із множинними піками ЛППР, спектральне положення та інтенсивність яких залежить від розмірів частинки, її відстані від поверхні, від показника заломлення матеріалу підкладки та кута падіння світла. Останній чинник пов’язаний із порушенням сферичної симетрії, викликаним наявністю межі поділу (аксіальна симетрія), що веде до зняття виродження нормальних відносно підкладки та паралельних дипольних мод. Зазначимо, що перелічені ефекти притаманні наночастинкам срібла, тоді як для золотих наночастинок вони не є достатньо вираженими, що може бути пов’язане із перекриванням частот ЛППР та міжзонних переходів, тобто з більшою дисипацією енергії в Au порівняно з Ag.

Якісно, розглянуті у [167, 171] моделі для ізольованої металевої наночастинки поблизу підкладки, можна застосувати для пояснення впливу підкладки на оптичні спектри 2D масиву наночастинок срібла. Виявляється, поведінка когерентної плазмонної моди, що виникає внаслідок взаємодії між наночастинками [156], істотно залежить від природи підкладки, на якій перебуває весь масив. Перш за все спектральна смуга, пов’язана із такою когерентною плазмонною модою, демонструє помітне зміщення у бік довших хвиль із зростанням показника заломлення матеріалу підкладки [172]. Величина зміщення становить  $\sim 40$  нм при зміні показника заломлення від  $\sim 1,5$  (скло, плавлений кварц) до  $\sim 2$  (ІТО). Різниця між спектрами екстинкції 2D масиву наночастинок Ag стає більш виразною при скісному падінні пучка світла. На рис. 14 показані спектри екстинкції 2D системи наночастинок срібла на підкладках зі скла та ІТО при різних кутах падіння та поляризаціях випромінювання. Значніші зміни спектрів спостерігаються для  $P$ -поляризації (вектор поляризації лежить у площині падіння), що узгоджується із

висновками [166]. У випадку ІТО підкладок, при зростанні кута падіння спостерігається спектральне розщеплення смуги ЛППР. Наявність розщеплення може бути пов'язане як із взаємодією між ЛППР та носіями заряду напівпровідника (ІТО), так і з хвильовими властивостями шару ІТО, про що йтиметься дещо далі у цьому розділі.

У роботі [173] подано результати експериментальних досліджень методом мікроскопії темного поля поведінки плазмонних резонансів у індивідуальних наночастинках срібла за наявності скляної підкладки. Також вивчався вплив показника заломлення середовища поза підкладкою на оптичні спектри наночастинок. Для кількісної оцінки впливу підкладки авторами використаний підхід, базований на понятті ефективного показника заломлення, який враховує як середовище, так і підкладку. Згідно з [173] ефективний показник заломлення визначається як

$$n_{\text{eff}} = \alpha \cdot n_{\text{medium}} + (1 - \alpha)n_{\text{substrate}}, \quad (12)$$

де  $\alpha$  – деякий ваговий коефіцієнт, пропорційний площі контакту частинки з даним середовищем. Завдання полягає у визначенні величини коефіцієнта  $\alpha$ . Далі врахований ефективний показник заломлення використовується для обчислень за теорією Мі. Емпірично знайдене авторами оптимальне значення коефіцієнта  $\alpha = 0,52$  дозволяє використовувати теорію Мі для вивчення ефектів підкладки на оптичні властивості наночастинок срібла. Необхідно відзначити тут, що рівняння (12) є окремим випадком загального рівняння Ліхтенкера (див., наприклад, [34]):

$$\varepsilon_{\text{eff}}^k = f_1 \varepsilon_1^k + (1 - f_1) \varepsilon_2^k, \quad (13)$$

де  $-1 \leq k \leq 1$  і при  $k = 1/2$  отримується рівняння для середнього показника заломлення (12).

У загальному випадку вплив підкладки на оптичні властивості систем наночастинок має складніший характер завдяки багатократному розсіяню та ефектам міжчастинкових взаємодій. Проте основні висновки щодо впливу підкладки справджуються як для однієї частинки, так і для систем частинок [174,175]. Систематичне експериментальне дослідження впливу підкладки на ЛППР системи наночастинок срібла подано у роботі [176]. Плaskий масив наночастинок виготовлено методом наносферної літографії. Підкладками використовувалися плаваний кварц, боросилікатне оптичне

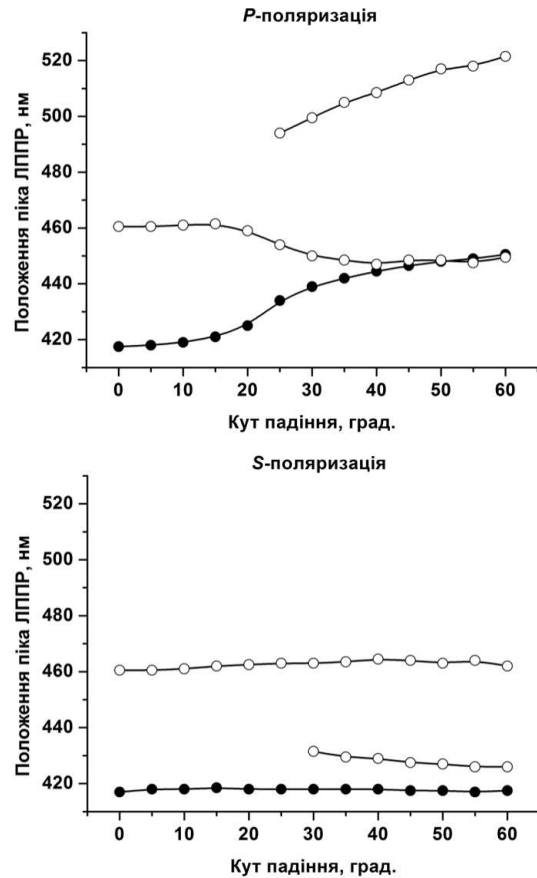


Рис. 14. Спектральне положення максимуму смуги ЛППР 2D системи наночастинок Ag на підкладці зі скла (●) та ІТО (о) для різних кутів падіння світла

скло, слюда або спеціальне скло SF-10 з великим показником заломлення. Виявлено лінійне червоне зміщення піків ЛППР зі збільшенням показника заломлення підкладки із фактором чутливості  $\Delta\lambda_{\text{max}}/\Delta n_{\text{substrate}} = 87 \text{ nm/RIU}$ . З іншого боку, системи наночастинок на підкладках із більшим показником заломлення володіють меншою чутливістю до змін показника заломлення навколишнього середовища.

Цікаві результати отримані для системи наночастинок срібла (острівцевої плівки) на термохроматичній підкладці диоксиду ванадію  $\text{VO}_2$  [177]. При температурі  $30^\circ\text{C}$  матеріал  $\text{VO}_2$  володіє напівпровідниковими властивостями, у той час як при  $80^\circ\text{C}$  він знаходиться у металевій фазі. Завдяки температурно-залежній діелектричній функції  $\text{VO}_2$  з'являється можливість плавної

зміни спектрального положення та форми смуги ЛППР наночастинок срібла у діапазоні температур 30–80 °С. Зокрема, для наночастинок середнього діаметра 133 нм при масовій товщині плівки 10 нм отримано значення зміщення піка ЛППР  $\Delta\lambda_{\text{SPR}} = 250$  нм у короткохвильовий бік. Виявлено, що форма спектрів наночастинок срібла поза смугою ЛППР визначається уявною частиною комплексної діелектричної проникності (поглинанням)  $\text{VO}_2$ . Визначальну роль уявної частини діелектричної проникності  $\text{Im}\epsilon$  підкладки на оптичні властивості наночастинок срібла експериментально визначено у роботі [178]. Температурна реверсивність ефекту, можливість плавного та точного настроювання частоти ЛППР відкриває нові можливості практичного застосування двовимірних структур наночастинок благородних металів.

Окремої уваги заслуговують періодичні масиви наночастинок з періодом співмірним із довжиною хвилі світла. Як вже відзначалося вище, дипольні взаємодії між наночастинками, що утворюють квадратну двовимірну ґратку, зумовлюють, по-перше, зсув та розширення смуг ЛППР, по-друге, приводять до виникнення додаткового довгохвильового резонансу. Мінімум між резонансами відповідає довжині хвилі, при якій порядок ґратки змінює радіаційний характер на еванесцентний [147]. Auguie та ін. також теоретично показали, що внаслідок багатократного розсіяння та дифракції у площині ґратки виникають різкі резонанси, спостережувані у спектрах відбивання та пропускання [179]. Наявність підкладки (асиметричне діелектричне оточення) може повністю пригнітити ґраткові резонанси, тобто дифракцію. Далекодійні взаємодії між частинками у масиві послаблюються підкладкою. Цей ефект особливо важливий при розгляді наночастинок, висота над поверхнею яких менша за період ґратки. Дифракція відновлюється при збільшенні розміру частинок [179].

Селективне пригнічення екстинкції світла у вузькій спектральній смузі спостерігалось для двовимірного масиву наночастинок золота, розташованого на підкладці, що підтримує хвилеводні моди у діапазоні частот ЛППР наночастинок [180]. Хвилеводом використовувався шар ІТО товщиною 140 нм, нанесений на скляну пластинку. Частина енергії плазмонних резонансів у наночастинках перебігає у хвилевод, що призводить до по-

яви двох вузьких провалів у спектрах екстинкції. Плівка ІТО діє як хвилевод на частотах, вищих за частоту відсікання, що за умовами експерименту становить 0,73 еВ. Шляхом збільшення періоду ґратки вздовж однієї з осей можна підстроювати спектральне положення провалів, а коли їх частота збігається із частотою ЛППР наночастинок загальна екстинкція падає до рівня  $\sim 10\%$  порівняно з еталонним зразком. За подальшого збільшення періоду ґратки екстинкція навпаки починає наростати [180].

Soller та Hall змоделювали розсіяння світла двовимірним масивом металевих наночастинок, стохастично розташованих біля пласкої поверхні оптичного хвилевода [181]. Кардинальну перебудову спектра ансамблю наночастинок автори пояснюють взаємодією типу частинка–поверхня–частинка. Виявлено, що міжчастинкові взаємодії підсилюються завдяки наявності підкладки, здатної підтримувати хвилі у поперечному напрямку (хвилеводні або поверхневі моди). Це відбувається внаслідок того, що частина розсіяного частинками світла потрапляє у хвилевод. Позаяк світло у хвилеводі поширюється у площині шару наночастинок, спостерігаються частоти, на яких інтенсивність розсіяного світла зростає. Частоти підсилення відповідають частотам відсікання мод витікання (leaky mode cutoff). На інших частотах інтенсивність розсіяного світла у далекій зоні зменшена. Наслідком є цілковито інший вигляд спектрів розсіяння, відмінний від спектрів шару наночастинок біля підкладки за відсутності хвилевода (рис. 15). Результати моделювання чудово узгоджуються із експериментальними результатами, отриманими для наночастинок срібла різного діаметра на підкладці із Si хвилеводом [181].

