

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Vita Petrikaitė

HIBRIDINIŲ AUKSO–SIDABRO NANODALELIŲ GENERAVIMAS IŠ PLONŲ
BIMETALINIŲ DANGŲ NAUDOJANT LAZERINĘ ABLIACIJĄ

Magistro studijų baigiamasis darbas

Lazerinių technologijų

studijų programa

Studentas	Vita Petrikaitė
Leista ginti	2022-05-25
Darbo vadovas	dr. Evaldas Stankevičius
Recenzentas	dr. Olegas Eicher–Lorka
Centro direktorius	doc. Aidas Matijošius

Vilnius 2022

Turinys

Įvadas.....	3
1. Teorinis įvadas	4
1.1. Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas	4
1.2. Aukso ir sidabro nanodalelių charakteristikos.....	6
1.3. Nanodalelių generavimas.....	7
1.4. Lazerinė abliacija.....	8
1.4.1. Koloidinio tirpalo formavimasis.....	9
1.5. Lazerinių parametų įtaka	10
1.6. Abliacijos slenkstis	11
1.7. Koloidinio tirpalo stabilumas.....	13
1.8. Bimetalinių nanodalelių klasifikavimas.....	13
1.9. Nanodalelių pritaikymas	14
2. Tyrimo metodika.....	17
2.1. Tūrinio taikinio paruošimas	17
2.2. Dangų paruošimas.....	17
2.3. Nanodalelių generavime naudojami parametrai	18
2.4. Eksperimento schema	19
2.5. Spektrų matavimai	19
2.6. Kokybės įvertinimas	20
3. Aukso ir sidabro hibridinių nanodalelių savybių tyrimas.....	20
3.1. Aukso ir sidabro nanodalelių iš tūrinio taikinio savybių tyrimas	20
3.2. Aukso ir sidabro hibridinių nanodalelių iš plonų dangų savybių tyrimas	23
3.2.1. Plonų dangų abliacijos slenksčiai.....	23
3.2.2. Koloidinių tirpalų iš plonų dangų priklausomybės nuo impulso energijos tyrimas....	24
3.3. Stabilumo analizė.....	30
3.3.1. Nanodalelių iš tūrinių taikinių stabilumas	31
3.3.2. Nanodalelių iš plonų dangų stabilumas	32
Išvados.....	36
Publikacijų sąrašas ir pranešimai mokslinėse konferencijose	37
Literatūros sąrašas	38
Santrauka	46
Summary.....	47
Padėkos.....	48

Įvadas

Nanotechnologija tampa vis svarbesniu aspektu mūsų gyvenimuose, įtraukiama į maisto industriją [1], elektroniką [2], mediciną [3], tekstilę [4, 5]. Pastebėta, kad jos pasižymi ne tik mažu dydžiu, bet ir unikalėmis fizinėmis, cheminėmis ir biologinėmis charakteristikomis kurios makro-medžiagoje nustoja galioti. Išskirtinumas pasireiškia dėl didelio tūrio ir paviršiaus ploto santykio, padidėjusio reaktyvumo arba stabilumo cheminiame procese, padidėjusio mechaninio stiprumo [6]. Papildomas dėmesys sutelkiamas į tauriųjų metalų: aukso ir sidabro nanodaleles, kurioms būdingas elektrinis laidumas, cheminis stabilumas, geros katalizinės funkcijos ir biosuderinamumas [7, 8]. Jos nanotechnologijos srityje išpopuliarėjo dėl plačios sugerties juostos elektromagnetiniame spektre ir dėl pasireiškiančio efekto vadinamo lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu (LPPR), nuo kurio priklauso šių metalų nanodalelių optinės savybės. LPPR – tai dažnis, pasireiškiantis dėl laidžių elektronų virpesių, kurie sukuriama dėl sąveikos su elektromagnetine banga [9, 10]. Vizualus lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso indikatorius yra ryški spalva, nebūdinga makro-medžiagai ir atomams. Tauriųjų metalų nanodalelės plačiai naudojamos įvairiose technologijose: katalizatoriuose, paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje ir optinių bei elektroninių prietaisų komponentuose, kurių savybės priklauso nuo plazmoninių virpesių [8, 10, 11]. Aukso ir sidabro nanodalelių sugertis vyksta skirtingose matomo elektromagnetinio spektro srityse. Norint praplėsti rezonansinio bangos ilgio diapazoną pasitelkiamos hibridinės aukso–sidabro nanodalelės. Hibridinių nanodalelių LPPR pasireiškia tarp Au ir Ag dalelių sugerties smailių, priklausomai nuo medžiagų santykio.

LPPR kvantinį reiškinį galima valdyti keičiant nanodalelių dydį, dispersiją, formą, kompoziciją ir kitas fizines ir chemines charakteristikas [9]. Tam įvykdyti pasitelkiami skirtingi gavimo metodai ir parametrai. Metodai skirstomi į tris grupes: cheminius, fizinius ir biologinius [12]. Jų bendras tikslas yra vienodas ir pasikartojantis nanodalelių nusodinimas.

Šiame darbe nanodalelių generavimo procesas priskiriamas fiziniams metodams. Pasitelkiamas pirmos harmonikos nanosekundinės trukmės impulsų lazeris, kuriuo paveikiamos plonos hibridinės Au–Ag metalų dangos ant stiklo padėklo, esančios vandens tirpale. Šis procesas nereikalauja cheminių reagentų todėl leidžia išvengti nanodalelių paviršiaus užteršimo, būdingo chemiškai paruoštiems analogams. Gautos nanodalelės charakterizuojamos pralaidumo elektroniniu mikroskopu (TEM) ir spektrofotometru.

Šio darbo tikslas yra sugeneruoti hibridines aukso–sidabro nanodaleles iš plonų dangų vandens tirpale, keičiant energiją ir palyginti formuojamų dalelių plazmonines savybes ir stabilumą.

1. Teorinis įvadas

Tūrinių (makro-matmenų) medžiagų (angl. *bulk material*) ir tos pačios medžiagos nanodalelių optinės savybės drastiškai skiriasi. Dydis, forma, dispersija, paviršiaus krūvis, aglomeracijos būseną ir kitos charakteristikos [13] priklausomos nuo generavimo metodo lemia nanodalelių sugerties spektrus ultravioletinėje, regimojoje ir infraraudonosiose zonose. Tauriesiems metalams – auksui ir sidabru – būdingas spalvos pokytis nanoskalėje, kuris priklauso nuo lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso. Šiame skyriuje analizuojamas procesas ir jo priežastys, nanodalelių generavimo būdai ir galimi panaudojimai.

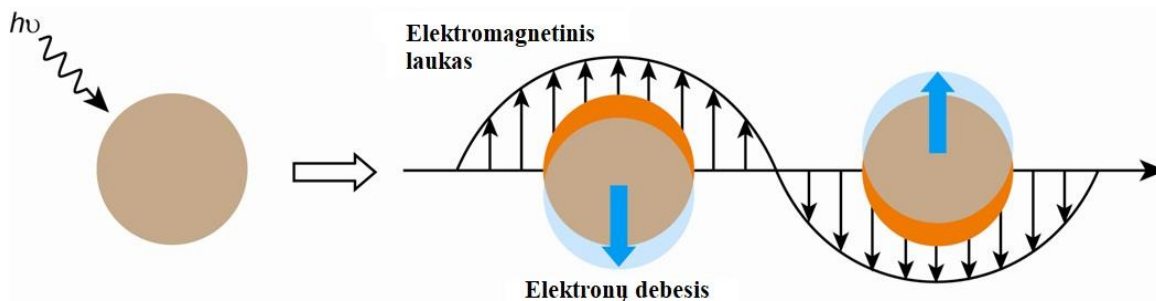
1.1. Lokalizutas paviršiaus plazmonų rezonansas

Aukso ir sidabro medžiagos visų atpažįstamos iš savo specifinių spalvų, tačiau šių metalų nanodalelėms įprastos spalvos nėra būdingos. Nanoskalėje auksui charakteringi rožiniai ir raudoni atspalviai, o sidabru – geltoni. Ryškios spalvos pasireiškia dėl kolektyvinių laisvųjų elektronų virpesių esančių nanodalelės paviršiuje, kurie atsiranda sąveikaujant su šviesos elektromagnetine banga. Šių metalų dalelių rezonansas patenka į regimąją elektromagnetinio spektro sritį todėl spalvomis pasižymi praleidžiamoje ir atspindėtoje šviesoje dėl rezonanso sustiprintos sugerties ir sklaidos [14]. Šis kvantinis reiškinys vadinamas lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonansu (LPPR; angl. *Localized surface plasmon resonance*, sutr. *LSPR*).

LPPR reiškinys vyksta dalelėse, kurių matmenys mažesni už spinduliuotės bangos ilgį. Maži matmenys neleidžia elektronui laisvai sąveikauti tūryje, todėl elektronų sklaida vyksta dalelės paviršiuje, kur yra susikoncentravusi didesnė atomų dalis. Atomai nanodalelėje yra išsidėstę paviršiuje dėl ypatingai didelio paviršiaus ir tūrio santykio (S/V) [15]. Toks išsidėstymas leidžia sąveikauti nanodalelių paviršiaus laisviesiems elektronams su aplinkoje esančiais elektronais. Procesas nėra būdingas tūrinėms medžiagoms, didesnės apimties kompozitams ar pavieniams atomams. Tai įrodo, kad nanodalelių geometrinis dydis ir elektrodinaminės savybės yra svarbus rodiklis lemiantis elektronų ir aplinkos terpėje sugeriamos ir sklaidomos spinduliuotės bangos ilgį [16]. Nanodalelių atomų donoro-akceptoriaus sąveikos atsakingos už chemines ir fizikines savybes, nes paviršiniai atomai sąveikaudami su vidiniais atomais išnaudoja nepilną valentingumą. Elektronas pernešamas iš donoro į akceptorius sudaro krūvio pernašos kompleksą, kuriame molekulės yra laikomos elektrostatinės traukos, Van der Valso jėgos, vandenilinių jungčių ir kt. Nesužadintoje molekulėje elektrono pernaša būna ganėtinai silpna, o sužadintoje būsenoje yra galimas perėjimas iš

donoro S_0 į akceptorius S_1 būseną, kas sudaro pilną elektrono pernašą iš donoro į akceptorius molekulę [17].

Dėl mažesnių už šviesos bangos ilgį dalelės matmenų, elektrinis laukas tam tikru laiko momentu tampa vienalytis visame tūryje, ir suteikia dalelei poliarizuotumą. Laike kintant šviesos elektriniam laukui, nanodalelėje indukuojasi plazmonai. Plazmonais yra vadinami laisvųjų elektronų savitieji svyravimai. Dėl periodiškai kintančių elektronų krūvių virpesių dažnio ir krypties sinchronizavimo jonų gardelės atžvilgiu, su jį sukėlusios elektromagnetinės bangos virpesiais susidaro plazmoninės bangos [7, 11, 18]. Rezonansinis sužadinas vyksta dėl krintančių fotonų sukurtos stiprios sugerties juostos – paviršiaus plazmonų juostos [11]. Metalo nanodalelių dipolis yra indukuojamas elektromagnetinės bangos, o atstojamoji dalelės jėga stengiasi kompensuoti procesą rezonansiniu bangos ilgiu (1.1 pav.) [7, 11, 18]. Maksimali svyravimų amplitudė pasiekama esant lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso dažniui. Dėl šio dažnio vyksta stipri sugertis, kuri ir vadinama – lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonansu. Priklausomai nuo nanodalelių charakteristikų: cheminio elemento, dydžio, formos, aplinkos terpės dielektrinės skvarbos ir kitų – dažnis skiriasi, todėl žinant dažnį ir aplinkos terpės dielektrines konstantas, galima nustatyti apytikslus dalelių matmenis ir geometriją [16].



1.1 pav. Šviesa sukeltos kolektyvinės elektronų osciliacijos: elektronų debesėlis svyruoja elektrinio lauko dažniu. [7]

Lokalizauto paviršiaus plazmono rezonansui priskiriami du svarbūs reiškiniai: šviesos sugertis ir sklaida [19, 20]. Sugertis vyksta fotono energijos perdavimo metu, kad būtų sukelti elektronų ar metalo gardelės virpesiai. Šviesos sklaida vyksta fotonų energijai sužadinus elektronų virpesius, kurie perspinduliuoja fotonus išsklaidytos šviesos pavidalu: krentančios šviesos dažniu (Relėjaus sklaida), arba pakitusiu dažniu (Ramano sklaida). Sugertis ir sklaida daro didelę įtaką nanodalelių dispersijai ir dalelių spalvoms. Gustavas Mie buvo pirmasis paaiškinęs sferinių metalinių nanodalelių koloidų spalvas Maksvelo lygtimis [21, 22]. Pagal Mie teorija apskaičiuota, kad dėl stiprios sklaidos ir sugerties žalioje, regimojo spektro srityje, sferinės aukso nanodalelės pasižymi

raudonai rožine spalva, o sidabru būdinga geltona spalva pasireiškia dėl sugerties mėlynoje spektro srityje leidžiant raudonos ir žalios bangų ilgiams susijungti [22, 23].