Як відомо, дипольні взаємодії між наночастинками добре описуються у квазістатичному наближенні ( $E \propto 1/r^3$ ), коли розмір частинок набагато менший за довжину хвилі світла. Для більших частинок необхідно враховувати взаємодії вищих порядків ( $E \propto 1/r$ ). За наявності біля шару металевих наночастинок плаского хвилевода збудження поверхневих хвиль сприяє дипольно-дипольним взаємодіям, що підлягають закону ( $E \propto 1/\sqrt{r}$ ). В результаті зростає відстань взаємодії, все більше наночастинок стають зв'язаними між собою, що веде до підсилення дипольно-дипольних взаємодій [181].

Розглянемо тепер вплив металевої підкладки на оптичні властивості наночастинок благородних металів. Такі системи є доволі цікавими завдяки взаємодії локалізованих плазмонних резонансів із поверхневими електромагнітними хвилями – плазмон-поляритонами, що поширюються у суцільній тонкій металевій плівці. У роботі [182] з використанням формалізму багатократного розсіяння розв'язані рівняння Максвелла для періодичної системи сферичних наночастинок срібла на тонкій срібній плівці. Теоретично показано, що завдяки наявності наночастинок на одному боці срібної плівки поверхневі плазмон-поляритони збуджуються з обох боків плівки. Проте поверхневі плазмон-поляритони не можуть покинути задню поверхню, якщо тільки вона не має певної шорсткості або відсутня підкладка з високим показником заломлення. За наявності такої підкладки (наприклад, кварцової) енергія поверхневих плазмон-поляритонів перетікає із металевої плівки у підкладку, що приводить до збільшення пропускання системи. Так, плівка Ag товщиною 60 нм на кварцовій підкладці, вкрита з протилежного боку наночастинами срібла, пропускає приблизно 10% світла [182].

Оптичні властивості періодичної квадратної ґратки із приплюснутих сфероїдальних Au наночастинок на золотій плівці товщиною 20 нм вивчалися у роботі [183]. Спектри екстинкції системи наночастинок на підкладці ITO та на Au плівці цілком відрізняються між собою. У першому випадку спостерігається одна смуга ЛППР на довжину хвилі 650 нм. Спектр наночастинок Au на золотій же плівці натомість має дві смуги: одну при 650 нм, другу – при 525 нм. Виникнення короткохвильової смуги автори пояснюють збудженням плазмон-поляритонів на межі поділу середовище–металева плівка, а самі наночастинок – як своєрідну дифракційну ґратку або шорсткість, яка забезпечує механізм збудження плазмон-поляритонів світлом (фазовий синхронізм). Подібні висновки зроблено у роботі [184] на основі розрахунків модальним методом Фур'є та підтверджено експериментальними результатами.

У роботі [185] подано результати детальних експериментальних досліджень взаємодії між ЛППР у 60 нм наночастинок золота та поверхневими плазмон-поляритонами у 45 нм плівці Au. Розсіяне наночастинами світло рееструвалося ПЗЗ-

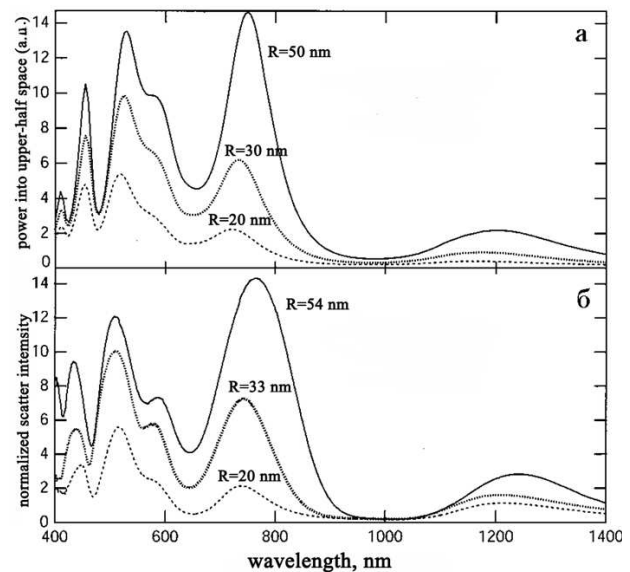


Рис. 15. Теоретичні (а) та експериментальні (б) спектри розсіяння масиву наночастинок Ag різного розміру, розташованих над поверхнею хвилевода. Адаптовано із [181]

камерою за допомогою мікроскопа, що працював у режимі темного поля. Виявлено, що при розташуванні наночастинок на малих ( $\sim 5$  нм) відстанях від поверхні плівки, пригнічення горизонтально поляризованих дипольних мод приводить до вертикальної поляризації розсіяного наночастинами світла та, як наслідок, до характерного зображення наночастинок у вигляді “бублика” (doughnut). Також відзначається помітний зсув смуги ЛППР у довгохвильовий бік.

Децю несподівані експериментальні результати отримані для системи  $\sim 100$  нм наночастинок срібла випадково укладених поверх острівцевої плівки срібла. Опорною підкладкою слугувала скляна пластинка [186]. Масова товщина плівок становила 3–20 нм, тобто з точки зору електропровідності плівки були безпосередньо перед та за порогом перколяції. Спектр екстинкції такої системи характеризується надзвичайно вузьким (FWHM  $\approx 3$  нм) та інтенсивним піком поглинання, що вказує на резонансну природу даного ефекту (рис. 16). Пікове значення коефіцієнта поглинання перевищує 5 одиниць у логарифмічній шкалі, що перевищує динамічний діапазон спектрального приладу та перешкоджає точному вимірюванню коефіцієнта поглинання у максимумі. У той самий час,

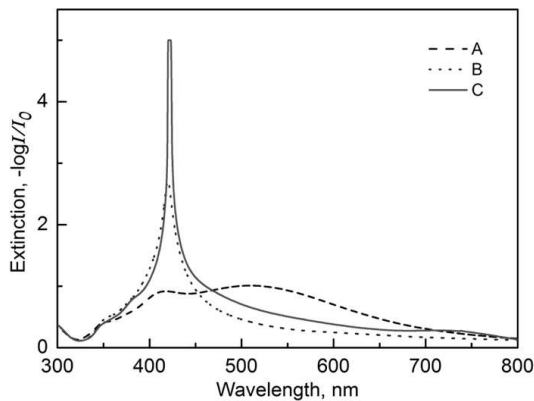


Рис. 16. Спектри екстинкції наночастинок срібла: А – водна завись; В – двовимірний масив на скляній підкладці; С – такий же масив на острівцевій плівці Ag

плівки інших металів (Au, Cu, Cr, Ti) відповідної товщини пригнічують цю когерентну плазмонну моду.

## 5. Деякі практичні застосування наночастинок благородних металів

### 5.1. Сенсори на основі поверхневих плазмонних резонансів у наночастинках

Перспективи практичного застосування наночастинок благородних металів у різних галузях пов'язані із їх винятковими оптичними властивостями. У попередніх розділах згадувалося, що наночастинок благородних металів властива надзвичайно сильна взаємодія із електромагнітним випромінюванням, проявом чого є кількакратне збільшення перерізу відповідного оптичного процесу порівняно із геометричним перерізом частинки. Це уможлиблює візуалізацію наночастинок засобами звичайної оптичної мікроскопії (у режимі темного поля), а залежність спектрального положення смуги ЛППР від показника заломлення навколишнього середовища відкриває шлях до аналітичного вивчення оточення наночастинок [187, 188]. З іншого боку, підсилення поля у ближній зоні металеві наночастинок зумовлює низку специфічних ефектів та значно підвищує поріг детектування оптичних сигналів від різного роду об'єктів, розташованих безпосередньо біля поверхні наночастинок. Тому цілком природним видається використання наночастинок благородних металів як різноманітних сенсорів. Застосування сенсорів на

основі ЛППР у біологічних науках ґрунтовно висвітлено в оглядах [14, 15, 189, 190]. У оглядах [191, 192] також подано теоретичне підґрунтя принципів роботи ЛППР сенсорів та методи виготовлення наноструктур для сенсорної техніки [192]. Огляд [193] присвячено проблемі детектування сахаридів у фізіологічних рідинах за допомогою наночастинок Au та Ag, що є надзвичайно важливо для лікування та профілактики цукрового діабету. Важливий крок на шляху до розуміння природи хвороби Альцгеймера зроблено за допомогою ЛППР сенсора, виготовленого згаданим вище методом NSL [194].

Ми розглянемо коротко принципові засади побудови плазмонно-поляритонних сенсорів та деякі практичні реалізації сенсорів із використанням наночастинок благородних металів. Як уже зазначалося вище, в основі використання ППР у сенсоріці лежить доволі сильна залежність спектрального положення смуг поглинання (екстинкції) при збудженні поверхневих локальних плазмонів і плазмонних поляритонів від діелектричної проникності (показника заломлення) навколишнього середовища [195]. Порівняння чутливості фотохімічних сенсорів на локальних плазмонах і плазмонних поляритонах показало, що вони одного порядку величини [196]. Теоретично методом диференціального формалізму з використанням криволінійних систем координат досліджено вплив форми перерізу металевих нанодротів (трикутний, трапецеїдальний, прямокутний) на величину чутливості сенсорів і показано, що найчутливішими є 1D-системи трикутних нанодротів при однакових площах перерізу. Це зумовлено найбільшим підсиленням електричного поля в цьому випадку, так що максимальна чутливість досягає 250 нм/RIU. Експеримент по вимірюванню екстинкції P-поляризованого світла підтвердив це на системі Au нанодротів висотою ~20 нм при періоді їх розташування в 1D-структурі 750 нм. Шляхом зміни ширини нанодротів у структурі було продемонстровано перетворення локальних плазмонів у поверхневі плазмонні поляритони, що супроводжується збільшенням сили плазмонного осцилятора і чутливості сенсора [197]. Крім того, внаслідок низькотемпературного відпалу ( $\leq 250$  °C) нанодріт трансформується в систему Au наночастинок, а різка зміна спектра екстинкції свідчить про збудження локальних плазмонів.

Нещодавно з'явилася робота, у якій блискуче продемонстровано роботу біосенсора на основі ЛППР із колориметричним детектуванням [25]. Хоча колориметричний метод було запропоновано та реалізовано набагато раніше для детектування полінуклеотидів [198], принцип дії та будова сенсорів в обох випадках різні. У роботі [198] використано явище зміщення довжини хвилі смуги ЛППР зі зміною відстані між наночастинками Au. Поверхня наночастинок хімічно модифікується, внаслідок чого при додаванні до суспензії наночастинок деякої кількості олігонуклеотидів утворювалися тривимірні агрегати наночастинок, відокремлених полінуклеотидними ланцюжками. Колір суспензій із такими агрегатами змінюється відповідно до відстані між наночастинками – при збільшенні відстані колір із синьо-фіолетового стає червоним. Поріг детектування такого сенсора становить приблизно 10 фемтомоль олігонуклеотидів [198].