1.2. Aukso ir sidabro nanodalelių charakteristikos

Aukso ir sidabras yra taurieji metalai, su centruoto paviršiaus kubine (fcc) kristaline struktūra. Tarp šių metalų galima pastebėti nemažai panašumų: atomo spindulio dydžiai (Ag: 0,14447 nm; Au: 0,14420 nm), elektroneigiamumų vertės pagal Polingo skalę (Ag: 1,93; Au: 2,54), gardelių periodo skirtumas, kuris sidabru $\sim 2,92 \text{ \AA}$ (0,292 nm), o auksui $\sim 2,88 \text{ \AA}$ (0,288 nm) [24]. Bet turi ir skirtumų: aukso atominė masė, tankumas ir jonizacijos energija didesni, taip pat reikalinga didesnė lydymosi temperatūra.

Nanometrų skalėje, tūrinės medžiagos aiškios ir pastovios fizikinės savybės tampa sunkiau kontroliuojamos. Kaip buvo minėta 1.1. skyriuje, tam daro įtaką mažos dalelės didelis paviršiaus ir tūrio santykis. Tyrimas lyginantis 30 nm ir 10 nm dydžio nanodaleles parodė, kad didesnių matmenų dalelėje (30 nm) mažiau nei 20 % visų sudarančių atomų yra paviršiuje, o mažesnėje dalelėje (10 nm), užfiksuota, kad paviršių sudaro 35–40 %. Tokia priklausomybė nuo dydžio įgalina paviršiaus reaktyvumą: chemiškai inertiško ir atsparaus oksidacijai aukso nanodalelės turi chemiškai aktyvų paviršių [15]. Taip pat daro poveikį lydymosi temperatūros mažėjimui, dėl susilpnėjusios sąveikos tarp paviršiuje ir viduje esančių atomų ir didelio energijos kiekio pasiskirstymo paviršiuje. To pasėkoje, centrinės traukos jėgos silpsta, kad paviršiaus atomai galėtų judėti žemesnėje temperatūroje.

Be aukso ir sidabro yra ir daugiau metalų, kurie pasižymi LPPR, tarp jų – aliuminis, paladis, platina, varis. Jų palyginimas pateiktas 1 lentelėje [25]. Kaip galime matyti lentelėje, aukso ir sidabro dalelės išsiskiria stipriausiu LPP rezonansu. Taip pat, turi plačiausią sugerties juostą regimajame elektromagnetiniame spektre. Aukso dalelėse LPPR vyrauja regimojoje ir artimojoje IR spektro dalyje, o sidabro ND apima ir UV sritį, plazmoninės savybės gali pasireikšti nuo 300 nm iki 1200 nm bangos ilgio. Toks platus sidabro spektras suteikia privalumų plazmonikoje, ir pasižymi aukščiausiu elektriniu ir šilumos laidumu tarp visų metalų [25].

Kaip buvo minėta skyriuje (skyrius 1.1) stipri nanodalelių sugertis priklauso nuo dydžio ir formos, ir vizualiai pastebima iš spalvos pokyčio. Priklausomai nuo dydžio ir koncentracijos, sferinės aukso nanodalelės, pasižymi ruda, oranžine, raudona, violetine, mėlyna spalvomis. Aukso dalelės, kurių skersmuo nesiekia 90 nm pasižymi rausva spalva, o didesnės, virš 90 nm, yra violetinės ir mėlynos spalvos [11]. Tyrimas [26] nustatė, kad aukso nanodalelė turi didžiausią absorbcijos efektyvumą, kai skersmuo yra 50 nm, o krintančios bangos ilgis 540 nm. Sidabro sferinėms nanodalelėms būdinga

geltona spalva, didesnio dydžio – ruda. Taip yra dėl sugerties smailių; aukso smailės dažniausiai regimos nuo 500 iki 550 nm, o sidabro prie 400 nm [11].

1 lentelė. Metalų, pasižyminčių lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu, palyginimas [25].

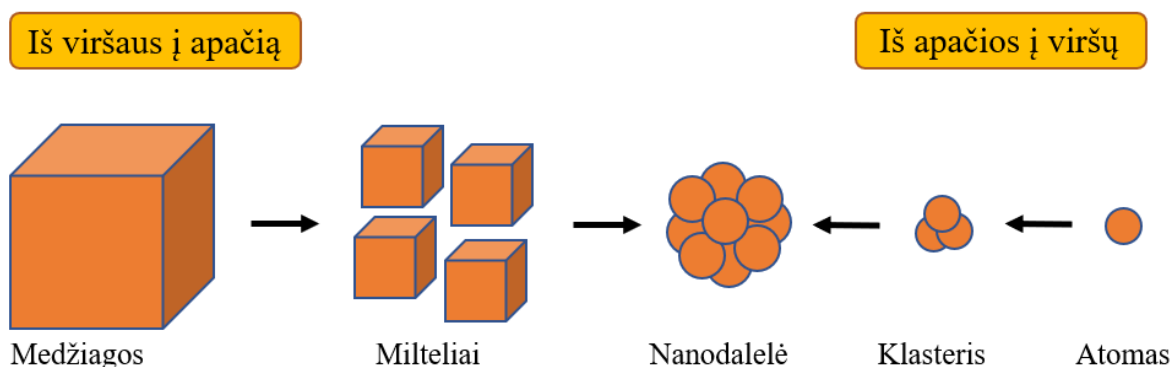
Metalas	Plazmoninės savybės	Cheminės savybės	Nanostruktūrų formavimasis
Auksas	Stiprus LPPR prie bangos ilgių, didesnių už 500 nm	Labai stabilus ir geras biosuderinamumas.	Nuo generavimo metodo priklausančios nanostruktūros
Sidabras	Stiprus PPR, prie 300–1200 nm bangos ilgių	Lengvai oksiduojasi, geras biosuderinamumas	Nuo generavimo metodo priklausančios nanostruktūros
Aliuminis	PPR pasireiškia UV srityje	Stabilus	Litografijos metu gaunamos skirtingos nanostruktūros
Paladis	Netinkamas naudojimui plazmonikoje, žemas našumo koeficientas	Stabilus	Daug įvairių nanostruktūrų
Platina	Netinkamas naudojimui plazmonikoje, žemas našumo koeficientas	Stabilus	Daug įvairių nanostruktūrų
Varis	PPR pasireiškia prie bangos ilgių, didesnių nei 600 nm	Lengvai oksiduojasi	Keletas skirtingų nanostruktūrų

Dar platesnis lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso diapazonas buvo pasiektas pradėjus generuoti bimetalines nanodaleles. Tokios nanodalelės gali būti generuojamos branduolio ir apvalkalo sistemos principu arba iš metalų lydinio. Bimetalinėje dalelėje LPPR įprastai pasireiškia tarp vieno metalo medžiagų nanodalelių sugerties smailių ir priklausomai nuo junginių koncentracijos, nanodalelės smailės krypsta į didesnę koncentraciją sudarančios grynos medžiagos nanodalelių pusę [27]. Šios smailės yra jautrios dalelių dydžiui, formai ir aplinkai, menkas pokytis nulemia jų būklę ir fizikines savybes. Bimetalinių lydinių naudojimas nanodalelių generavimui sumažina lydymosi temperatūrą, padidina biologinį suderinamumą ir palaiko stabilumą [24].

1.3. Nanodalelių generavimas

Nanodalelių generavimas turi daug įvairių galimų būdų. Juos galime išskirti į du tipus: „iš viršaus į apačią“ metodą arba „iš apačios į viršų“ metodą [28]. Metodai skiriasi savo pradine medžiaga, tai vizualiai pavaizduota paveikslėlyje (1.2 pav.). Kairiame paveikslėlio šone matome „iš viršaus į apačią“ proceso pradžią: pradedama nuo stambios medžiagos ją vis mažinant iki nanodalelių susidarymo; paveikslėlio dešiniame šone pavaizduotas „iš apačios į viršų“ metodas, čia nanodalelės formuojamos iš atomų, sudarant klasterius, kol gaunama nanoskalės dydžio dalelė. Abiejų metodų

bendras tikslas yra generuoti, siekiant sukurti stabilias, kontroliuojamos morfologijos nanodaleles greitai ir be didelių sąnaudų.



1.2 pav. Metodų tipų: „iš viršaus į apačią“ ir „iš apačios į viršų“ atvaizdavimas.

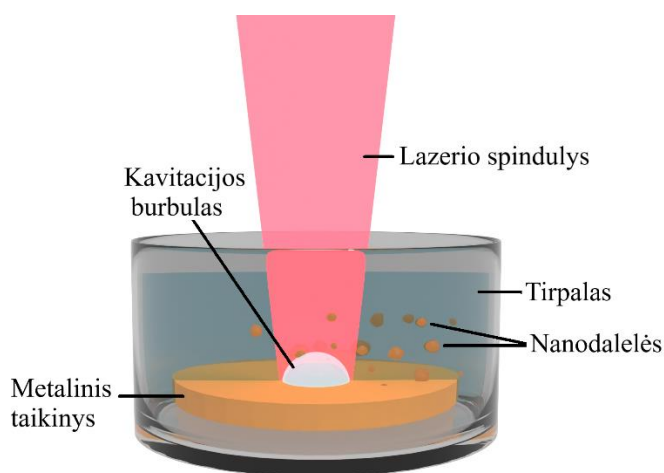
Iš viršaus į apačią metode fizikiniais ir cheminiais būdais nanodalelės yra mažinamos iš stambių medžiagų iki nanodydžio. Jam priskiriami mechanocheminės sintezės [29, 30], terminio garavimo [31], lazerinės abliacijos [32, 33], joninio dulkinimo [34], generavimo iš plonų dangų [16], pirolizės [35] ir panašūs metodai. Iš viršaus į apačią metodas pranašus savo paprastumu, bet susiduriama su paviršiaus cheminiu ir fizikocheminiu pokyčiu, bei netinkamas labai mažų ir laisvų formų dalelių sintezei.

Nanodalelės iš apačios į viršų metodu generuojamos iš atomų, molekulių ir kitų mažų dalelių jungimosi, kuris gali vykti skysčio, dujų ar garų fazėse. Galimi sintezės būdai šiuo principu: fizikinis nusodinimas iš garų fazės [28], mikroemulsijos metodas [35], solvoterminis metodas [36], cheminiai ir biologiniai metodai [37]. Iš apačios į viršų metodas pranašesnis mažesnių nanodalelių generavimu, lengvesniu dydžio kontroliavimu, bet jam svarbios papildomos sąlygos, tokios kaip temperatūra ir slėgis, kurios apsunkina procesą.

1.4. Lazerinė abliacija

Impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose – tai “iš viršaus į apačią” mechaninis metodas, skirtas mikro/nano-struktūrų generavimui tiesiogiai iš stambių medžiagų. Dažniausiai naudojamas tauriųjų metalų nanodalelėms gaminti [38]. Koloidinio tirpalo formavimo principas pateiktas paveikslėlyje (1.3 pav.). Metalinis taikinys, iš kurio bus generuojamos nanodalelės, yra patalpinamas į skystą tirpalą ir jo paviršius paveikiamas lazerine spinduliuote. Kai lazerio impulso tankis viršija abliacijos slenkstį, taikinio paviršius pašalinamas frakcijomis. Frakcijų dydžiai priklauso nuo lazerinių parametrų ir skysčio. Metodas patrauklus, nes turi daug privalumų. Vienas iš jų yra universalumas:

palyginti su įprastais cheminės redukcijos arba nusodinimo metodais, kurie reikalauja specifinių, brangių medžiagų, šis metodas leidžia generuoti daleles iš bet kokios medžiagos. Galima naudoti įvairius metalus ir jų lydinius (Au, Ag, Pt, Fe, In, W, Cu, Ti), puslaidininkius (Si, GaAs, CdSe), oksidus, legiruotas medžiagas, anglies alotropines atmainas [16, 39]. Ir daug įvairių skysčių, įskaitant joninius ir polimerus tirpdančius organinius tirpalus [40]. Kitas privalumas yra gaunamų dalelių grynumas: proceso metu nenaudojami papildomi ligandai, todėl gaunami labai grynai koloidiniai tirpalai su dideliu paviršiaus aktyvumu (nesilpninami dėl cheminių ligandų ar redukuojančių agentų), tai naudinga biomedicinoje ir katalizėje [40]. Tačiau vis dar yra sudėtingų ir sunkiau išsprendžiamų aspektų, tokių kaip specifinio dydžio ir formos nanodalelių gavyba, polidispersiškumo mažinimas ir produktyvumo didinimas [39].



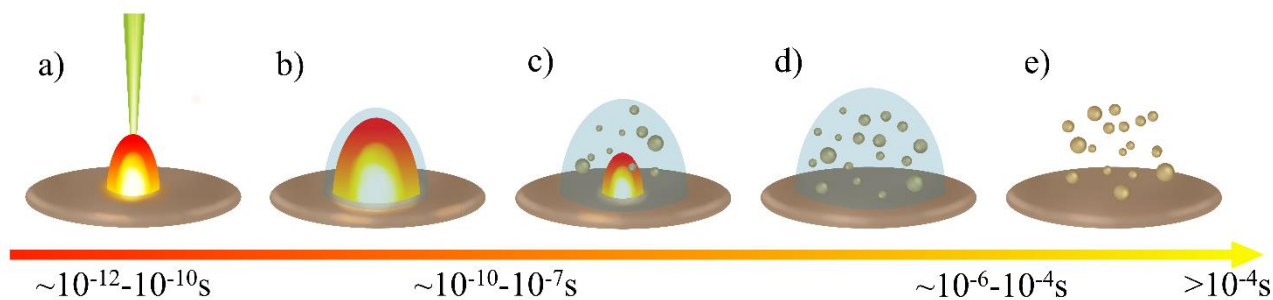
1.3 pav. Metalinių nanodalelių generavimo schema lazerinės abliacijos metodu.

1.4.1. Koloidinio tirpalo formavimasis

Lazerio ir medžiagos sąveika atsiranda dėl ryšio tarp lazerinių parametrų, ir medžiagos savybių. Svarbūs lazeriniai parametrai yra impulso trukmė τ (nanosekundė, pikosekundė, femtosekundė), bangos ilgis λ (infraraudojoji, regimoji, ultravioletinė) ir intensyvumas I (pvz., 10^9 – 10^{13} W/cm²). Taikinio medžiagos morfologinės, mechaninės, elektrinės, optinės (optinė sugertis) savybės daro didelę įtaką [41]. Pavyzdžiui, naudojant metalinį taikinį reikalinga mažesnio intensyvumo abliacijos spinduliuotė nei naudojant puslaidininkį (ignoruoiant atspindžio skirtumą). Tačiau, bet kuriuo atveju, jei spinduliuotės intensyvumas yra gerokai didesnis už abliacijos slenkstį, poveikis gali būti laikomas kongruentus (tapatus) su panašiu plazmos elgesiu [13].

Plazmos, smūginių bangų ir kavitacijos burbulų formavimasis yra pagrindiniai procesai fiksuojami panardintos medžiagos lazerinės abliacijos metu. Šių procesų eigą laiko skalėje iliustruoja 1.4 paveikslas. Pirmiausia, lazerio impulso susidūrimo metu su medžiaga fotonai sugeriami metaluose esančių elektronų. Izoliatorių ir puslaidininkių atveju tik daugiafotonė sugertis gali

sūžadinti elektronus į laidumo juostą taip sukuriant elektronų-skylių poras. Tačiau galimi defektai (priemaišos, vakancijos, mechaniniai ir terminiai apribojimai) skatina sugertį užimdami papildomus energijos lygius juostos tarpe. Metalų sugertį galime laikyti momentine, nes įvyksta po $\approx 10^{-14}$ s nuo susidūrimo. Ši vertė, neskaitant fs lazerių, yra mažesnė už naudojamą impulso trukmę. Tada lazerio energija pernešama į taikinio gardelę sukeldama perėjimą iš kietos į skystą fazę, pusiausvyra pasiekama $\tau = 10^{-12} - 10^{-11}$ s. Po šios sąveikos su medžiaga generuojasi karšta ir tanki plazma $\tau = 10^{-12} - 10^{-10}$ s [42]. Plazmos fazė atlieka svarbų vaidmenį abliacijos procese, nes ji yra šaltinis, leidžiantis formuotis nanodalelėms iš medžiagos. Plazma akimirksniu plečiasi inicijuodama viršgarsinio greičio smūgines bangas tirpale. Paprastai smūginė banga, priklausomai nuo tiekiamos energijos taikiniui, pasireiškia per dešimtis nanosekundžių ($\tau = 10^{-8}$ s). Plazmai plečiantis, aplink ją esantis skystis garuoja, sukurdamas besiplečiantį kavitacijos burbulą. Plėtimasis galiausiai stipriai ribojamas erdvėje dėl karštų garų, kurie didelio susidariusio slėgio verčiami spaudžia skystį ir plazmą. Plazma vėsta ir traukiasi išskirdama energiją per spinduliavimą ir laidumą $\tau = 10^{-10} - 10^{-7}$ s. Šio proceso metu jonizuoti atomai, sudarantys plazmą, rekombinuojasi ir jungiasi, sudarydami sferines nanodaleles. Plazmai kolapsavus visos suformuotos dalelės pasklinda kavitacijos burbule, nes jis plečiasi greičiau nei nanodalelių difuzija. Kavitacijos burbulas gyvuoja $\sim 10^{-4}$ s (priklausomai nuo impulso energijos ir skysčio savybių), jam pradėjus trauktis nanodalelės kaupiasi burbulo paviršiuje. Dalelės išmetamos į skystį jų tūriui viršijus burbulo, ir taip susidaro koloidinis tirpalas [41].



1.4 pav. Lazerinės abliacijos procesai laiko skalėje.

1.5. Lazerinių parametų įtaka

Lazerinės abliacijos proceso rezultatai yra veikiami lazerio charakteristikų. Impulsinei lazerinei abliacijai gali būti naudojami skirtingo tipo lazeriai, tokie kaip: mikrosekundiniai (μ s) [43], milisekundiniai (ms) [44], nanosekundiniai (ns) [45], pikosekundiniai (ps) [46] ir femtosekundiniai (fs) lazeriai [47]. Tyrėjai įrodė, kad kiekvienas lazerio tipas turi savo unikalių pranašumų, o tai labai išplečia pasirinkimo spektrą, kad būtų galima pasiekti įvairių tipų nanomedžiagas pagal poreikį.

Medžiagos skystyje sąveika su skirtingomis impulso trukmėmis pasireiškia skirtingai: mikrosekundiniu lazeriu formuojami nano-lašeliai, o nanosekundiniu, pikosekundiniu ir femtosekundiniu – plazmos pliūpsniai. Bet femtosekundinės lazerinės abliacijos metu ji atsiranda pasibaigus lazerio impulsui [48]. Pastebėta, kad pikosekundinis lazeris išsiskiria tuo, kad jo didelis pasikartojimo dažnis didina nanodalelių generavimą trimis kartais esant tokiam pačiam energijos srautui (fluence) lyginant su femtosekundiniu lazeriu [43, 47].

Dalelių geometriją ir savybes nulemia lazerio bangos ilgis, impulso energija ir trukmė; kuo šie parametrai mažesni, tuo mažesnės dalelės yra išgaunamos. Naudojant didesnę impulsų pasikartojimo dažnį pasiekiamas didesnis generavimo efektyvumas dėl taikomo didesnio kiekio impulsų per tą patį laiko tarpą, tačiau per didelis dažnis gali lemti efektyvaus lazerio spindulio praradimą dėl susidarančių kavitacijos burbuliukų ir sumažinti proceso našumą. Šis reiškinys pastebimas esant dideliame lazerio pasikartojimo dažniui arba didelei energijai, kai kavitacijos burbulo gyvavimo laikas yra tokio paties laipsnio kaip ir laiko tarpas tarp impulsų [49]. Lazeriu generuojama plazma turi savybę būti dalinai nepermatoma šviesai kai dalelių tankis pasiekia kritinę ribą, dėl sugerties ir sklaidos [50, 51]. Tai vadinama plazmos ekranavimu (angl. *Plasma shielding effect*), nes sumažina lazerio energijos kiekį, perduodamą į taikinio paviršių, tuo pačiu prailginant plazmos gyvavimo laiką ir temperatūrą [52]. Jos mastas priklauso nuo plazmos savybių, tokių kaip: elektronų temperatūros ir plazmoje esančių jonų pobūdžio [50]. Šis efektas ne tiek veikia nanodalelių aglomeraciją, kiek sukelia didelį lokalų nanodalelių ir burbuliukų tankį virš taikinio paviršiaus, kuris gali uždengti iki 80 % lazerio galios [53]. Ekranavimo metu, plazma sugeria dalį impulso energijos per elektronų–jonų atvirkštinį Bremsstrahlung (angl. *Inverse Bremsstrahlung*, sutr. IB) arba elektronų neutralų IB procesus [51]. Taigi abliacijos veiksniumas priklauso nuo plazmos ekranavimo efekto. Taip pat reiktų paminėti, kad taikinyje skirtingai sugeria ultravioletinę (UV) ir infraraudonąją (IR) lazerinę spinduliuotę. Abliacijos efektyvumo ir bangos ilgio ryšys kinta priklausomai nuo energijos srauto. Esant trumpesniems bangų ilgiams, abliacijos efektyvumas pasireiškė didesnis esant mažam srautui, o prie didesnių bangos ilgių efektyvumas intensyvėjo didinant lazerinį srautą [42]. Koloidinio tirpalo koncentraciją nulemia abliacijos laikas. Tyrimais nustatyta, kad galima pasiekti iki 4 g/val. abliaciją [49].

1.6. Abliacijos slenkstis

Procesai vykstantys lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveikos metu priklauso ir nuo lazerinių parametrų ir nuo medžiagos fizinių bei cheminių charakteristikų. Metalai išsiskiria nuo dielektrikų ir puslaidininkių dideliu laisvų elektronų tankiu, kuris nulemia elektrinį ir šiluminį

laidumą, elektromagnetinės spinduliuotės poveikį [54]. Tad metalų paviršiaus laidumo juostos elektronai, kurie tipiškai sudaro 10 nm storį, sugeria beveik visą krintančią šviesą. Pirmiausia spinduliuotę sugeria elektronai, dėl trumpo (10 fs–1 ps) tarpusavio susidūrimo laiko, o tada sugerta energija, šilumos pavidalu, perduodama gardelei (užtrunka 1ps–10 ns laiko tarpe) [55]. Šilumos sklidimas medžiagoje, paveikus su nanosekundinės trukmės lazeriu, yra didesnis nei veikiant pikosekundiniu. Veikiant nanosekundiniu režimu, dėl pakankamai laiko šiluminei bangai pasklisti taikinio medžiagoje, aplink lazerinio impulso pramuštą duobutę pakyla temperatūra iki lydymosi (nepasiekia garavimo) ir aplink susidaro šilumos poveikio zona [56]. Nanosekundiniai lazerio impulsai gali pašalinti tikslines medžiagas net esant mažam lazerio intensyvumui tiek garų, tiek skysčio fazėse [48]. Pikosekundinio režimo atveju, energija pasiskirto gylyje.

Lazerinė abliacija prasideda kai paviršiaus atomai sugeria užtektinai energijos, kad nutrūktų tarpatominiai ryšiai [57]. Todėl svarbu išsiaiškinti abliacijos slenkstį, kuris dar vadinamas slenkstiniu energijos tankiu (ang. *the critical fluence*) ir žymimas: F_{th} . Tai vieno impulso optinė energija ploto vienetui. F_{th} eksperimentiškai nustatoma pagal koreliaciją tarp didžiausio energijos tankio (spindulio centre) F_0 ir lazerio spinduliuotės suformuoto kraterio D skersmens:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_{th}}\right), \quad (1)$$

Didžiausią energijos tankį galima rasti žinant vidutinę lazerio galią (P), pasikartojimo dažnį (f) ir pluošto spindulį ω_0 , iš formulės [57, 58]:

$$F_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0 f}, \quad (2)$$

Kraterių skersmuo matuojamas optiniu mikroskopu [59], o pluošto spindulį ω_0 galima rasti grafiškai atidėjus ašyse kraterio diametro kvadrato D^2 priklausomybę nuo impulso energijos E_p logaritmo [57]. O ekstrapoliuojant D^2 į 0, galima gauti lazerinės abliacijos slenkstį $F_{th}(N)$, N – impulsų skaičius.

Lazerio impulsai įgali pašalinti medžiagos sluoksnį Δz , kuris išreiškiamas formule:

$$\Delta z = \delta \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right), \quad (3)$$

kur δ – sugerties gylis, F – energijos tankis, F_{th} – slenkstinis abliacijos energijos tankis. Šilumos įsiskverbimo gyliui esant didesniau už optinį, panašių energijos impulsų abliacijos efektyvumas didės šaknis iš impulso trukmės, todėl daugiau medžiagos pašalinama ilgesniais impulsais, bet yra blogesnės apdirbimo kokybės dėl šilumos poveikio zonos [60]. Tačiau lazerinės abliacijos skystyje metu tai nėra aktuali problema.

1.7. Koloidinio tirpalo stabilumas

Procesui gali būti naudojami įvairūs tirpikliai: vanduo, druskos tirpalai, etanolis, acetonitrilas, acetonas, toluenas [61]. Iš išvardytų populiariausias yra vanduo, nes tai palanki terpė daugumoje abliacijos procesų, jis pigus, saugus, turi didelę šiluminę talpą ir nesugeria lazerio šviesos.