Інакший підхід здійснено у роботі [25]. Сенсор являє собою прозору пластикову пластину із системою чарунок глибиною 500 нм, діаметром 180 нм та кроком 350 нм. Для надання сенсору плазмонних властивостей на пластину напилювали металеву (Au, Ag) плівку товщиною 90 нм. Метал утворював суцільну плівку на поверхні пластини та на дні чарунок; бічна поверхня чарунок вкривалася наночастинками відповідного металу. Загальна кількість чарунок у сенсорі приблизно один мільярд. Оскільки заглибини у пластині формують чаші, а сенсор змінює колір залежно від умов освітлення та наявності речовини у чарунках подібно до Лікургового келиха, автори дослідження використали цю назву для свого сенсора. Такий сенсор володіє безпрецедентною чутливістю до показника заломлення середовища – близько 46000 нм/RIU! Сенсор забезпечує також детектування гібридизації ДНК, взаємодій між білками, антитілами та патогенних речовин. У той самий час він є простим у використанні та недорогим у виготовленні. Дослідженню колірних характеристик суспензій та плоских систем наночастинок срібла присвячено роботу [199].

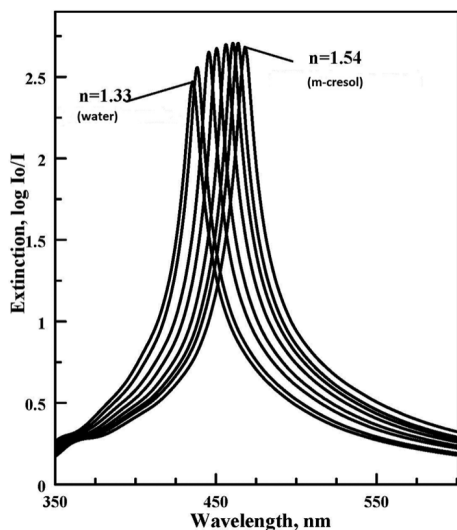
Виявленню гібридизації ДНК-мішені із зондовою ДНК за допомогою наночастинок золота присвячена робота [200]. Завдяки наночастинкам спостерігалось десятикратне підвищення оптичного

контрасту порівняно із шаром зондової ДНК на робочій поверхні сенсора.

У роботі [201] методом мікроскопії темного поля вивчалися оптичні характеристики індивідуальних наночастинок срібла залежно від адсорбованих на їх поверхні молекул 1-гексадекантіолу. Середній розмір наночастинок становив 35 нм, тож у адсорбованому моношарі перебувало приблизно 60000 молекул ( $\sim 100$  зептомоль ( $10^{-21}$  речовини)). Внаслідок наявності адсорбату на поверхні наночастинок спостерігалось зміщення смуги ЛППР наночастинок на  $\sim 40$  нм, що легко реєструється звичайними спектроскопічними приладами. Чутливість ЛППР досліджуваних наночастинок до показника заломлення навколишнього середовища становить 160–235 нм/RIU. Перевагою індивідуальних наночастинок благородних металів як сенсорів є можливість неруйнівного впровадження їх у живі тканини та відсутність токсичних властивостей.

Багато робіт присвячено досліджуванню чутливості смуги ЛППР наночастинок та утворених ними систем до показника заломлення навколишнього середовища [67, 202–207]. Chen зі співавторами вивчали вплив форми та розміру наночастинок золота на поведінку смуги ЛППР у середовищах із різним показником заломлення [205]. Наночастинки були дисперговані у воді, зміна показника заломлення здійснювалася шляхом змішування води із гліцерином ( $n \approx 1,47$ ). Авторами виявлено деякі закономірності у реакції ЛППР на зміну показника заломлення рідини. Максимум смуги ЛППР для видовжених наночастинок знаходиться у довгохвильовій частині спектра, тому такі наночастинки придатні для використання у сенсорах у ближньому ІЧ діапазоні. Наночастинки сферичної форми володіють найменшою чутливістю, що визначається як відношення спектрального зміщення смуги ЛППР до зміни показника заломлення  $S = \Delta\lambda/\Delta n$ . У випадку наносфер Au чутливість становить 44 нм/RIU, тоді як для наночастинок із загостреними відгалуженнями цей показник  $S = 703$  нм/RIU. Взагалі, чутливість наночастинок підвищується як тільки вони набувають видовженої форми, а кінцівки стають загостреними (наноантена), тобто коли реалізується щонайбільше підсилення поля в околі частинки.

Оскільки для відстеження змін показника заломлення реєструються незначні зміщення смуги



**Рис. 17.** Зміщення колективної плазмонної смуги плаского масиву наночастинок срібла внаслідок зміни показника заломлення оточення. Крайні спектри відповідають показнику заломлення  $n = 1,33$  (вода) та  $n = 1,54$  (*m*-крезол)

ЛППР, ширина цієї смуги може істотно впливати на точність вимірювань. Тому для порівняння ефективності різних наноструктур як сенсорів показника заломлення доцільно ввести параметр добротності (figure of merit – FOM), що визначається із співвідношення [67]:

$$FOM = \frac{S_{RIU}^{HM}}{FWHM(nm)}, \quad (14)$$

де FWHM – повна ширина смуги на половині висоти. Так, згідно з результатами роботи [205], параметр FOM для здвоєних нанопірамід уг'ятеро більший за такий для розгалужених наночастинок – 4,2 проти 0,8, хоча чутливість нанопірамід  $S = 400$  нм/RIU менша за чутливість розгалужених наночастинок  $S = 703$  нм/RIU.

Теоретичний порівняльний аналіз наночастинок Ag, Au, та Cu як сенсорів показника заломлення проведено у роботі [67] на основі квазістатичного наближення. Спектри сферичних наночастинок розраховувалися за теорією Мі, а видовжених наночастинок – за теорією Релея–Ганса. Нагадаємо, що суть наближення Релея–Ганса полягає у малому контрасті частинки порівняно з навколишнім середовищем, так що поле всередині частинки можна замінити падаючим. Тому наближення Релея–Ганса застосовне до малих порівняно з довжиною

хвилі частинок, але дещо більших, ніж у теорії Релея. Визначені із розрахунків параметри чутливості та FOM дають змогу стверджувати, що сферичні та видовжені наночастинок Ag володіють значно кращими характеристиками, ніж наночастинок Au та Cu аналогічної форми. Чутливість та FOM наночастинок міді із відносним видовженням 6–8 дещо перевищують величину цих параметрів для аналогічних наночастинок золота. З огляду на дешевизну міді це дозволяє наночастинкам Cu видовженої форми успішно конкурувати із золотом у сенсорних пристроях.

Загальні висновки щодо спектральної чутливості смуги ЛППР індивідуальних наночастинок благородних металів до показника заломлення середовища цілком застосовні і до масивів наночастинок. У роботі [202] подано результати досліджень пласких масивів ромбічних наночастинок Ag, виготовлених методом NSL. Частинок мають загострені кінці, тому слід очікувати великих значень чутливості. З аналізу спектральних змін смуги ЛППР масиву знайдено величину чутливості  $S = 267$  нм/RIU при досить значній ширині смуги FWHM > 120 нм. Як вже згадувалося вище, вузький інтенсивний резонансний пік властивий пласкій системі сферіодальних наночастинок Ag, утвореній методом самовільного укладання на хімічно модифікованій поверхні [156]. Збільшення показника заломлення середовища, що оточує наночастинок, приводить до зміщення піка у довгохвильовий бік (рис. 17) [204]. Чутливість такої системи  $S = 167$  нм/RIU є меншою, ніж для масиву ромбічних наночастинок, проте завдяки значно меншій ширині смуги ЛППР в останньому випадку FWHM  $\approx 40$  нм величина параметра FOM удвічі вища і становить 4,3. З цієї точки зору надзвичайно перспективно виглядає двошарова структура, утворена наночастинками срібла на тонкій (5–20 нм) плівці срібла [186]. Повна ширина на половині висоти смуги ЛППР структури становить всього 3–5 нм, що дає змогу значно покращити характеристики відповідних сенсорів.

У роботі [207] досліджувалися наночастинок золота, що утворюють пласкі масиви двох типів на поверхні Si: масиви першого типу складаються із квадратних у плані окремих наночастинок, тоді як другий масив утворений подвійними частинками із проміжком між вершинами квадратів. Більшою чутливістю володіють масиви другого типу, що є



наслідком значного підсилення поля у проміжку між частинками. Сенсорні властивості тривимірних систем наночастинок золота розглядаються у роботі [208]. До окремої групи можна зарахувати сенсори на основі волоконно-оптичних пристроїв із вбудованими наночастинами. Конструкцію сенсора наведено на рис. 18. Sharma та Gupta провели теоретичне моделювання волоконно-оптичного сенсора із наночастинами сплаву Ag–Au [209] та наночастинами ядро (Ag, Au)–оболонка (CdS, PbS, CdSe, ZnO) [210]. У роботі [211] цими авторами проведено порівняльний аналіз волоконно-оптичних сенсорів на основі поверхневих плазмон-поляритонів у плівках Ag та Au із такими, де використовуються ЛППР у наночастинках.

Застосуванням методу спектроскопії ЛППР високого розділення (HR–LSPR) продемонстровано можливість вимірювання надзвичайно малих змін довжини хвилі смуг у спектрах екстинкції наночастинок благородних металів, викликаних незначними ( $< 3 \cdot 10^{-4}$ ) змінами показника заломлення середовища [212]. Згідно з [212] спектральне зміщення може бути апроксимоване як

$$\Delta\lambda_{\max} = m(n_2 - n_1)(1 - e^{-2d/l_d}), \quad (15)$$

де  $m$  – показник чутливості (нм/RIU),  $n_2$  та  $n_1$  – показники заломлення двох різних середовищ, у яких розміщено сенсор,  $d$  – ефективна товщина аналізованого середовища ( $n_2$ ),  $l_d$  – довжина загасання електромагнітного поля у нанометрах.