Geras koloidinis tirpalas turi būti stabilus. Koloidinės sistemos stabilumą tirpale apibūdina susidariusios dalelės ir priklauso nuo jų sąveikos jėgų. Tai apima elektrostatinę sąveiką ir van der Valso jėgas, nes jos abi prisideda prie bendros laisvos sistemos energijos. Koloidų tirpalų savybėms išsaugoti naudojami stabilizatoriai. Tai medžiagos, kurios neleidžia dalelėms spontaniškai sukibti. Nestabilizuotos dalelės gali agreguotis, užkertant kelią tolesniam jų naudojimui. Nestabilizuotų sidabro nanodalelių atveju vienu metu vyksta du procesai: agregacija ir oksidacija. Stabilizacija gali būti vykdoma elektrostatinė stūma, sterine kliūtimi, nanodalelių inkapsuliuoimu [62], jonai sudarantys ribinius sluoksnius tarp dispersinės terpės ir dispersinės fazės, naudojamos makromolekulinės medžiagos, kurios adsorbuojasi ant nanodalelių paviršiaus, sukurdamos mechaninį barjerą kuris stabdo agregaciją [32].

Literatūra [63, 64] teigia, kad nanodalelių paviršiaus krūviai nulemia koloidinio tirpalo stabilumą. Z spektroskopijos ir elektroforezės eksperimentai atskleidė, kad naudojant lazerinę abliaciją vandenyje gautos aukso nanodalelės turi neigiamą krūvį. Dalelių elektrokinetinis ζ -potencialas vandenyje su pH= 7 yra -30 mV [63]. Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija parodė, kad dalelės šerdį sudaro neutralūs aukso atomai ir dalis oksiduotų aukso atomų [63]. Yra iškeltos hipotezės, kad neigiamas krūvis atsiranda dėl dalinio aukso paviršiaus oksidavimosi su tirpale esančiu O_2 , kurie sudaro Au–O⁻ ryšį. Ši aukso oksidacija gali įvykti dėl labai reaktyvios plazmos aplinkos [65]. Į koloidinę dispersiją palaipsniui dedant teigiamo krūvio cetiltrimetilamonio bromido (CTAB), aukso nanodalelės agreguojasi, nes CTA⁺ jonai neutralizuoja neigiamą dalelių krūvį [64].

1.8. Bimetalinių nanodalelių klasifikavimas

Maišymą ir atomų išdėstymą bimetalinėse nanodalelėse galima kontroliuoti dviejų cheminių medžiagų jungties stiprumu, paviršiaus energija, atomo dydžiu, elektriniu ar magnetiniu poveikiu [66].

Pagal atominę tvarką bimetalinės nanodalelės gali būti skirstomos į keturias rūšis:

1. Mišrios bimetalinės nanodalelės (1.5 pav., a). Tokių dalelių elementų išsidėstymas gali būti: tvarkingas arba atsitiktinis. Tvarkingo mišraus išsidėstymo nanolydiniai vadinami susimaišiusiomis arba tarpmetalinėmis nanodalelėmis, o atsitiktinai sumaišyti – legiruotomis [67].

2. Atskirų pogrupių atskirtos bimetalinės nanodalelės (1.5 pav., b). Tai dalelės susidedančios iš dviejų skirtingų elementų pogrupių, kurie tarpusavyje gali būti susijungę per centrinę arba mažą ploto jungtį [68].

3. Šerdies–apvalkalo (angl. *Core–Shell*) struktūros bimetalinės nanodalelės (1.5 pav., c). Šios dalelės susideda iš vieno metalo sudarančio šerdį ir jį supančio apvalkalo sudaryto iš kito metalo [69].

4. Kelių šerdžių ir apvalkalų struktūros bimetalinės nanodalelės (1.5 pav., d). Galime išskirti į dvi struktūras: į daugiasluoksnės, kurios sudarytos iš dviejų ar daugiau apvalkalų dengiančių vieną šerdį, ir į kelių šerdžių–apvalkalų struktūrą kurią dengia vienas apvalkalas [70, 71, 72].



1.5 pav. Bimetalinių nanodalelių rūšys. a) mišrios bimetalinės nanodalelės; b) atskirų pogrupių atskirtos bimetalinės nanodalelės; c) Šerdies–apvalkalo struktūros bimetalinės nanodalelės d) Kelių šerdžių ir apvalkalų struktūros bimetalinės nanodalelės.

1.9. Nanodalelių pritaikymas

Dėl mažo dydžio ir specifinių fizikinių ir cheminių savybių nanodalelės atvėrė naujas technines ir komercines galimybes. Jų dėka galime mažinti elementų dydį (pvz., elektroninėje įrangoje), dėl didesnio efektyvumo mažinti svorį ir reguliuoti medžiagų funkcijas: patvarumą, trintį, laidumą, terminį stabilumą, tirpumą, selektyvinį molekulinį aptikimą [73, 74]. Jos pritaikomos įvairiose technologijose, elektronikos pramonėje, medicinoje [12], farmacijoje, katalizėje, optikoje, spektroskopijoje, maisto industrijoje [1] ir t.t. [75, 76, 77]

Tauriųjų metalų (Au, Ag, Pt) nanodalelės plačiai naudojamos biojutikliuose, nes jų optinės ir elektrinės savybės pagerina jų jautrumą [77]. Dalelių dydis, jonų tipas ir forma yra atsakinga už LPPR sugertį ir biojutiklio linijos plotį. Dalelės taip pat naudojamos sustiprintoje fluorescencijoje (*metal enhanced fluorescence* – MEF) ir paviršiaus sustiprintoje Ramano sklaidoje (*surface enhanced Raman scattering* – SERS) dėl galimybės parinkti jų dydį ir sukoncentruoti lokalų elektromagnetinį lauką. Nanomedžiagos, turinčios optinių savybių, dėl išsklaidomos šviesos stebint tamsiojo lauko mikroskopu pasižymi skirtingomis spalvomis. Išsklaidomos nanodalelių spalvos naudojamos biologiniam vaizdavimui. Biologinis vaizdavimas naudojamas organizmų formoms, struktūroms ir keliams atpažinti, taip pat ligų diagnostikai, ypač nustatant vėžį ir navikus. Dalelės, kurios veikia kaip biologinio vaizdo zondai pasižymi gebėjimu prasiskverbti į ląsteles, prisijungti prie funkcinių grupių

(ženklinimui), turi gerus analitinius signalus, skirtinguose tirpikliuose ar tarpląstelinėje aplinkoje yra tirpūs arba stabilūs, ir yra mažo citotoksiškumo [78]. Taip pat dėl gana didelio tankio naudingos kaip zondai pralaidumo elektroninėje mikroskopijoje [79]. Skirtingų taurių metalų nanodalelės, priklausomai nuo charakteristikų, technologijose atlieka skirtingas funkcijas.

Auksas kaip medžiaga yra neveiklus biologiniams objektams, tačiau nanodalelių pavidale yra puikus chemoterapinių vaistų nešėjas [36]. Didelis aukso nanodalelių paviršiaus ploto ir tūrio santykis įgalina paviršių padengti šimtais molekulių, įskaitant terapines medžiagas ir polimerus apsaugančius nuo užterštumo [80]. Nanotechnologija vaistų tiekime padidina pristatomo vaisto vietos specifiškumą, todėl reikalingas nešimo kiekis sumažėja ir užtikrina mažesnę galimą chemoterapinių ir radioterapinių vaistų toksiškumą [12]. Vienas iš medicinos būdų naikinti susiformavusius vėžinius navikus yra fotodinaminė (hipertermijos) terapija pagrįsta aukso nanodalelių panaudojimu, sugeriančių artimųjų infraraudonųjų spindulių spinduliuotę. Šios dalelės, sužadintos 700–800 nm bangos ilgio šviesa generuoja šilumą, todėl įleidus jas į naviką ir apšvietus – greitai įkaista taip naikindamos aplinkui esančio auglio ląsteles [81]. Taip pat aukso nanodalelės, pasižymėjusios stabilumu biologinės konjugacijos metu ir jautriu plazmonų pokyčiu. Šios ypatybės vertingos specifinių baltymų ar kitų medžiagų nustatymui pagal jų savybes [6, 12]. Taip pat vis labiau mažėjant elektronikos elementams aukso nanodalelės dėl optinių ir elektrinių savybių tapo svarbiu komponentu. Jos pritaikomos: rezistoriams, laidininkams, jutikliams ir elektroninio lusto elementams sujungti [76, 82]. Nano-skalės aukso dalelės naudojamos ir kaip katalizatoriai daugelyje cheminių reakcijų. Dalelės paviršius gali selektyviai oksiduoti arba redukuoti reakciją, todėl pritaikomos kuro celių elementams, ekranams ir automobiliams [83]. Aukso nanodalelės naudojamos įvairiuose jutikliuose. Pavyzdžiui, kolorimetrinis jutiklis, pagrįstas aukso nanodalelėmis, gali nustatyti, ar maistas yra tinkamas vartoti. Kituose metoduose, pvz., Ramano spektroskopijos paviršiuje, aukso nanodalelės naudojamos kaip substratai, kad būtų galima išmatuoti cheminių jungčių virpesių energiją. Ši strategija taip pat gali būti naudojama norint aptikti baltymus, teršalus ir kitas molekules, kuriose nėra etiketės [84].

Sidabro nanodalelės pasižymi stipresne už aukso Ramano sklaida ir fluorescencija, o tai pravartu optikoje. Plazmonų rezonanso bangos ilgyje elgiasi kaip antenos, didinančios lokalaus elektromagnetinio lauko intensyvumą [77]. Tai aktualu Ramano spektroskopijai, nes molekulės identifikuojamos pagal jų unikalias vibracijas. Paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida (SERS) teikia puikų Ramano signalų stiprinimą molekulei esant šalia plazmoninės nanoantenos (nanodalelės) paviršiaus. SERS efektas leidžia aptikti baltymus, gliukozę, biomolekules, DNR, dopaminą, vėžines ląsteles ar narkotikų kiekį kraujyje ir kituose kūno skysčiuose [77]. Didelis nanodalelių sklaidos skerspjūvis leidžia atskiras sidabro nanodaleles vaizduoti tamsaus lauko mikroskopijoje arba

naudojant hiperspektrinio vaizdo sistemas. Biomolekules (antikūnai, peptidai) sujungus prie sidabro dalelių paviršiaus gali būti nukreiptos į specifines ląsteles ar jų komponentus. Sidabro nanodalelės taip pat naudojamos elektrocheminiams jutikliams, saulės elementuose šviesos sugerčiai pagerinti [85], integruotose elektros grandinėse, biožymėjime, filtruose, jutikliuose, baterijose, covid-19 testuose. Dėl antibakterinių savybių naudojamas medicinoje, kosmetikoje, maisto pakavime, karyboje [86]. Antibakterinė sidabro savybė atsiranda dėl gebėjimo mažinti bakterijų augimą, išskiriant sidabro jonus, kurie slopina fermentinį aktyvumą ir ardo baltymų struktūras ant bakterijų ląstelių membranų [87, 88]. Sidabro nanodalelės, kurios naudojamos antibakterinėse implantų dangose ir paviršiuose, dažnai įterpiamos į kompozitus arba hidrogelius, kurie laikui bėgant išskiria sidabro jonus į aplinkinę sritį [89].

Aptaremė aukso ir sidabro savybės ir panaudojimus, šių elementų sujungimas į vieną medžiagą – hibridines nanodaleles – gali privesti prie abiejų metalų savybių sinerginio poveikio ir naujų taikymo galimybių. Panašiai kai ir monometalinės aukso ir sidabro nanodalelės, bimetalinės yra naudojamos įvairiems biologiniams tikslams. Sidabro–aukso nanodalelės pasižymi geromis optinėmis savybėmis, gera dispersija vandeniniame tirpale, dideliu stabilumu ir palankiu biologiniu suderinamumu ir dažnai naudojamos kaip etikečių zondas [90]. Taip pat naudojamos dvigubos energijos mamografijoje (angl. *dual-energy mammography*, sutr. DEM) arba kompiuterinėje tomografijoje (angl. *computed tomography*, sutr. CT) kaip vaizdiniai zondai krūties vėžio patikrai [91]. Hibridinėse nanodalelėse esantis auksas sumažina sidabro pasišalinimą iš dalelės ir padidina biologinį suderinamumą. *In vivo* eksperimento metu Au–Ag nanodalelės parodė aiškų naviko kontrastą, kai buvo analizuojami DEM ir CT metodais. Todėl Au – Ag nanodalelės yra perspektyvi kontrastinė medžiaga krūties vėžio aptikimui [91]. Kitas tyrimas apie Ag–Au bimetalinių nanodalelių eiliškumo topologijos slopinamąjį poveikį plaučių karcinomai parodė, kad sidabro šerdies–aukso apvalkalo tipo dalelės, kurių santykis yra 1:1, pasižymėjo geriausiu prieš-navikiniu aktyvumu ir mažiausiu toksiškumu tarp kitų lydinio nanodalelių tipų. Įskaitant Ag šerdį–Au apvalkalą ir Au šerdį–Ag apvalkalo daleles su skirtingais santykiais [92]. Bimetalinių aukso–sidabro nanodalelių plazmoninės savybės taip pat tinkamos jutikliams naudojant SERS techniką arba fluorescenciją. Gali aptikti įvairius metalo jonus, chemines medžiagas, biomolekulinius taikinius, tokius kaip glutationas, cisteinas, endonukleazė, L-cisteinas ir adeninas [93]. Tyrimas, naudojantis keratino šabloną pritaikė Ag–Au nanodarinius gyvsidabrio jonų aptikimui. Paaiškėjo, kad bimetalinės dalelės suteikė apie penkis kartus geresnę fluorescenciją nei gryno aukso nanoklasteriai su keratinu. Taip buvo pagrįsta, kad sidabro įterpimas į medžiagą palaiko fluorescencijos intensyvumą ir daro medžiagą stabilesnę [94].

2. Tyrimo metodika

Lazerinės abliacijos metodu iš tūrinės medžiagos taikinio vandenyje generuojamos nanodalelės linkusios agreguoti. Kad būtų išvengtas agregavimas, buvo išbandytas koloidinių tirpalų generavimo metodas iš plonų dangų ant stiklo padėklo, naudojant skirtingos trukmės lazerinius impulsus.

2.1. Tūrinio taikinio paruošimas

Prieš naudojant tūrinius aukso ir sidabro taikinius tyrimams, jų paviršius buvo paveikiamas lazeriu kelis kartus, dėl švaros sumetimų ir elementų (oksidacijos, druskų) pašalinimo, kurie gali lemti bandinių savybių ir stabilumo netikslumus.

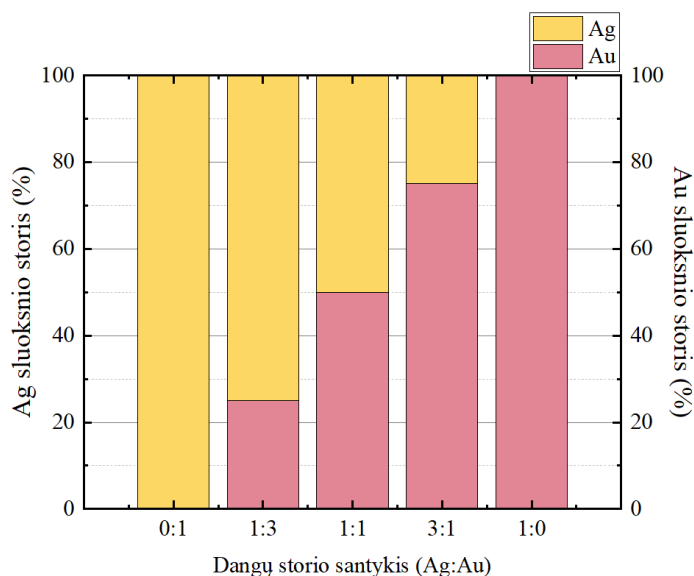
2.2. Dangų paruošimas

Nanodalelių generavimui iš plonų dangų, buvo naudojami stiklo padėklai nuplauti spiritu. Aukso ir sidabro plonoms (25–100 nm) dangoms užgarinti naudojamas magnetroninis dulkingtuvas *Quorum Technologies Q150T ES*. Metodas remiasi potencialų skirtumu tarp dviejų elektrodų vakuume kameroje su elektriniu lauku taikymu. Į vakuumo kamerą įleidžiamos inertinės argono (Ar) dujos yra jonizuojamos. Argono dujos yra populiarios dėl didelės atominės masės, cheminio inertiškumo ir palyginti mažos kainos [95]. Susidariusi argono plazma bombarduoja metalinį taikinį (katodą), taip išmušdama atomų grupes, kurios nusėda ant stiklo padėklo paviršiaus sudarydamos metalo dangą [23]. Hibridiniams aukso–sidabro ir sidabro–aukso lydiniam formuoti buvo taip pat naudojamas magnetroninis dulkingtuvas ir gryno metalo taikiniai. Šis pasirinkimas leido suformuoti norimo metalų santykio dangas, jų sluoksnius užgarinant vieną ant kito. Kiekvienas bandinys yra 100 nm storio, bet sudarytas iš skirtingo Au ir Ag sluoksnių storių santykio. Dangos storis priklauso nuo nusodinimo greičio, jis buvo nustatytas ant stiklo padėklo magnetroniniu dulkingtuvu užgarinus siauras linijas su skirtingais nusodinimo laikais: 250 s, 500 s ir 1000 s, o sluoksnio storis išmatuotas adatiniu profilometru *Dektak 150*. Gautos aukso linijos atitiko 66,5 nm, 133 nm ir 266 nm, taigi Au metalo nusodinimo greitis – 0,266 nm/s, o išmatuotos sidabro linijos: 147,5 nm, 295 nm ir 590 nm, tai Ag metalo nusodinimo greitis— 0,59 nm/s. Remiantis duomenimis buvo paprasta parinkti reikiamus parametrus pagal greičio formulę, tik vietoj kelio įdedamas reikiamas dangos storis: $(dangos\ storis) = (nusodinimo\ greitis) * (nusodinimo\ laikas)$. Paruoštų plonų metalų dangų sluoksniai surašyti lentelėje (Lentelė 1) ir pateikti grafiškai (2.1 pav.). Dėl tiriamo viršutinio sluoksnio poveikio rezultatams, buvo suformuotos vienodo santykio, bet skirtingo išsidėstymo dangos. Pirmasis minimas

metalas yra užgarintas tiesiogiai ant stiklo padėklo nurodytu storiu, o metalas po brūkšnelio su nurodytu storiu yra garinamas ant jo.

Lentelė 1. Plonų dangų metalų sluoksniai.

1	1:3	1:1	3:1
Ag 100 nm	Au 25 nm–Ag 75 nm	Au 50 nm–Ag 50 nm	Au 75 nm–Ag 25 nm
Au 100 nm	Ag 25 nm–Au 75 nm	Ag 50 nm–Au 50 nm	Ag 75 nm–Au 25 nm



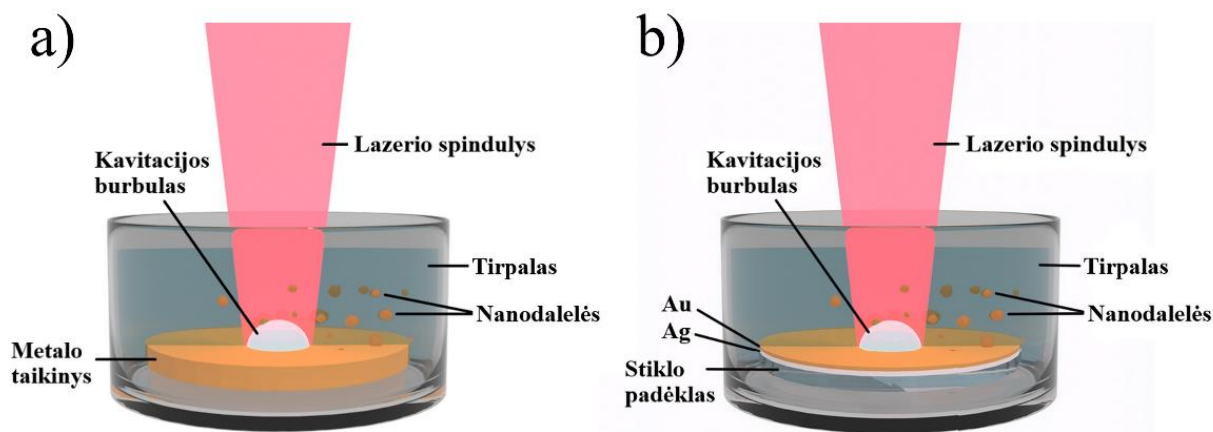
2.1 pav. Grafinis bandinių sluoksnių santykio pateikimas procentais.

2.3. Nanodalelių generavime naudojami parametrai

Nanodalelių generavime iš 100 nm dangos, buvo parinktas nanosekundinis pirmos harmonikos lazeris *Ekspla Baltic1064 HP*. Naudojamus lazerinius parametrus sudaro: paviršiaus abliavimui keičiama impulso energija intervale nuo 50 μJ iki 300 μJ (kas 50 μJ), naudota vidutinė galia: 0,5–3 W, lazerio bangos ilgis: 1064 nm, skenavimo greitis 500 mm/s ir 10 kHz pasikartojimo dažnis su 50 μm atstumu tarp lazerio skenavimo linijų (angl. *hatch*). Stumdant pozicionavimo staliuką ir abliuojant linijas tiesiogiai ant 100 nm aukso taikinio pamerkto į tirpalą, buvo rastas lazerio židiny: 18 cm nuo lazerio lęšio iki staliuko. Tyrimams buvo naudotas dejonizuotas vanduo.

2.4. Eksperimento schema

Šiame darbe aukso ir sidabro nanodalelės buvo generuojamos iš gryną metalinių taikinių ir plonų dangų sudarytų iš skirtingo santykio metalų sluoksnių, naudojantis nanosekundinių impulsų lazeriu. Tūrinių metalo taikinių generacijos schema pateikta paveiksle (2.2 pav., a), o sidabro–aukso (Ag 50 nm–Au 50 nm) hibridinių nanodalelių generacijos schema pateikta paveiksle (2.2 pav., b). Naudojamus dangų taikinius sudaro stiklo padėklas ir ant jo padengta 100 nm danga. Tiek gryno metalo, tiek dangos taikiniai įmerkami į 15 ml vandens tirpalą ir paveikiami lazeriu. Iš dangų sudaryto taikinio paviršius lazerio spindulio nuskenuojamas vieną kartą. To užtenka, kad būtų nuvalomas visas stiklo padėklas ir danga išskaidoma į fragmentus – nanodaleles, kurios pasklinda per skystį ir maišantis su skysčiu sudaro koloidinį tirpalą. Procesai vykstantys abliacijos metu aprašyti 1.4.1. skyriuje.



2.2 pav. Hibridinių nanodalelių generavimo schemas: a) iš tūrinio taikinio, b) iš dangos.

2.5. Spektrų matavimai

Nanodalelių sąveika su šviesa leidžia sugerti kai kuriuos fotonus, o kitus išsklaidyti. Sugeneruoti koloidiniai aukso ir sidabro tirpalai įpilami į kiuvetę ir išmatuoti jų pralaidumo spektrai 8 laipsnių kampu su *PHOTON RT UV-VIS-MWIR* spektrofotometru. Parinktas bangos ilgio diapazonas nuo 300 nm iki 700 nm, duomenų fiksavimo žingsnis 4 nm. Nanodalelių ekstinkcija buvo skaičiuojama iš kiuvetės pralaidumo atėmus bandinio pralaidumo spektrus.

2.6. Kokybės įvertinimas

Lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso smailės kokybei įvertinti, naudojamas kokybės faktorius (angl. *Quality factor*, sutr. *Q-factor*), kuris aprašomas formule:

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (4)$$

kur, λ yra smailės centrinis bangos ilgis, o $\Delta\lambda$ yra plotis pusiniame aukštyje (angl. *Full Width at Half Maximum*, sutr. FWHM) [96]. Didesnis skaičius nurodo geresnę nanodalelių LPP rezonanso kokybę. Įprastai, geromis smailėmis laikomos tos, kurių $Q \geq 10$.

Yra žinoma, kad sidabras pasižymi geresnėmis plazmoninėmis savybėmis [97], tačiau, pastebėta, kad Q -faktorius yra jautrus keičiant integruotų smailių bazinę matavimo vietą ir dėl netaisyklingos formos ir skirtingų spektrų gylių netiksliai įvertina LPPR kokybę. Šiame darbe įvedame modifikuotą kokybės faktorių (angl. *Modified Quality factor*, sutr. *MQ-factor*), kuris įtraukia smailės aukštį (h) į (4) formulę:

$$MQ = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} * \frac{h}{100\%} \quad (5)$$

formulės patobulinimas, leidžia įvertinti plazmonų smailės gylį ir keičiant bazinę matavimo vietą išlieka pastovesnis, dėl įvestos priklausomybės nuo aukščio.

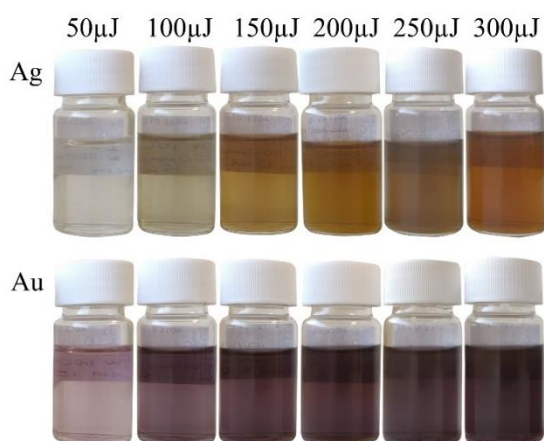
3. Aukso ir sidabro hibridinių nanodalelių savybių tyrimas

Šiame skyriuje aptarsime generuotas aukso ir sidabro hibridinės nanodalelės su tikslu palyginti bimetalinių nanodalelių charakteristikas su grynomis aukso ir sidabro nanodalelių charakteristikomis naudojantis pralaidumo elektroniniu mikroskopu (TEM) ir spektrofotometru. Visų bandinių lazeriniai parametrai buvo naudoti vienodi (2.3. skyrius). Kintantys parametrai: dangų sluoksnių santykis, energija, bandinių stabilumas per laiko tarpą.