Сенсором використовували структури наночастинок Ag та Au, виготовлені методом NSL. Зміна показника заломлення досягалася шляхом послідовного прокачування робочої камери газами He та Ar і He та N<sub>2</sub>. Показники заломлення газів He, Ar, та N<sub>2</sub> відповідно дорівнюють 1,000036, 1,000281 та 1,000298. Таким чином, вперше продемонстрована можливість детектування інертних газів за допомогою ЛППР сенсорів. Методом HR–LSPR спектроскопії також зареєстровано сліди вологи на сенсорі. Порівнювалися сигнали при послідовному прокачуванні сухого газу N<sub>2</sub> та повітря вологістю 40%. Спектральне зміщення при цьому становило  $\Delta\lambda_{\max} = 0,63$  нм, що відповідає товщині шару води на наночастинках 0,024 нм. Слід зауважити, що у роботі [213] проведено порівняння ефективності збудження поверхневих поляритонів методами призми повного відбивання (ATR) і ди-

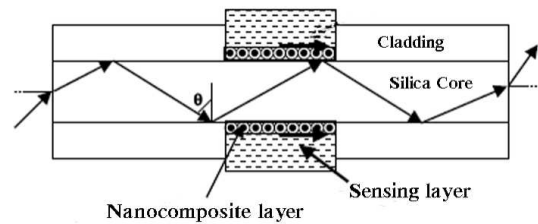


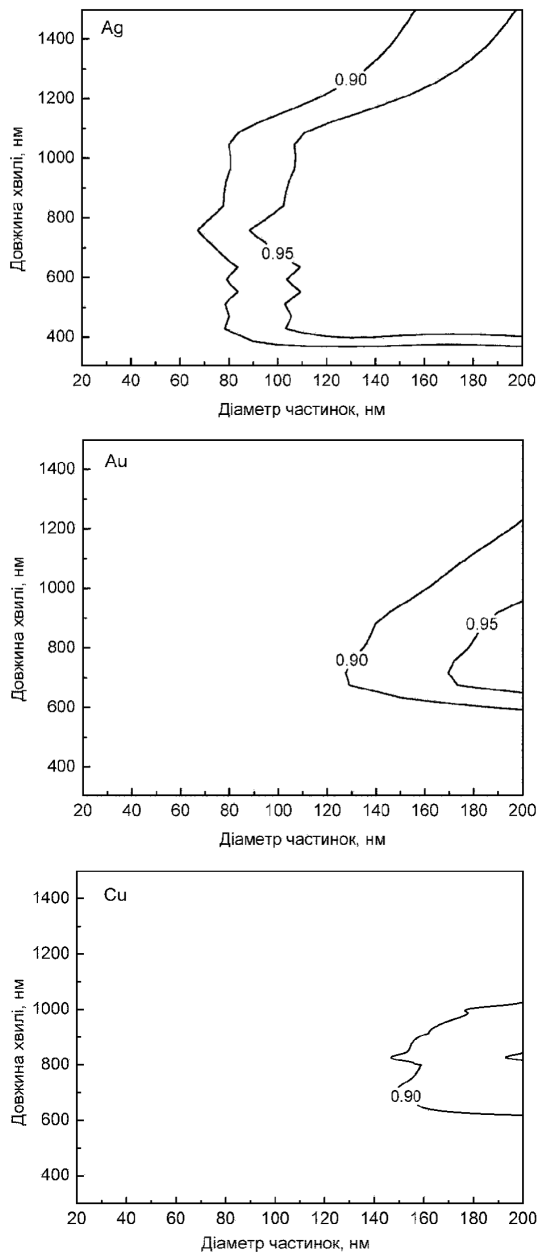
Рис. 18. Будова волоконно-оптичного сенсора із використанням наночастинок благородних металів [210]

фракційної ґратки та показано, що у першому випадку більша чутливість сенсорів досягається при великих показниках заломлення (рідини), а у другому – при малих показниках (гази).

## 5.2. Плазмонна фотовольтаїка

Підвищення ефективності перетворювачів сонячної енергії пов'язане насамперед із уловлюванням якомога більшої кількості електромагнітного випромінювання у широкому спектральному діапазоні [214]. Одним із шляхів досягнення цієї мети є використання металевих наноструктур, у яких можливе виникнення поверхневих електронних збуджень – локалізованих поверхневих плазмонів і плазмон-поляритонів, що поширюються вздовж межі поділу метал–діелектрик. За посередництва таких структур світло можна “стискати” у тонкий шар субмікронної товщини, що, з одного боку, веде до зменшення товщини фотовольтаїчних елементів, а з другого боку – до збільшення поглинання світла. Саме завдяки істотно асиметричній діаграмі розсіяння світла наночастинами з'являється можливість концентрації світла у певних напрямках [215].

Покращення характеристик фотовольтаїчних елементів за допомогою металевих наночастинок може відбуватися за двома сценаріями [216]. По-перше, наночастинок використовуються для розсіяння падаючого сонячного світла у товщу напівпровідника. Завдяки багатократному розсіянню зростає частка поглинутого напівпровідником світла. По-друге, збуджені у наночастинках локалізовані плазмонні резонанси посередництвом ближнього поля взаємодіють із напівпровідником, збільшуючи ефективний переріз розсіяння. Обидва процеси дозволяють зменшувати фізичну товщину фотовольтаїчного елемента при збереженні його оптичної товщини. Існує певний оптималь-



**Рис. 19.** Лінії однакового альбедо (оптичної ефективності) на рівні 0,9 та 0,95 наночастинок Ag, Au та Cu залежно від діаметра наночастинок та довжини хвилі. Розрахунки проводилися за теорією Мі

ний діапазон розмірів металевих частинок, оскільки дуже малі частинки ( $\leq 0,1\lambda$ ) сильно поглинають світло, що призводить до втрат. У той самий час, їх розмір повинен відповідати умовам збудження

ЛППР, тобто не має перевищувати довжину хвилі світла.

Порівняльною кількісною характеристикою наночастинок різної природи та розміру як розсіювачів електромагнітної енергії зручно використовувати їх альбедо – відношення енергії електромагнітного поля, що розсіюється наночастинками, до енергії падаючої електромагнітної хвилі. Tanabe запропонував назвати цю величину оптичною радіаційною ефективністю наночастинок; її знаходять із відношення перерізів розсіяння та екстинкції [217]:

$$\eta_{\text{opt}} = \frac{C_{\text{sca}}}{C_{\text{ext}}} = \frac{C_{\text{sca}}}{C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}}. \quad (16)$$

Для обчислення альбедо наночастинок ряду металів при фіксованих довжин хвиль ним було використано квазістатичне наближення. Одразу значимо, що квазістатичне наближення дає істотно занижені результати. Наприклад, згідно з розрахунками Tanabe, альбедо сферичних наночастинок срібла діаметром понад 150 нм у видимій області спектра перевищує 90%. Із врахуванням ефектів запізнення за теорією Мі відповідний діаметр становить 90 нм [218]. Для більшої наочності спектральні значення альбедо наночастинок різного розміру зручно подати як діаграму у координатах діаметр наночастинок–спектральний діапазон (рис. 19). На діаграмі показано лінії однакових значень альбедо наночастинок срібла, золота та міді на рівні 90% та 95%. Як бачимо, альбедо наночастинок має тенденцію до зростання при збільшенні діаметра частинок. Це відбувається внаслідок збільшення поляризованості великих частинок, а також того, що переріз розсіяння пропорційний  $R^6$ , коли переріз поглинання змінюється пропорційно  $R^3$ .

Крім того, у циклі робіт [219–224] було теоретично розраховано, а в деяких випадках і експериментально спостережено такі нові способи збільшення ефективності сонячних елементів з використанням принципів плазмоніки:

- збільшення пропускання світла у фотоактивну область напівпровідника завдяки тонкій провідній (металевій) плівці з антикорельованим рельєфом, коли реалізується перенос енергії поверхневими плазмонними поляритонами;
- збільшення пропускання світла в напівпровідник і темпа генерації нерівноважних електронно-

діркових пар у ньому завдяки розсіянню світла в далекій зоні і збудженню ближнього електричного поля біля металевих частинок на фронтальній або задній поверхні сонячного елемента;

– збільшення поглинання в напівпровідниковій базі завдяки захопленню (trapping) світла і генерації пар в ближньому полі періодичної системи металевих нанодротів на фронтальній поверхні сонячного елемента. Ефект може досягати 40–60% у випадку Au нанодротів на поверхні GaAs сонячного елемента з бар'єром Шоттки.

Фізичною причиною цих позитивних ефектів є розширення спектральної області fotocутливості і зниження швидкості поверхневої рекомбінації при заміні суцільного провідного покриття на періодичну систему нанодротів (контактна сітка). Результати перевірки зазначених вище теоретичних передбачень частково перевірялися експериментально на Au/GaAs сонячних елементах.

Перспективність використання наночастинок металів (срібла) у фотовольтаїці успішно продемонстрована у роботі [16]. Експериментально порівнювалися три типи тонко-плівкових a-Si:H сонячних елементів: із пласким заднім рефлектором, текстурованим та з рефлектором, вкритим наночастинками срібла. Останній виявив безперечні переваги як у порівняній простоті виготовлення, так і у характеристиках. Частка дифузного відбивання таким рефлектором становить 80% від загального відбивання у діапазоні 520–1100 нм, а струм короткого замикання елемента – 15,1 мА/см<sup>2</sup> (14,8 мА/см<sup>2</sup> для текстурованого).

У роботі [225] детально вивчено вплив морфології наночастинок срібла на оптичні характеристики заднього рефлектора. Наночастинки отримувалися шляхом відпалу тонких плівок срібла. Внаслідок поганого змочування поверхні плівки срібла збігалися (dewetting), утворюючи наночастинки різного розміру та форми. Авторами побудовано структурну фазову діаграму острівцевих плівок срібла залежно від початкової товщини плівки та умов відпалу. Виявлено, що основним чинником впливу структури острівцевої плівки на її оптичні властивості є середній розмір наночастинок, обчислений із коефіцієнта заповнення поверхні. Отриманим у такий спосіб наночастинкам властиве підвищене власне поглинання у всій видимій області спектра, яке автори пояснюють полікристалічною будовою наночастинок. Для інтерпретації експери-

ментальних результатів роботи використовувалася теорія Мі. На нашу думку, зростання поглинання у довгохвильовій області пов'язане, у першу чергу, із формою наночастинок – приплюснутих еліпсоїдів – для яких теорія Мі непридатна. Експериментально встановлено, що найефективнішими розсіювачами світла є Ag наночастинки розміром понад 100 нм, а починаючи від ~160 нм ефективність розсіяння виходить на насичення [225]. Зростання квантової ефективності мікрокристалічних сонячних елементів  $\mu\text{cSi:H}$  із вкритим наночастинками срібла заднім рефлектором також продемонстровано у роботах [226]. Покриття шару наночастинок прозорим провідним оксидним шаром (ZnO) веде до зменшення оптичних втрат.

Hägglund зі співавторами показали, що нанесення еліптичних нанодисків Au на Si *pn*-перехід призводить як до збільшення, так і до деякого зменшення фотоструму на довжинах хвиль поблизу ЛППР [227]. На довжинах хвиль, що відповідають резонансу, розсіяння назад та сильне поглинання наночастинками призводить до втрат, а отже, до зменшення фотоструму. Навпаки, поза резонансом фотострум зростає. Експериментальні результати та розрахунки методом скінчених елементів показали, що такі зміни фотоструму є проявом радше ЛППР у далекому полі, ніж ближньо-польових ефектів.