3.1. Aukso ir sidabro nanodalelių iš tūrinio taikinio savybių tyrimas

Po lazerinės abliacijos taurių metalų nanodalelės pasižymi išraiškingomis spalvomis, kurios nebūdingos makro-medžiagoms ir jų atomams. Aukso koloidinį tirpalą galima atpažinti iš rožinės–raudonos spalvos, tuo tarpu sidabro tirpalą – iš geltonos. Šios ryškios spalvos indikuoja nanodalelių su lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu susiformavimą skystyje. Tyrime sugeneruoti bandiniai supilstyti į 20 ml talpos buteliukus ir pateikti 3.1 paveikslėlyje. Bandiniai išrikiuoti eilutėmis pagal naudojamą tūrinį taikinį ir stulpeliais pagal naudojamą impulso energiją. Impulso energija yra lemiamą naudojamą vidutinę galią ir impulso pasikartojimo dažnį pagal pateiktą formulę: *Impulso energija (J) = Vidutinė galia (W) / Pasikartojimo dažnis (Hz)*. Reguluojant vidutinę galią, impulso energija buvo keičiama kas 50 μ J.

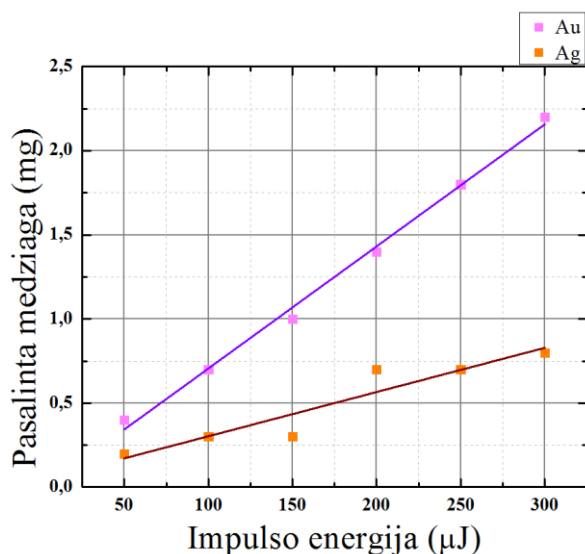
Lazerinės abliacijos metu pašalinamos medžiagos kiekis priklauso nuo energijos kiekio, kurią sugeria medžiagos taikiny [48]. Abluojant $5,5 \times 2,5$ cm plotą, generuotų darinių svoris, priklausomai nuo impulso energijos, pateiktas 2 lentelėje. Iš kurios sužinome, kad nanosekundiniu lazeriu vieną kartą nuskenavus dangą, vidutiniškai pašaliname 0,875 mg medžiagos (Au: 1,25 mg ir Ag: 0,5 mg). Daugiausiai pašalinama naudojant 300 μ J impulso energiją (Au: 2,2 mg ir Ag: 0,8 mg), mažiausiai 50 μ J (Au: 0,4 mg; Ag: 0,2 mg). Taip pat, matome, skirtingomis energijomis veikiamo taikinio, pašalintą medžiagos kiekį. Priklausomybė nuo energijos pateikta grafiškai (3.2 pav.).



3.1 pav. Sidabro ir aukso nanodalelių koloidinių tirpalų, generuotų iš tūrinių taikinių, priklausomybė nuo impulso energijos.

Lentelė 2. Tūrinių taikinių pašalintas medžiagos svoris naudojant skirtingas impulso energijas.

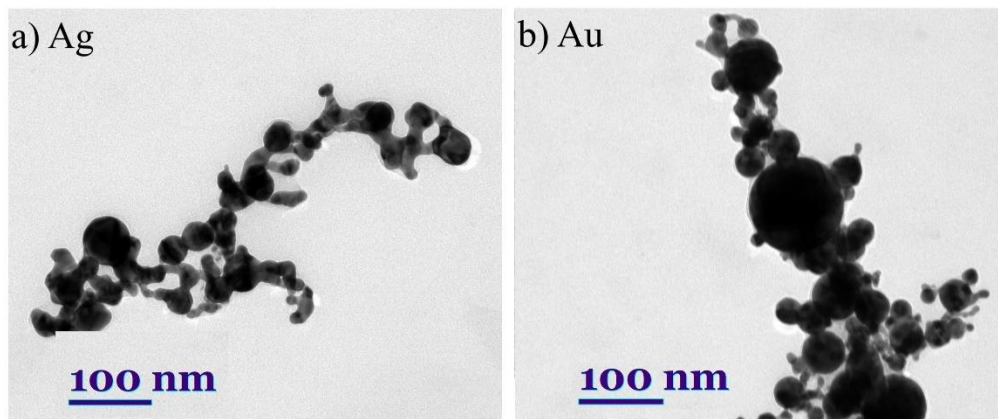
Impulso energija, μ J	50	100	150	200	250	300	Vidurkis
Au dariniai, mg	0,4	0,7	1	1,4	1,8	2,2	1,25 mg
Ag dariniai, mg	0,2	0,3	0,3	0,7	0,7	0,8	0,5 mg
							0,875 mg



3.2 pav. Pašalintos iš tūrinių sidabro ir aukso taikinių, medžiagos kiekio priklausomybė nuo impulso energijos.

Iš tūrinių taikinių, generuotas daleles galima pamatyti naudojant pralaidumo elektroninį mikroskopą (TEM). Padarytose nuotraukose (3.3 pav.) matome suformuotas sidabro ir aukso sferinės

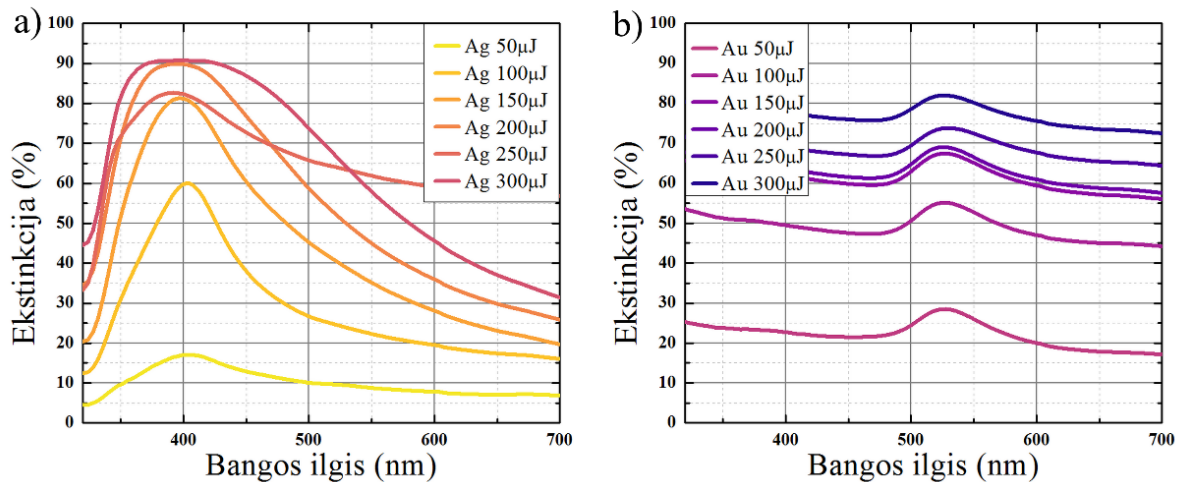
formos nanodaleles generuotas, naudojant 50 μJ impulso energiją. Naudojantis *ImageJ* programa galime įvertinti jų skersmenis. Gauti vidutiniai dalelių dydžiai ir jų standartiniai nuokrypiai: sidabro nanodalelių vidutinis dydis $26,2 \pm 11,9$ nm, o aukso $39,6 \pm 20$ nm.



3.3 pav. Ag ir Au nanodalelių koloidinių tirpalų generuotų iš tūrinių taikinių TEM nuotraukos.

Kad patvirtintume aptartas išvalgas, pasitelkiame spektrofotometrą, su kuriuo buvo išmatuoti dangų pralaidumai, kad galėtume gauti ekstinkcijos spektrus. Jie apskaičiuojami taip: $Ekstinkcija (\%) = 100 \% - (Pralaidumas + Atspindys)$. Tik šiuo atveju vietoje 100 %, buvo atimta iš kiuvetės (į kurią pilami koloidiniai bandiniai) pralaidumo. Ekstinkcijos spektrai leidžia spręsti apie nanodalelėse pasireiškiantį LPP rezonanso stiprumą, koloidinio tirpalo koncentraciją ir dalelių dispersiją. Bandiniai tirti nuo energijos, jų ekstinkcijos grafiškai pateiktos paveiksle (3.4 pav.). Duomenys apdoroti, naudojant kompiuterinę duomenų analizavimo programą *Origin*. Iš grafikų matome, kad didinant impulso energiją, ekstinkcijos smailė kyla, tai leidžia suprasti, kad sugertis stiprėja dėl didesnės nanodalelių koncentracijos. Kaip ir iš TEM nuotraukų, čia pastebime dydžių dispersijos skirtumus, kuri ypatingai pasimato sidabro tirpaluose. Prie 100–150 μJ impulso energijų, suformuotų dalelių spektrai siauresni, tai žymi dalelių dydžių vienodumą, nes sugeria šviesą panašioje bangos ilgio srityje sudarydami siauresnes ekstinkcijos smailes. Dalelių formuotų prie 50 μJ ir 200–300 μJ , smailių plotis pusiniame aukštyje platesnis, tai nutinka kai yra didelis kiekis skirtingo dydžio dalelių ar darinių sugeriančių skirtingame bangos ilgyje. Nors ir yra tirpalų, pasižyminčių plačiu spektru, panaudojimo būdų, bet remiantis kokybės faktoriumi, šis požymis nurodo rezonanso kokybės prastėjimą. Įvertintus faktorius galime pamatyti 3 lentelėje. Geriausia Q –faktorius ir MQ –faktorius kokybe pasižymėjo sidabro dalelės generuotos su 100 μJ energija ($Q= 4,14$; $MQ=1,97$) dėl aukštos ir siauros smailės (ekstinkcijos smailės aukštis $\approx 47,6$ %). Aukso nanodalelių Q –faktorius geriausias naudojant 50 μJ ($Q= 10,02$), bet įvertinus ir aukštį (smailės aukštis $\approx 6,8$ %) gauname, kad dėl gilesnės smailės kokybė geresnė naudojant 100 μJ ($MQ= 0,71$). Lyginant tarpusavyje sidabrą ir

auksą dėl ryškiai matomos smailės galime spręsti, kad sidabras pasižymi geresnėmis lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso savybėmis.



3.4 pav. Sidabro ir aukso nanodalelių iš tūrinių taikinių priklausomybė nuo impulso energijos.

Lentelė 3. Sidabro ir aukso nanodalelių iš tūrinių taikinių ekstinkcijos smailių kokybė.

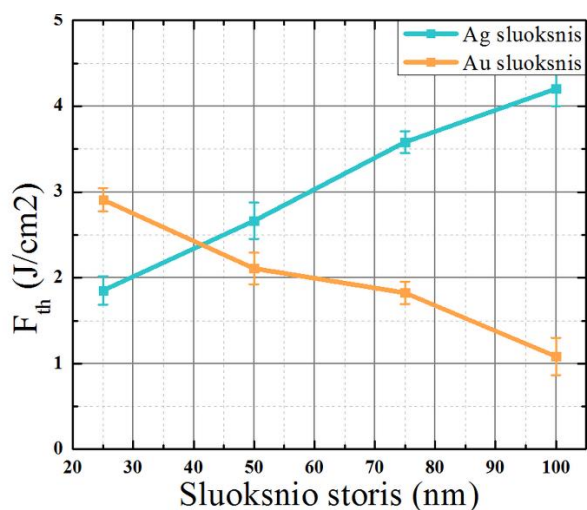
Smailės	faktoriai	50uj	100uj	150uj	200uj	250uj	300uj
Ag	Q	3,15	4,14	3,05	2,69	3,23	2,24
	MQ	0,396	1,972	1,857	1,479	0,832	1,026
Au	Q	10,02	9,39	9,42	9,36	8,30	9,08
	MQ	0,688	0,71	0,70	0,707	0,565	0,543

3.2. Aukso ir sidabro hibridinių nanodalelių iš plonų dangų savybių tyrimas

3.2.1. Plonų dangų abliacijos slenksčiai

Turint nanodalelių iš tūrinių taikinių duomenis, galime analizuoti kaip plonos dangos paveikia nanodalelių generavimą. Dalelių iš plonų dangų priklausomybės nuo energijos tyrimui, turime žinoti, kokia energija yra kritinė. Todėl svarbu išsiaiškinti abliacijos slenkstį (1.6 skyrius). Dangų abliacijos slenksčiai išmatuoti be tirpalo, židinio padėtyje atšaudant taškus. Su nanosekundiniu lazeriu naudota: 20–110 μJ energija, 10 kHz pasikartojimo dažnis, 700 mm/s greitis. Dėl tikslumo, optiniu mikroskopu buvo išmatuotos kelios vienodų parametrų dėmės ir paimtas jų vidurkis. Abliacijos slenksčio priklausomybė nuo viršutinio dangos storio naudojant nanosekundinį lazerį pateikta 3.8 paveiksle. Tūrinių metalo taikinių abliacijos slenksčiai, naudojant nanosekundinį lazerį, yra: Au: $7,032 \pm 0,26 \text{ J/cm}^2$; Ag: $8,574 \pm 0,29 \text{ J/cm}^2$. Rezultatai rodo, kad sidabras turi aukštesnį abliacijos slenkstį už aukso tiek tūriniuose, tiek dangų taikiniuose: tūrinių taikinių (sidabro ir aukso) abliacijos slenkstis skiriasi $\approx 1,2$ kartais, o 100 nm dangų skirtumas ≈ 4 kartais. Ši savybė atsispindi ir

hibridinėse dangose: kuo didesnę sluoksnį dangoje sudaro sidabras, tuo didesnės energijos reikia dangai pašalinti vienu impulsu.