Збільшення густини струму короткого замикання та підвищення ефективності перетворення енергії досягнуто і для *p-i-n*-сонячних елементів з аморфного кремнію із фронтальним покриттям наночастинками Au діаметром 100 нм [228]. Внаслідок сильного розсіяння світла наночастинками вперед збільшилася кількість захопленого елементом світла, що зумовило зростання струму короткого замикання на 8,1% та ефективності перетворення енергії на 8,3%. Поверхнева концентрація наночастинок Au становила  $\sim 3,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , тобто наночастинки розташовувалися достатньо далеко одна від одної, щоб їх можна було вважати ізольованими. Це підтверджено зображеннями, отриманими за допомогою електронного мікроскопа [228]. Виникнення міжчастинкових взаємодій у щільноспакваному шарі наночастинок може призвести до значних змін індикатриси розсіяння. Для вивчення наслідків міжчастинкових взаємодій авторами [228] було застосовано теоретичне моделювання сонячного елемента із щільним покриттям

наночастинками методом скінчених елементів. Показано, що існує оптимальне значення поверхневої концентрації наночастинок Au  $\sim 2,9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , при якій струм к.з. та ефективність перетворення енергії зростає утричі порівняно із експериментальними даними. Зростання фотоструму у 1,7 раз теоретично передбачено для тандемних сонячних елементів на основі аморфного та мікрокристалічного кремнію a-Si/ $\mu\text{cSi}$ , вкритих наночастинками срібла [229].

Використання наночастинок срібла на фронтальній поверхні тонко-плівкових та пластинчастих (wafer-based) Si фотоелектричних елементів збільшує кількість поглинутого елементом світла [230]. Наприклад, для пластинчастих елементів із наночастинками спостерігався 7-кратний ріст поглинання на краю забороненої зони кремнію при  $\lambda = 1200 \text{ нм}$ . Слабке поглинання світла поблизу непрямої забороненої зони кремнію є вагомим недоліком цього елемента, тому збільшення поглинання за допомогою наночастинок благородних металів видається дуже перспективним. Для тонкоплівкових сонячних елементів товщиною 1,25 мкм при  $\lambda = 1050 \text{ нм}$  поглинання світла збільшилося у 16 разів порівняно із аналогічним елементом без наночастинок [230].

Завдяки своїй поширеності у природі, технологічності та відсутності токсичних властивостей, кремній досі є основним матеріалом для виготовлення сонячних елементів. Проте пряма заборонена зона кремнію накладає істотні обмеження на його використання у фотовольтаїці. Поглинання фотонів у Si з енергіями приблизно рівними ширині забороненої зони може відбуватися лише за участю фононів. Оскільки таке поглинання дуже слабе, то необхідно збільшувати товщину сонячного елемента. Це одразу призводить до ускладнення та подорожчання технології виготовлення фотоелектричних елементів. Ефективність перетворення світлової енергії падає також внаслідок зростання швидкості рекомбінації електронно-діркових пар у товщі напівпровідника. Розглянути вище механізми впливу наночастинок на характеристики фотоелектричних елементів визначаються здатністю попередніх до розсіяння значної частки випромінювання, що на них падає та збільшенням перерізу поглинання за рахунок ближньопольових ефектів. Проте окрім вказаних ефектів, існує ще один, який лишився дещо осторонь ува-

ги. Йдеться про можливість генерації електронно-діркових пар без участі фононів, а шляхом передачі імпульсу електромагнітної хвилі напівпровіднику через збудження ЛППР у металевих наночастинках. Електродинамічні розрахунки, проведені у роботі [231], вказують не тільки на можливість існування такого механізму, а й дозволяють зробити деякі кількісні висновки. Зокрема знайдено, що поглинання світла кремнієм за участю ЛППР у металевих наночастинках прямо пропорційне величині  $(\hbar\omega - E_g)^2$ . Така ж залежність характерна і для непрямих електрон-фононних переходів, але на відміну від них поглинання за участю ЛППР не залежить від температури. На думку авторів [231], існування описаного методу генерації електронно-діркових пар є вагомим аргументом на користь розташування наночастинок благородних металів у об'ємі напівпровідника, а не на задній чи передній поверхні.

Гетероперехідні кремнієві (n)a-Si:H/(p)c-Si сонячні елементи володіють значно покращеними характеристиками порівняно із традиційними Si p-n-комірками. Тим часом, Losurdo та ін. продемонстрували подальше підвищення ефективності гетероперехідних фотоелектричних елементів за допомогою наночастинок золота [232]. Наночастинки золота наносилися безпосередньо на поверхню a-Si n-типу провідності методом магнетронного напылення. Середній діаметр наночастинок становив 20 нм. При поверхневій концентрації наночастинок  $\sim 1,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  підвищення струму короткого замикання елемента AuHЧ/(n)a-Si:H/(p)c-Si становило 20%, вихідної потужності – 25%, а фактора заповнення – 3% порівняно із елементом без наночастинок. Значення поверхневої концентрації наночастинок майже у 50 разів перевищує знайдене теоретично (див. [228]). Така відмінність може бути наслідком істотної різниці у розмірах наночастинок – 20 нм у роботі [232] проти 100 нм у [228].

Підвищення ефективності фотоелектричних елементів на основі GaAs за допомогою наночастинок срібла продемонстровано у роботі [233]. Періодичний масив наночастинок утворювався на поверхні елемента шляхом напылення крізь маску із анодного оксиду алюмінію. Така методика дозволяє отримувати масиви наночастинок із добре контрольованими розмірами наночастинок та відстанню між ними. Наночастинки являли собою конусоподібні стовпчики середнього діаметра

110 нм. Виготовлялися чотири типи зразків: із наночастинками висотою 55 та 220 нм та поверхневою концентрацією  $1,8 \cdot 10^9$  та  $3,3 \cdot 10^9$   $\text{см}^{-2}$ . Збільшення густини струму короткого замикання на 8% спостерігалось для фотоелектричних елементів, вкритими “високими” наночастинками із більшою поверхневою концентрацією.

Намагання знайти дешевші замітники кремнію привели до появи гібридних сонячних елементів, у яких органічні речовини (спряжені полімери) поглинають світло та стають донорами електронів, транспортуючи при цьому дірки. Неорганічні напівпровідники використовуються як електронні акцептори. Іншою перевагою гібридних сонячних елементів є їх гнучкість. Проте низька, порівняно із традиційними сонячними елементами, ефективність перетворення енергії змушує шукати шляхи до її підвищення. Наночастинки благородних металів видаються перспективними у цьому напрямку. Перш за все завдяки збудженню ЛППР у наночастинках збільшується частка поглинутого світла, що йде на перетворення у електричну енергію. Наприклад, використання наночастинок срібла розміром 2–4 нм у гетероперехідному фотовольтаїчному елементі на основі полі(3-гексилтіофену) (РЗНТ) та [6, 6]-феніл С61 метилового ефіру бутанової кислоти (РСВМ) дозволило майже вдвічі (до 2,2%) збільшити ефективність перетворення сонячної енергії в електричну [234]. Схожий елемент із  $\sim 13$  нм Ag наночастинками демонструє ефективність у 3,69% [235].

У роботі [236] масив наночастинок срібла виготовляли методом наносферної літографії. Значна частина смуги поглинання РЗНТ:РСВМ перекривається зі смугою ЛППР наночастинок. Отримано такі параметри сонячного елемента: густина струму к.з.  $J_{sc} = 7,56$   $\text{мА}/\text{см}^2$ , напруга розімкненого кола  $V_{oc} = 0,56$  В, коефіцієнт заповнення 0,57 при ККД 2,42%. Деякі більших значень вказаних параметрів досягнуто на гібридному елементі із використанням нанодротин Si, вкритих наночастинками Ag діаметром 19, 23 та 26 нм [237]. Густина струму к.з. таких елементів становить 16,6  $\text{мА}/\text{см}^2$ ,  $\eta = 2,47\%$ . Загальне підвищення ефективності елемента за рахунок Ag наночастинок становить 30%.

Kim та Carroll відзначають, що основним механізмом підвищення ККД гібридних фотовольтаїчних елементів із металевими наночастинками

є краща провідність елемента за рахунок “домішкових” енергетичних рівнів, пов’язаних із наночастинками та розташованих у забороненій зоні між найвищою зайнятою (НОМО) та найнижчою незайнятою (ЛУМО) молекулярними орбіталями полі(3-октилтіофену) (РЗОТ) [238]. На думку авторів, внесок розсіяння світла наночастинками у підвищення ефективності є незначним. Це можна легко пояснити малим розміром наночастинок, що використовуються –  $\sim 6$  нм для срібла та  $\sim 5$  нм для золота – для яких, як відомо, поглинання світла домінує над розсіянням. Загалом, кращі результати отримані для наночастинок Ag [238].

Деяку іншу роль наночастинок золота у гібридних сонячних елементах показано у роботі [239]. Наночастинки золота використано як буферний шар для збирання дірок замість широко вживаного провідного полімеру PEDOT:PSS. Останній, як виявилось, досить чутливий до вологи та УФ випромінювання, що значно знижує роботу виходу матеріалу. Шар наночастинок володіє меншим електричним опором, вищим значенням роботи виходу та меншою шорсткістю поверхні порівняно із шаром PEDOT:PSS.

## 6. Заключні зауваження

Отже, ми коротко розглянули оптичні властивості наночастинок благородних металів, пов’язані із особливим видом електронних збуджень – локалізованими поверхневими плазмонами і поверхневими плазмонними поляритонами. Крім сильної просторової локалізації, обмеженої об’ємом наночастинок, іншою особливістю ЛППР є можливість настроювання їх частоти у широкому спектральному діапазоні – від ультрафіолету до ближньої ІЧ області. Наслідком сильної локалізації є гігантське підсилення оптичних та електричних полів у околі наночастинок, що викликає низку явищ, невластивих макроскопічним масштабам. При цьому також зростає ефективний переріз взаємодії випромінювання із речовиною. Форма, розмір наночастинок та діелектричне оточення виявляються основними визначальними чинниками частоти ЛППР наночастинок благородних металів.

Додаткових можливостей контролю електромагнітних полів можна досягти шляхом укладання наночастинок у певні просторові структури, найпростішими з яких є лінійні ланцюжки. Особливості радіаційної та ближньо-польової взаємодії у лі-

нійних структурах приваблюють, перш за все, здатністю до перенесення електромагнітної енергії. Примітно, що поперечні розміри такого хвилеводу значно менші за довжину хвилі світла. Перехід від лінійних одновимірних структур наночастинок до двовимірних викликає появу такого явища як “гарячі точки” – проміжків між наночастинками, де напруженість електромагнітного поля набуває найбільших значень, а разом з нею найбільше посилюються і різні фотофізичні явища: SERS, SEIRA, фотолюмінесценція, фотострум бар’єрних структур і інше.