3.5 pav. Plonų dangų abliacijos slenksčio priklausomybė nuo viršutinio dangos sluoksnio, naudojant nanosekundinės trukmės lazerinius impulsus.

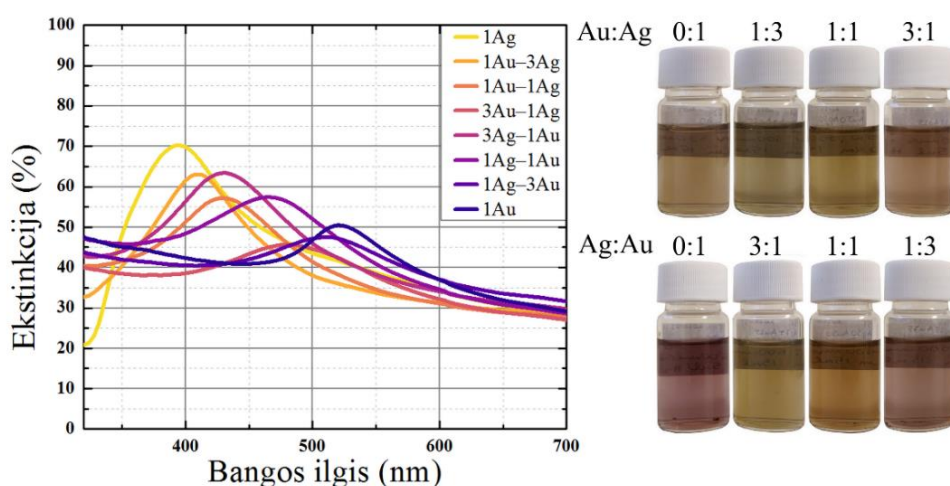
3.2.2. Koloidinių tirpalų iš plonų dangų priklausomybės nuo impulso energijos tyrimas

Kaip buvo minėta anksčiau, aukso nanodalelės pasižymi rožine, o sidabras geltona spalva, todėl formuojant daleles iš skirtingų Au ir Ag sluoksnių storių santykių gauname tarpines spalvas. Spalvų gausa reiškia, kad gauname didesnę lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso diapazoną. Hibridinių nanodalelių, generuotų vandenyje iš plonų dangų nanosekundiniu lazeriu, koloidinių tirpalų nuotraukos ir ekstinkcijų spektrai su skirtingomis impulso energijomis pateiktos paveiksluose (3.6–3.11 pav.). Bandiniai išrikiuoti eilutėmis pagal sluoksnių santykį ir jų eiliškumą: pirmoji eilutė – tirpalų, kurių hibridinės dangos paviršiuje buvo sidabro sluoksnis (Au–Ag), antroji – paviršiuje padengtas aukso sluoksnis (Ag–Au). Viršutinis paviršius yra pirmasis susiduriantis su lazerio spinduliu. Dangos sluoksnių santykiai pateikti virš buteliukų – sidabro mažėjimo ir aukso didėjimo tvarka. Sugeneruotų darinių svoris (mg) buvo apskaičiuotas pasvėrus stiklo padėklą su danga prieš ir po lazerinės abliacijos skystyje. Įvertinus jų vidutinius pašalintos medžiagos kiekius, pastebėta abliacijos slenksčio (3.5 pav.) daroma įtaka: mažiausiai medžiagos pašalinama nuo sidabro dangos (0,5 mg), daugiausia nuo aukso (1,133 mg). Apskaičiavus generuojamų dalelių vidurkį gauname, kad per vieną 5,5 x 2,5 cm ploto nuskenavimą, vidutiniškai generuojamas 0,9 mg dalelių kiekis, kuris tik nežymiai skiriasi nuo vidutinio suformuotų dalelių svorio iš tūrinio taikinio. Daugiausiai pašalinama naudojant 200 μ J: 1,06 mg; mažiausiai naudojant 50 μ J: 0,625 mg.

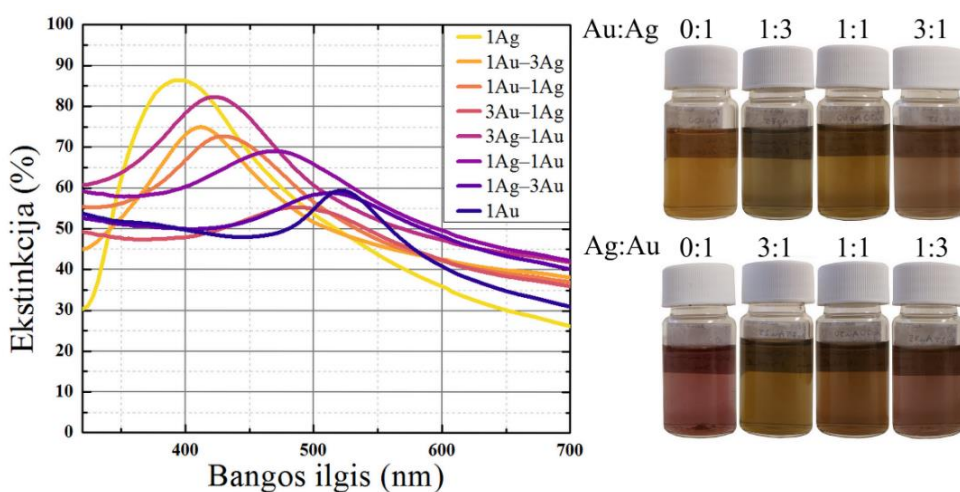
Iš 3.6–3.11 paveikslų akivaizdu, kad energijai didėjant koncentracija didėja, tačiau ši seka galioja iki 200 μ J ir nuo 250 μ J pradeda silpti dėl atsirandančio plazmos ekranavimo efekto

(1.5 skyrius). Tai galime įvertinti iš ekstinkcijos; esant mažiausiai energijai (50 μJ) ji vyrauja vertėse nuo 45,5 % iki 70,6 %. Rezultatai rodo, kad tirpaluose susidarius didesnei dalelių koncentracijai, dėl jų kiekio gausos sugerama daugiau krintančios šviesos ir taip ekstinkcija auga. Toliau sistematiškai didinant naudojamą lazerio impulso energiją, nanodalelių ekstinkcijos vertės kinta taip: prie 100 μJ : 55–86,6 %; prie 150 μJ : 60–88,8 %; prie 200 μJ : 67,5–90 %; prie 250 μJ : 68,1–89,3% ir prie 300 μJ impulso energijos: 65,2–90 %. Iki 200 μJ pašalintos medžiagos kiekis didėja kas $\approx 0,12$ mg ir gauname, kad naudojant 150–200 μJ yra pašalinama daugiausiai dangos: $\approx 1,06$ mg.

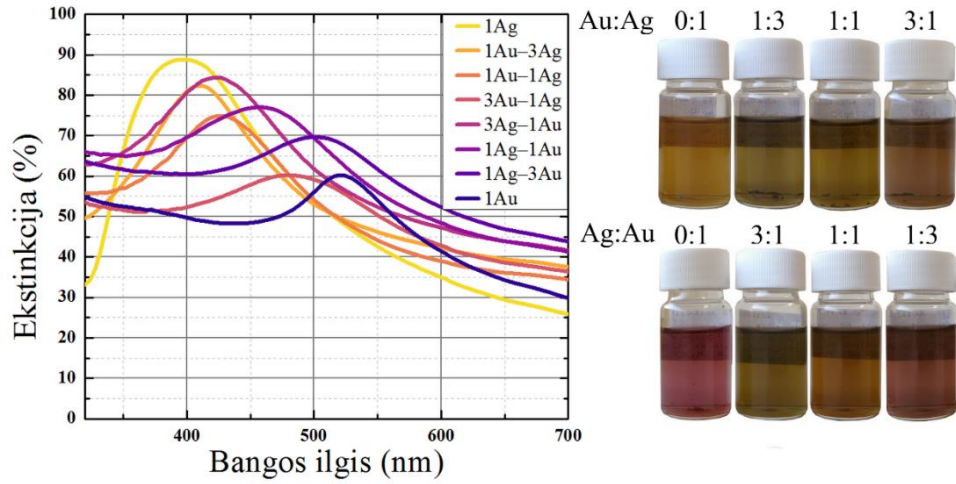
Taip pat, tam įsitikinti sudaryta vidutinė nanodalelių (iš visų dangų) svorio priklausomybė nuo skirtingų impulso energijų ir pateikta grafiškai (3.12 pav.). Čia matome, kad didinant energijai iki 200 μJ abliuojamas didesnis dangos kiekis ir nuo 250 μJ , sudaromų darinių kiekis mažėja.



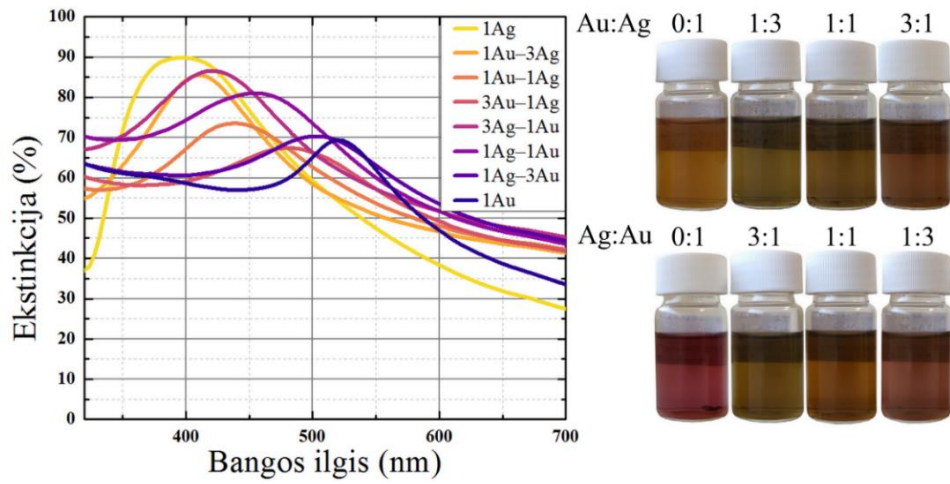
3.6 pav. Su 50 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių spektrai ir atitinkamos koloidinių tirpalų nuotraukos.



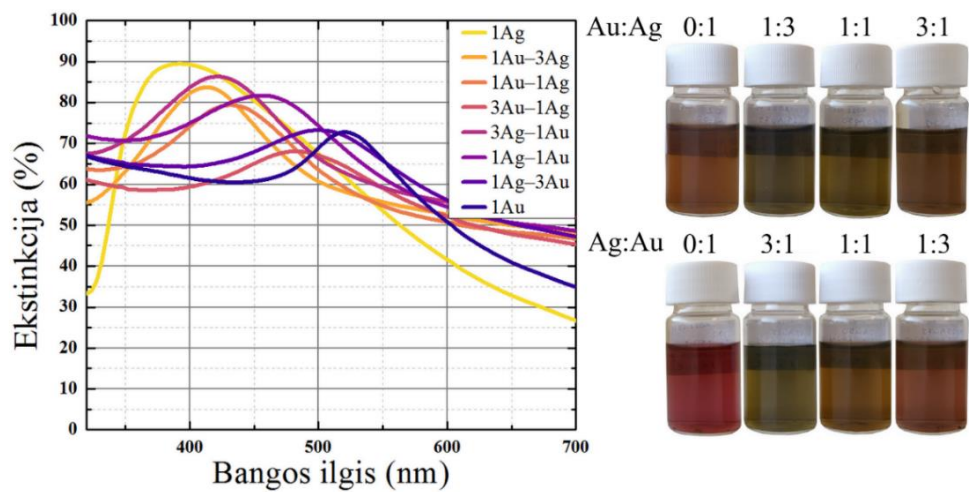
3.7 pav. Su 100 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių spektrai ir atitinkamos koloidinių tirpalų nuotraukos.