Завдяки винятковим оптичним властивостям наночастинок благородних металів сфера їх застосування постійно розширюється. Окрім згаданих галузей, таких як сенсорна техніка та фотовольтаїка, передбачається виготовлення на основі наночастинок благородних металів повністю оптично керованих нанорозмірних мереж [240, 241] та генераторів випромінювання у терагерцовому діапазоні [242]. Певні надії пов’язані із використанням плазмонних структур у метаматеріалах – штучно створених середовищах із від’ємним показником заломлення [245, 246]. Розглядається можливість стимульованого підсилення поверхневих плазмонних коливань у наночастинках оптичним випромінюванням, тобто створення “спазерів” [247]. Випадковий характер розподілу металевих наночастинок можна використати для покращення роботи так званих “випадкових” лазерів (random lasers), у яких активне середовище складається із неупорядкованих структур наночастинок, здатних підтримувати інверсну заселеність, а підсилення відбувається завдяки багатократному розсіянню світла [248].

1. E. Ozbay, *Science*, **311**, 189 (2006).
2. H.A. Atwater, S. Maier, A. Polman, J.A. Dionne, and L. Sweatlock, *MRS Bulletin* **30**, 385 (2005).
3. A.V. Zayats and I.I. Smolyaninov, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5**, S16 (2003).
4. Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский, *Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках* (Наукова думка, Київ, 1989).
5. V. Giannini, A.I. Fernández-Dominguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, and S.A. Maier, *Small*, **6**(22), 2498 (2010).
6. В.В. Климов, *УФН*, **178**(8), 875 (2008).
7. M.I. Stockman, *Physics Today*, **39** (2011).
8. M. Brongersma, R. Zia, and J.A. Schuller, *Appl. Phys. A* **89**, 221 (2007).
9. S.A. Maier, *Current Nanoscience* **1**, 17 (2005).
10. S. Nie and S.R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
11. W.E. Doering and S.M. Nie, *J. Phys. Chem. B* **106**, 311 (2002).
12. K.L. Wustholz, A.-I. Henry, J.M. Bingham, S.L. Kleinman, M.J. Natan, R.G. Freeman, and R.P. Van Duyne, *Proc. of SPIE* **7394**, 739403 (2009).
13. T.R. Jensen, R.P. Van Duyne, S.A. Jonson, and V.A. Maroni, *Appl. Spectrosc.* **54**, 371 (2000).
14. J.N. Anker, W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, and R.P. Van Duyne, *Nature Materials* **7**, 442 (2008).
15. B. Sepúlveda, P.C. Angelomé, L.M. Lechuga, and L.M. Liz-Marzán, *Nano Today* **4**, 244 (2009).
16. H. Tan, R. Santbergen, A.H.M. Smets, and M. Zeman, *Nano Lett.* **12**, 4070 (2012).
17. Xiang Zhang, Zhaowei Liu, *Nature Materials* **7**, 435 (2008).
18. N.I. Zheludev, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, S1 (2006).
19. E.L. Falcão-Filho, C.B. de Araujo, and J.J. Rodrigues, Jr., *J. Opt. Soc. Am. B* **24**(12), 2948 (2007).
20. I. Lieberman, G. Shemer, T. Fried, E.M. Kosower, and G. Markovich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4855 (2008).
21. M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, *et al.*, *Trends in Biotechnology* **30**(10), 499 (2012).
22. A.J. Haes and R.P. Van Duyne, *Expert Rev. Mol. Diagn.* **4**(4), 527 (2004).
23. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, *Gold Bulletin*, **40**(4), 270 (2007).
24. D.J. Barber and I.C. Freestone, *Archaeometry* **32**, 33 (1990).
25. M.R. Gartia, A. Hsiao, A. Pokhriyal, S. Seo, G. Kulsharova, B.T. Cunningham, T.C. Bond, and G.L. Liu, *Adv. Optical Mater.* **1**, 68 (2013).
26. S. Padovani, C. Sada, and P. Mazzoldi, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **93**, 10058 (2003).
27. P. Colomban, A. Tournié, and P. Ricciardi, *J. Raman Spectr.*, **40**(12), 1949 (2009).
28. M. Faraday, *Philos. Trans.* **147**, 145 (1857).
29. J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. of the Royal Society of London. Series A*, **203**, 385 (1904).
30. G. Mie, *Annalen der Physik* **25**, 377 (1908).
31. P. Debye, *Annalen der Physik* **335**(11), 57 (1909).
32. М. Борн, Е. Вольф, *Основы оптики* (Наука, Москва, 1973).
33. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Мир, Москва, 1986).
34. Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ* (Наукова думка, Київ, 1999).
35. D.D. Evanoff, Jr., and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13957 (2004).
36. D. Pines, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 184 (1956).
37. R.H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
38. A. Otto, *Z. Phys.* **216**, 398 (1968).
39. E. Kretschmann and H. Raether, *Z. Naturf.* **23A**, 2135 (1968).

40. U. Kreibig and P. Zacharias, *Z. Physik* **231**, 128 (1970).
41. B.J. Messinger, K.U. von Raben, R.K. Chang, and P.W. Barber, *Phys. Rev. Lett.* **24**(2), 649 (1981).
42. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
43. A. Penttila, E. Zubko, K. Lumme, K. Muinonen, M.A. Yurkin, B. Draine, J. Rahola, A.G. Hoekstra, and Y. Shkuratov, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **106**, 417 (2007).
44. H. Kuwata, H. Tamarua, K. Esumi, and K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.*, **83**(22), 4625 (2003).
45. T. Jensen, K.L. Kelly, A. Lazarides, and G.C. Schatz, *J. Cluster Sci.* **10**(2), 295 (1999).
46. I.O. Sosa, C. Noguez, and R.G. Barrera, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6269 (2003).
47. A.L. Gonzalez, J.A. Reyes-Esqueda, and C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **112**, 7356 (2008).
48. P.M. Tomchuk and N.I. Grigorichuk, *Phys. Rev. B* **73**, 155423 (2006).
49. E.S. Kooij, W. Ahmed, H.J.W. Zandvliet, and B. Poelsema, *J. Phys. Chem. C* **115**, 10321 (2011).
50. M.M. Miller and A.A. Lazarides, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, S239 (2006).
51. N.K. Grady, N.J. Halas, and P. Nordlander, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 167 (2004).
52. Yugang Sun and Younan Xia, *Science* **298**, 2176 (2002).
53. Qinghua Zeng, Xuchuan Jiang, Aibing Yu, and Gaoqing Lu, *Nanotechnology* **18**, 035708 (2007).
54. K.A. Bogle, S.D. Dhole, and V.N. Boraskar, *Nanotechnology* **17**, 3204 (2006).
55. S. Pyrpasopoulos, D. Niarchos, G. Nounesis, N. Boukos, I. Zafropoulou, and V. Tzitzios, *Nanotechnology* **18**, 485604 (2007).
56. R. Jin, YunWei Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, and J.G. Zheng, *Science* **294**, 1901 (2001).
57. R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Metraux, G.C. Schatz, and C.A. Mirkin, *Nature* **425**, 487 (2003).
58. P.B. Johnson and R.W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**(12), 4370 (1972).
59. U. Kreibig, and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1995).
60. A. Pinchuk, G. von Plessen, and U. Kreibig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 3133 (2004).
61. O.L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, J.R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063109 (2006).
62. P. Stoller, V. Jacobsen, and V. Sandoghdar, *Optics Letters* **31**(16), 2474 (2006).
63. M. A. van Dijk, A.L. Tchegotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet, and B. Lounis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3486 (2006).
64. Hu Cang, D. Montiel, C. Shan Xu, and Haw Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 044503 (2008).
65. P. Billaud, J.-R. Huntzinger, E. Cottancin, J. Lerme, M. Pellarin, L. Arnaud, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vellee, *Eur. Phys. J. D* **43**, 271 (2007).
66. J.J. Mock, D.R. Smith, and S. Schultz, *Nano Letters* **3**(4), 485 (2003).
67. J.S. Sekhon and S.S. Verma, *Plasmonics* **6**, 311 (2011).
68. Tzu-Chiang Chen, Wen-Kuan Su, and Yao-Leng Lin, *Japanese J. Appl. Phys.* **43**(2A), L119 (2004).
69. D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G.P. Sahoo, S.P. De, and A. Misra, *J. Mol. Liquids* **145**, 33 (2009).
70. N. Felidj, J. Aubard, and G. Levi, *J. Chem. Phys.*, **111**(3), 1195 (1999).
71. J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M.L. de la Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostcheev, and P. Royer, *Plasmonics* **1**, 135 (2006).
72. P. Yang, H. Portalès, and M.-P. Pileni, *J. Chem. Phys.* **134**, 024507 (2011).
73. A. Dmytruk, I. Dmitruk, V. Romaniuk, T. Mikhaïlik, and T. Wagner, *Scripta Mater.* **44**, 1199 (2001).
74. T.R. Barlas, N.L. Dmitruk, and V.R. Romaniuk, *Proc SPIE*, **4938**, 50 (2002).
75. N.L. Dmitruk, T.R. Barlas, O.S. Kondratenko, and V.R. Romaniuk, *Mater. Sci. Engineer. C* **23**, 159 (2003).
76. T. Wenzel, J. Bosbach, A. Goldmann, F. Stietz, and F. Trager, *Appl. Phys. B* **69**, 513 (1999).
77. V.R. Romaniuk, O.S. Kondratenko, O.V. Fursenko, O.S. Cytryn, S.A. Zynyo, A.A. Korchovyi, and N.L. Dmitruk, *Mater. Sci. Engineer. B* **149**, 285 (2008).
78. V.R. Romaniuk, O.S. Kondratenko, S.V. Kondratenko, A.V. Kotko, and N.L. Dmitruk, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **56**, 10302 (2011).
79. E. Hao, S. Li, R.C. Bailey, S. Zou, G.C. Schatz, and J.T. Hupp, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1224 (2004).
80. N.J. Halas, *MRS Bulletin* **30**, 362 (2005).
81. E. Prodan and P. Nordlander, *Nano Letters*, **3**(4), 543 (2003).
82. E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas and P. Nordlander, *Science* **302**, 419 (2003).
83. M.W. Knight and N.J. Halas, *New Journal of Physics* **10**, 105006 (2008).
84. Yanpeng Wu and P. Nordlander, *J. Chem. Phys.* **125**, 124708 (2006).
85. E. Prodan, P. Nordlander, and N.J. Halas, *Nano Letters*, **3**(10), 1411 (2003).
86. R. Bardhan, N.K. Grady, T. Ali, N.J. Halas, *ACS Nano* **4**(10), 6169 (2010).
87. Hui Wang, F. Tam, N.K. Grady, and N.J. Halas, *J. Phys. Chem. B* **109**(39), 18218 (2005).
88. J.J. Penninkhof, C. Graf, T. van Dillen, A.M. Vredenberg, A. van Blaaderen, and A. Polman, *Adv. Mater.* **17**, 1484 (2005).
89. B. Khlebtsov, and N. Khlebtsov, *Nanotechnology* **19**, 435703 (2008).
90. M. Moskovits, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 485 (2005).
91. B.A. Кособукин, *Поверхность* № 12, 5 (1983); V.A. Kosobukin, *Phys. Lett. A* **160**, 584 (1991).
92. K. Tanabe, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15721 (2008).
93. M. Meier and A. Wokaun, *Optics Lett.* **8**(11), 581 (1983).

94. I. Dmitruk, I. Blonskiy, I. Pavlov, O. Yeshhchenko, A. Alekseenko, A. Dmytruk, P. Korenyuk, and V. Kadan, *Plasmonics* **4**, 115 (2009).
95. I. Dmitruk, I. Blonskiy, I. Pavlov, O. Yeshhchenko, A. Alekseenko, A. Dmytruk, P. Korenyuk, V. Kadan, and N. Zubrilin, *Phys. Rev. B* **82**, 033401 (2010).
96. Fei Zhou, Zhi-Yuan Li, Ye Liu, Younan Xia, *J. Phys. Chem. C* **112**, 20233 (2008).
97. B.J. Messinger, K.U. von Raben, R.K. Chang, and P.W. Barber, *Phys. Rev. B* **24**(2), 649 (1981).
98. M. Quinten, *Appl. Phys. B* **73**, 245 (2001).
99. H. Cang, A. Labno, C. Lu, X. Yin, M. Liu, C. Gladden, Y. Liu, and X. Zhang, *Nature* **469**, 385 (2011).
100. Jian-Min Duan, Xu-Feng Li, Li Yao, Shi Pan, and Mao-Du Chen, *Opt. Comm.* **282**, 4005 (2009).
101. M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7607 (2003).
102. T.R. Barlas, N.L. Dmitruk, N.V. Kotova, O.I. Mayeva, and V.R. Romaniuk, *Superlattices and Microstructures* **38**, 130 (2005).
103. N.L. Dmitruk, T.R. Barlas, A. Dmytruk, A. Korovin, and V. Romaniuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 564 (2008).
104. L.S. Slaughter, B.A. Willingham, Wei-Shun Chang, M.H. Chester, N. Ogden, and S. Link, *Nano Lett.* **12**, 3967 (2012).
105. N.J. Halas, S. Lal, Wei-Shun Chang, S. Link, and P. Nordlander, *Chem. Rev.* **111**, 3913 (2011).
106. S. Zou and G.C. Schatz, *Phys. Rev. B* **74**, 125111 (2006).
107. V.V. Gozhenko, D.A. Smith, J.L. Vedral, V.V. Kravets, and A.O. Pinchuk, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8911 (2011).
108. A.F. Koenderink and A. Polman, *Phys. Rev. B* **74**, 033402 (2006).
109. N. Harris, M.D. Arnold, M.G. Blaber, and M.J. Ford, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2784 (2009).
110. R. de Waele, A.F. Koenderink, and A. Polman, *Nano Letters* **7**(7), 2004 (2007).
111. M. Salerno, J.R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg, *Optics Communications* **248**, 543 (2005).
112. J.A. Sioss and C.D. Keating, *Nano Letters* **5**(9), 1779 (2005).
113. M. Quinten, A. Leitner, J.R. Krenn, and F.R. Aussenegg, *Opt. Lett.* **23**(17), 1331 (1998).
114. S.A. Maier, P.G. Kik, and H.A. Atwater, *Phys. Rev. B* **67**, 205402 (2003).
115. M.L. Brongersma, J.W. Hartman, and H.A. Atwater, *Phys. Rev. B* **62**(24), R16356 (2000).
116. D.S. Citrin, *Optics Letters* **31**(1), 98 (2006).
117. S.A. Maier, M.L. Brongersma, P.G. Kik, and H.A. Atwater, *Phys. Rev. B* **65**, 193408 (2003).
118. S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B.E. Koel, and A.A.G. Requicha, *Nature Materials* **2**, 229 (2003).
119. A.F. Koenderink, R. de Waele, J.C. Prangma, and A. Polman, *Phys. Rev. B* **76**, 201403 (2007).
120. C. Girard and R. Quidant, *Optics Express* **12**(25), 6141 (2004).
121. A.O. Pinchuk and G.C. Schatz, *Materials Science and Engineering B* **149**, 251 (2008).
122. J.R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F.R. Aussenegg, and C. Girard, *Phys. Rev. Lett.* **82**(12), 2590 (1999).
123. M. Salerno, J.R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg, *Opt. Comm.* **248**, 543 (2005).
124. L.A. Sweatlock, S.A. Maier, H.A. Atwater, J.J. Penninkhof, and A. Polman, *Phys. Rev. B* **71**, 235408 (2005).
125. K.B. Crozier, E. Togan, E. Simsek, and T. Yang, *Optics Express* **15**(26), 17482 (2007).
126. Q.-H. Wei, K.-H. Su, S. Durant, and X. Zhang, *Nano Lett.* **4**(6), 1067 (2004).
127. A.O. Pinchuk, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4430 (2009).
128. A.O. Pinchuk and G.C. Schatz, *Appl. Phys. B* **93**, 31 (2008).
129. K. Li, M.I. Stockman, and D.J. Bergman, *Phys. Rev. Lett.* **91**(22), 227402 (2003).
130. A.B. Evlyukhin, S.I. Bozhevolnyi, A.L. Stepanov, and J.R. Krenn, *Appl. Phys. B* **84**, 29 (2006).
131. L.L. Zhao, K.L. Kelly, and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7343 (2003).
132. S. Zou and G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **121**(24), 12606 (2004).
133. V. Yannopapas, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 325211 (2008).
134. H. Portales, N. Pinna, and M.-P. Pileni, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4094 (2009).
135. H. Wormeester, A.-I. Henry, E.S. Kooij, B. Poelsema, M.-P. Pileni, *J. Chem. Phys.* **124**, 204713 (2006).
136. N. Felidj, J. Aubard, G. Levi, J.R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F.R. Aussenegg, *Phys. Rev. B* **65**, 075419 (2002).
137. B. Lamprecht, G. Schider, R.T. Lechner, H. Ditlbacher, J.R. Krenn, A. Leitner, and F.R. Aussenegg, *Phys. Rev. Lett.* **84**(20), 4721 (2000).
138. E.S. Kooij, E.A.M. Brouwer, H. Wormeester, and B. Poelsema, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **222**, 103 (2003).
139. Byung-hee Choi, Hyun-Ho Lee, Sunmi Jin, Sangki Chun, and Sang-Ho Kim, *Nanotechnology* **18**, 075706 (2007).
140. S. Malynych, I. Luzinov, and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1280 (2002).
141. C.L. Haynes and R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **105**, 5599 (2001).
142. P. Hanarp, M. Kall, and D.S. Sutherland, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5768 (2003).
143. T.R. Jensen, M.L. Duval, K.L. Kelly, A.A. Lazarides, G.C. Schatz, and R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9846 (1999).
144. E.M. Hicks, X. Zhang, S. Zou, O. Lyandres, K.G. Spears, G.C. Schatz, and R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **109**, 22351 (2005).



145. H. Mertens, J. Verhoeven, A. Polman, and F.D. Tichelaar, *Appl. Phys. Lett.* **85**(8), 1317 (2004).
146. C.L. Haynes, A.D. McFarland, L.L. Zhao, R.P. Van Duyne, G.C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, and M. Kall, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7337 (2003).
147. K.T. Carron, W. Fluhr, M. Meier, and A. Wokaun, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**(3), 430 (1986).
148. M. Meier, A. Wokaun, and P.F. Liao, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**(6), 931 (1985).
149. A. Bouhelier, R. Bachelot, J.S. Im, G.P. Wiederrecht, G. Lerondel, S. Kostcheev, and P. Royer, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3195 (2005).
150. B. Auguie and W.L. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 143902 (2008).
151. J.B. Khurgin and G. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 221111 (2009).
152. Y. Nishijima, L. Rosa, and S. Juodkazis, *Opt. Express* **20**(10), 11466 (2012).
153. N.L. Dmitruk and A.V. Korovin, *JETP Lett.* **89**(2), 75 (2009).
154. N.L. Dmitruk and A.V. Korovin, *Opt. Lett.* **33**(9), 893 (2008).
155. S.M. Kachan and A.N. Pomyavina, *Surface Science* **507-510**, 603 (2002).
156. S. Malynych and G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2896 (2003).
157. С.З. Малинич, *Журн. Фіз. Досл.* **17**(2), 2801 (2013).
158. M.K. Kinnan and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7496 (2010).
159. Chi-Fan Chen, Shien-Der Tzeng, Hung-Ying Chen, Kuan-Jiuh Lin, and Shangjr Gwo, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 824 (2008).
160. W. Khunsin, B. Brian, J. Dorfmueller, M. Esslinger, R. Vogelgesang, C. Etrich, C. Rockstuhl, A. Dmitriev, and K. Kern, *Nano Lett.* **11**, 2765 (2011).
161. B.N. Khlebtsov, V.A. Khanadeyev, J. Ye, D.W. Mackowski, G. Borghs, and N.G. Khlebtsov, *Phys. Rev. B* **77**, 035440 (2008).
162. М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич, *Фіз. Хім. Тв. Тіла* **13**(2), 340 (2012).
163. T. Wriedt and A. Doicu, *Opt. Comm.* **152**, 376 (1998).
164. T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, *Thin Sol. Films* **21**, 173 (1974).
165. A. Pinchuk, A. Hilger, G. von Plessen, and U. Kreibig, *Nanotechnology* **15**, 1890 (2004).
166. V.V. Gozhenko, L.G. Grechko, and K.W. Whites, *Phys. Rev. B* **68**, 125422 (2003).
167. В.В. Гоженко, Л.Г. Гречко, М.Л. Дмитрук, О.Ю. Семчук, *Фіз. Хім. Тв. Тіла* **4**(1), 118 (2003).
168. Y. Wu and P. Nordlander, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7302 (2010).
169. W.R. Holland and D.G. Hall, *Phys. Rev. B* **27**(12), 7765 (1983).
170. W.R. Holland and D.G. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **52**(12), 1041 (1984).
171. J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, D. Manchon, and M. Pellarin, *J. Phys. Chem. C* **117**, 6383 (2013).
172. S.Z. Malynych, N.L. Dmitruk, and I.E. Moroz, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **64**, 20402 (2013).
173. A. Curry, G. Nusz, A. Chilkoti, and A. Wax, *Optics Express* **13**(7), 2668 (2005).
174. N. Stefanou and A. Modinos, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8135 (1991).
175. A. Hilger, M. Tenfelde and U. Kreibig, *Appl. Phys. B* **73**, 361 (2001).
176. M. Duval Malinsky, K.L. Kelly, G.C. Schatz and R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2343 (2001).
177. G. Xu, Y. Chen, M. Tazawa, and P. Jin, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2051 (2006).
178. G. Xu, Y. Chen, M. Tazawa, and P. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 043114 (2006).
179. B. Auguie, X.M. Bendaña, W.L. Barnes, and F.J. Garcia de Abajo, *Phys. Rev. B* **82**, 155447 (2010).
180. S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen, *Phys. Rev. Lett.* **86**(20), 4688 (2001).
181. B.J. Soller, D.G. Hall. *Opt. Soc. Am. B* **19**(10), 2437 (2002).
182. N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **75**, 235426 (2007).
183. N. Felidj, J. Aubard, G. Levi, J.R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg, *Phys. Rev. B* **66**, 245407 (2002).
184. J. Cesario, R. Quidant, G. Badenes, and S. Enoch, *Optics Letters* **30**(24), 3404 (2005).
185. J.J. Mock, R.T. Hill, A. Degiron, S. Zauscher, A. Chilkoti, and D.R. Smith, *Nano Letters* **8**(8), 2245 (2008).
186. S. Malynych and G. Chumanov, *J. Microsc.* **229**(3), 567 (2008).
187. І.В. Блонський, І.М. Дмитрук, О.А. Єщенко, І.А. Павлов, В.М. Кадан, П.І. Коренюк, А.А. Алексєєнко, А.М. Дмитрук, *УФЖ* **54**(1-2), 123 (2009).
188. І.В. Блонський, *УФЖ Огляди* **5**(2), 170 (2009).
189. A.J. Haes and R.P. Van Duyne, *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 920 (2004).
190. J. Zhao, X. Zhang, C.R. Yonzon, A.J. Haes, and R.P. Van Duyne, *Nanomedicine* **1**(2), 219 (2006).
191. N.G. Khlebtsov, *Quantum Electronics* **38**(6), 504 (2008).
192. M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, J.A. Rogers, and R.G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **108**, 494 (2008).
193. K. Aslan, J. Zhang, J.R. Lakowicz, and C.D. Geddes, *J. Fluorescence* **14**(4), 391 (2004).
194. A.J. Haes, W.P. Hall, L. Chang, W.L. Klein, and R.P. Van Duyne, *Nano Letters* **4**(6), 1029 (2004).
195. N.L. Dmitruk, O.I. Mayeva, and M.V. Sosnova, *Encyclopedia of sensors*, by edited C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko (American Scientific Publishers, New York, 2006).
196. M.V. Sosnova, N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, S.N. Mamykin, V.I. Mynko, and O.S. Lytvyn, *Appl. Phys. B* **99**, 493 (2010).

197. N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, O.I. Mayeva, and M.V. Sosnova, *Plasmonics* **4**, 193 (2009).
198. R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin, *Science* **277**(22), 1078 (1997).
199. М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич, І.Є. Мороз, *Журн. Нано- та Електронної Фізики* **5**(3), 03031 (2013).
200. K. Tamada, F. Nakamura, M. Ito, and X. Li, A. Baba, *Plasmonics* **2**, 185 (2007).
201. A.D. McFarland and R.P. Van Duyne, *Nano Lett.* **3**(8), 1057 (2003).
202. S. Zhu, F. Li, C. Du, and Y. Fu, *Sensors and Actuators B* **134**, 193 (2008).
203. T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi, *Optics Letters* **25**(6), 372 (2000).
204. S. Malynych and G. Chumanov, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, S144 (2006).
205. H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, *Langmuir*, **24**, 5233 (2008).
206. K. Hamamoto, R. Micheletto, M. Oyama, A.A. Umar, S. Kawai, and Y. Kawakami, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, 268 (2006).
207. S. Nishiuma, Y. Handa, T. Imamura, M. Ogino, T. Yamada, K. Furusawa, and R. Kuroda, *Japan. J. Appl. Phys.* **47**(3), 1828 (2008).
208. J. Ye, K. Bonroy, D. Nelis, F. Frederix, J. D'Haen, G. Maes, and G. Borghs, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **321**, 313 (2008).
209. A.K. Sharma and B.D. Gupta, *Nanotechnology* **17**, 124 (2006).
210. A.K. Sharma and B.D. Gupta, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **9**, 180 (2007).
211. A.K. Sharma and B.D. Gupta, *Plasmonics* **2**, 51 (2007).
212. J.M. Bingham, J.N. Anker, L.E. Kreno, and R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17358 (2010).
213. М.Л. Дмитрук, О.В. Коровін, С.В. Мамикін, М.В. Сонова, *УФЖ* **54**(6), 559 (2009).
214. S. Mokkapati and K.R. Catchpole, *J. Appl. Phys.* **112**, 101101 (2012).
215. K.R. Catchpole and A. Polman, *Opt. Express* **16**(26), 21793 (2008).
216. H.A. Atwater and A. Polman, *Nature Materials* **9**, 205 (2010).
217. K. Tanabe, *Materials Letters* **61**, 4573 (2007).
218. N.L. Dmitruk, S.Z. Malynych, I.E. Moroz, and V.Yu. Kurylyak, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics Optoelectronics* **13**(4), 369 (2010).
219. N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, and I.B. Mamontova, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 125011 (2009).
220. N.L. Dmitruk and A.V. Korovin, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 055013 (2013).
221. N.L. Dmitruk and A.V. Korovin, *Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Hamburg, 2009), p. 566–569.
222. N.L. Dmitruk and A.V. Korovin, *Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibi-*  
*on/5th World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Valencia, 2010), p. 385–388.
223. N.L. Dmitruk and A.V. Korovin, *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (Hamburg, 2011), p. 237–240.
224. N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, O.Yu. Borkovskaya, A.M. Dmytruk, I.B. Mamontova, and S.V. Mamykin, *Proc. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (Frankfurt, 2012), p. 408–411.
225. S. Morawiec, M.J. Mendes, S. Mirabella, F. Simone, F. Priolo, and I. Crupi, *Nanotechnology* **24**, 265601 (2013).
226. E. Moulin, J. Sukmanowski, P. Luo, R. Carius, F.X. Royer, and H. Stiebig, *J. Non-Crystalline Solids* **354**, 2488 (2008); E. Moulin, J. Sukmanowski, M. Schulte, A. Gordijn, F.X. Royer, H. Stiebig, *Thin Solid Films* **516**, 6813 (2008).
227. C. Hägglund, M. Zäch, G. Petersson, and B. Kasemo, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 053110 (2008).
228. D. Derkacs, S.H. Lim, P. Matheu, W. Mar, and E.T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093103 (2006).
229. K.R. Catchpole and S. Pillai, *J. Luminesc.* **121**, 315 (2006).
230. S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, and M.A. Green, *J. Appl. Phys.* **101**, 093105 (2007).
231. M. Kirkengen, J. Bergli, and Y.M. Galperin, *J. Appl. Phys.* **102**, 093713 (2007).
232. M. Losurdo, M.M. Giangregorio, G.V. Bianco, A. Sacchetti, P. Capezzuto, and G. Bruno, *Solar Energy Materials Solar Cells* **93**, 1749 (2009).
233. K. Nakayama, K. Tanabe, and H.A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 121904 (2008).
234. A.J. Morfa, K.L. Rowlen, T.H. Reilly III, M.J. Romero, and J. van de Lagemaat, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 013504 (2008).
235. S.-S. Kim, S.-I. Na, J. Jo, D.-Y. Kim, and Y.-C. Nah, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073307 (2008).
236. Y.C. Chang, F.Y. Chou, P.H. Yeh, H.W. Chen, S.-H. Chang, Y.C. Lan, T.F. Guo, T.C. Tsai, and C.T. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**(6), 1899 (2007).
237. K. Liu, S. Qu, X. Zhang, F. Tan, and Z. Wang, *Nanoscale Research Letters* **8**, 88 (2013).
238. K. Kim and D.L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 203113 (2005).
239. S.W. Tong, C.F. Zhang, C.Y. Jiang, G. Liu, Q.D. Ling, E.T. Kang, D.S.H. Chan, and C. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 73 (2008).
240. W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
241. L. Dobrzynski, A. Akijouj, B. Djafari-Rouhani, J.O. Vasseur, M. Bouazaoui, J.P. Vilcot, H. Al Wahsh, P. Zielinski, and J.P. Vigneron, *Phys. Rev. E* **69**, 035601R (2004).
242. D.K. Polyushkin, E. Hendry, E.K. Stone, and W.L. Barnes, *Nano Lett.* **11**, 4718 (2011).
243. V.A. Kochelap and S.M. Kukhtaruk, *J. Appl. Phys.* **109**(11), 114318 (2011).

244. Yu.M. Lyaschuk and V.V. Korotyeyev, Ukr. J. Phys. Opt. **13**, 142 (2012).
245. A. Vial, Plasmonics **1**, 129 (2006).
246. A. Alu, A. Salandrino, and N. Engheta, Optics Express **14**(4), 1557 (2006).
247. D.J. Bergman and M.I. Stockman, Phys. Rev. Lett. **90**, 027402 (2003).
248. D.S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini, Nature **390**, 671 (1997).

Одержано 04.12.13

*Н.Л. Дмитрук, С.З. Малинич*

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ  
И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ  
НАНОСТРУКТУР БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

## Резюме

Обзор посвящен исследованиям оптических свойств наночастиц благородных металлов Au, Ag, Cu и образованных ними систем. Реакция таких систем на облучение электромагнитными волнами описывается возбуждением в металлических наночастицах особенного типа электронных квазичастиц – локализованных поверхностных плазмонов и поверхностных электромагнитных волн – поверхностных плазмонных поляритонов. Рассматривается влияние размера, формы, а также диэлектрического окружения изолированных наночастиц благородных металлов на частоту плазмонного резонанса в них. Обсуждаются факторы, ведущие к значительному усилению локальных электрических и магнитных полей в ближней зоне наночастиц. Отдельно рассматриваются эффекты, возникающие вследствие взаимодействия между наночастицами в одномерных линейных и планарных системах наночастиц, а также влияние подложки на оптико-спектральные характеристики систем. Пра-

ктическое приложение наночастиц благородных металлов и их систем проиллюстрировано на примере важных отраслей современных технологий – сенсорной техники и плазмонной фотовольтаике.

*N.L. Dmitruk, S.Z. Malinich*

SURFACE PLASMON RESONANCES AND THEIR  
MANIFESTATION IN THE OPTICAL PROPERTIES  
OF NANOSTRUCTURES OF NOBLE METALS

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(41, Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine;  
e-mail: s.malynych@gmail.com)

## Summary

This review is devoted to the studies of the optical properties of nanoparticles of Cu and noble metals Au and Ag and nanoparticle systems. The response of such systems to the irradiation by electromagnetic waves is interpreted in terms of the excitation of distinct electronic quasiparticles named localized surface plasmons and surface electromagnetic waves named surface plasmon polaritons. The influence of the size, shape, and dielectric environment of isolated metal nanoparticles on the plasmon resonance frequency of nanoparticles is considered. Factors that lead to a significant enhancement of local electric and magnetic fields in particles' near-field are discussed. The effects originating from the interaction between nanoparticles in one-dimensional linear and planar systems of nanoparticles, as well as the substrate effect on the optical and spectral characteristics of the systems, are also discussed. Practical applications of metal nanoparticles and nanoparticle systems are illustrated by the example of important modern technologies such as sensorics and plasmonic photovoltaics.