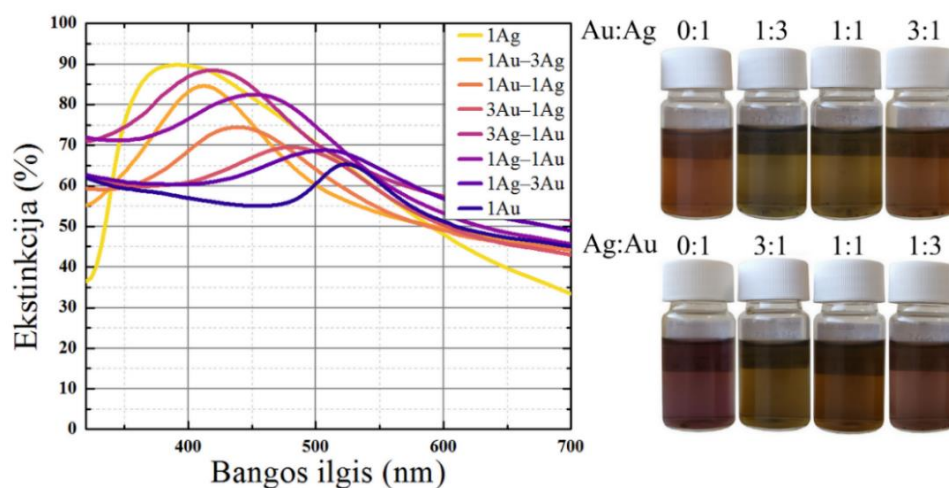
3.8 pav. Su 150 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių spektrai ir atitinkamos koloidinių tirpalų nuotraukos.



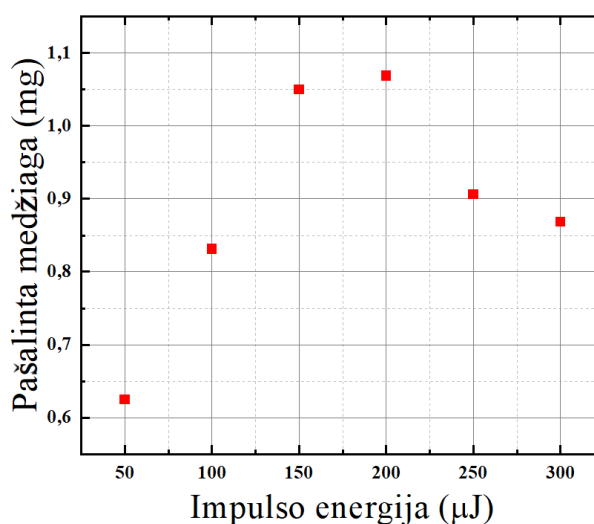
3.9 pav. Su 200 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių spektrai ir atitinkamos koloidinių tirpalų nuotraukos.



3.10 pav. Su 250 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių spektrai ir atitinkamos koloidinių tirpalų nuotraukos.



3.11 pav. Su 300 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių spektrai ir atitinkamos koloidinių tirpalų nuotraukos.



3.12 pav. Pašalintos iš bimetalinių dangų taikinių, medžiagos kiekio priklausomybė nuo impulso energijos.

Stebint spektrų pokyčius, pastebėta, kad keičiant energiją, aukso (Au 100 nm) nanodalelių centrinis smailės rezonansinis bangos ilgis skyrėsi tik naudojant 300 μJ (524,02 nm), prie visų kitų impulso energijų sugėrė vienodą 520,02 nm bangos ilgį. Tai matosi ir iš koloidinio tirpalo spalvų, kurių atspalviai lieka panašūs ir skiriasi tik dėl koncentracijos kiekio, o prie 300 μJ impulso energijos atsiranda rudesnis atspalvis dėl susiformavusių didesnių darinių polinkio sugerti ilgesnius bangos ilgius. Atkreipus dėmesį į sidabrą, pastebime, kad nanodalelių LPP rezonanso bangos ilgis naudojant skirtingas impulso energijas nebuvo tokis pastovus, kitimo tendencija pastebėta kas 100 μJ : naudojant 50–100 μJ , fiksuojama 396,05 nm bangos ilgyje, kur skirtumą tarp tirpalų spalvos nulemia koncentracija; 150–200 μJ ties didesniu bangos ilgiu: 399,98 nm ir tirpalo spalva geltonesne lyginant su mažesnėmis energijomis; o naudojant 250–300 μJ energijas, prie kurių pastebimas plazmos ekranavimas, sugeriamas bangos ilgis yra mažiausias – ties 392 nm, tai nurodo mažų dalelių sugerti

ir šių energijų tirpalų spalvos labiausiai išsiskiria iš kitų dėl įprastai sidabru nebūdingo rudai rausvo atspalvio. Hibridinių dalelių spektras pasiskirstęs nuo kairiausios Au 25 nm–Ag 75 nm dangos nanodalelių iki dešiniausios Ag 25 nm–Au 75 nm nanodalelių rezonansinių bangos ilgių. Galime pastebėti, kad tai dalelės, kurių viršutiniai sluoksniai sudaryti iš didžiausio kiekio sidabro ir aukso atitinkamai spektrui. Tai leidžia analizuoti sluoksnių eiliškumo daromą įtaką. Nuotraukose, tirpalai su sidabro sluoksniu paviršiuje pasižymi gelsvesniu atspalviu, ir didėjant aukso storiui dangoje – rausvėja. Antroje eilutėje, kur aukso sluoksnis dangoje yra viršuje – koloidų spalvos rusvesnės, dėl labiau pasireiškiančio aukso. Bet ryški rožinė spalva fiksuojama tik dangai esant iš 100 % aukso dangos. Pastebėjimai leidžia manyti, kad pirminis dangos sluoksnis nulemia koloidinio tirpalo charakteristikas, dėl užimamo didesnio nanodalelės paviršiaus ploto.

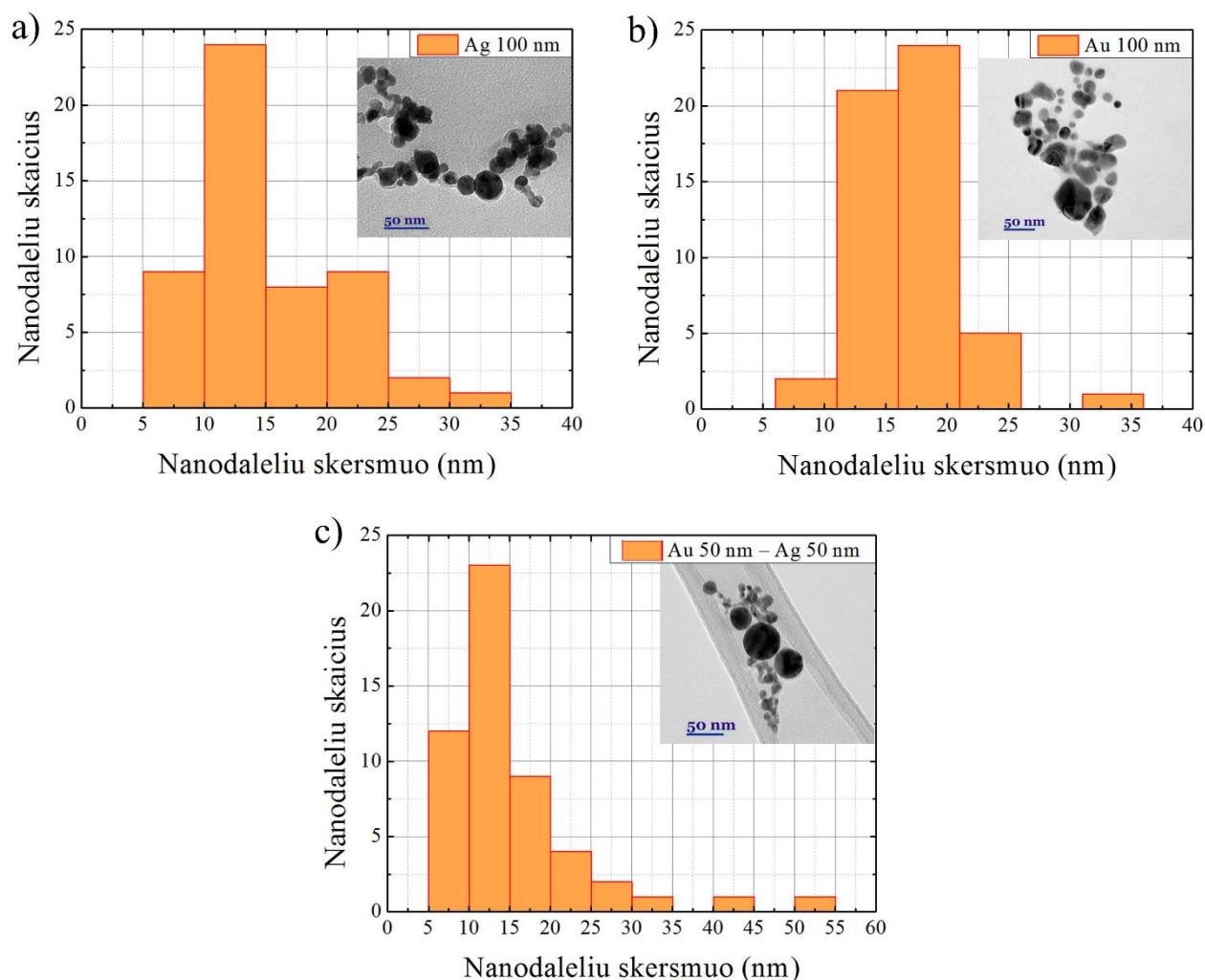
Kiekvienos dangos nanodalelių generuojamas rezonansinis bangos ilgis pateiktas 4 lentelėje. Spektuose hibridines daleles pagal sluoksnių eiliškumą galime atskirti iš spalvų. Geltono atspalvio (legendoje pažymėtos pirmos keturios) spektrų linijos priklauso nanodalelėms generuotoms iš dangų, kurių pradinį sluoksnį sudaro auksas, o viršutinį sidabras (Au–Ag), šios smailės atrodo lyg palindusios po violetinio atspalvio smailėmis (legendoje – keturios paskutinės), kurios reprezentuoja nanodaleles sudarytas iš sidabro–aukso (Ag–Au) eiliškumo. Kaip žinome, auksas turi mažesnę abliacijos slenkstį, todėl danga turinti paviršiuje aukso sluoksnį yra lengviau pašalinama ir gaunama didesnė dalelių koncentracija tirpale. Eiliškumas paveikia hibridinės nanodalelės sudėtį, tuo remiantis galima reguliuoti norimą bangos ilgį, 4 lentelėje matome, kad tokio paties santykio, bet skirtingo eiliškumo dangos generuotos dalelės pasižymi ekstinkcija prie skirtingų bangos ilgių – viršutinis aukso sluoksnis dangoje lemia spektrą raudonesnėje bangų pusėje, viršutinis sidabro sluoksnis lemia spektrą mėlynesnėje bangų pusėje.

Lentelė 4. Bandinių rezonansiniai bangų ilgiai

Santykis E, μJ		1Ag	1Au – 3Ag	1Au – 1Ag	3Au – 1Ag	1Au	1Ag – 3Au	1Ag – 1Au	3Ag – 1Au
50 μJ	λ , nm	396,05	407,98	427,98	480,05	520,02	511,99	463,96	432
100 μJ	λ , nm	396,05	412,04	427,98	487,99	520,02	511,99	468,05	423,95
150 μJ	λ , nm	399,98	412,04	427,98	480,05	520,02	499,99	456,02	423,95
200 μJ	λ , nm	399,98	412,04	440	480,05	520,02	504,03	456,02	420,03
250 μJ	λ , nm	392	412,04	432	483,96	520,02	499,99	456,02	420,03
300 μJ	λ , nm	392	412,04	440	480,05	524,02	507,96	452,05	420,03

Iš dangų suformuoti dariniai buvo užfiksuoti TEM nuotraukose, pateiktose su histograma parodančia dalelių dydžių dispersiją (3.13 pav.). Galime įvertinti kaip skiriasi vieno metalo dangos (Ag 100 nm ir Au 100 nm), nuo bimetalinės Au 50 nm–Ag 50 nm dangos dalelių. Iš nuotraukų įsitikiname, kad plonų dangų lazerinės abliacijos metu yra suformuojamos sferinės hibridinės nanodalelės. Jų dydžiai ir standartiniai nuokrypiai: iš sidabro dangos generuotos $15 \pm 5,8$ nm dalelės ($\approx 1,75$ kartais mažesnės už tūrinio taikinio), iš aukso dangos $16,5 \pm 3,9$ nm ($\approx 2,4$ kartais mažesnės

už tūrinio taikinio), o iš vienodo storio Au–Ag dangos vidutinis skersmuo yra tarpinis tarp sidabro ir aukso: $15,4 \pm 8,4$ nm. Iš histogramų galime spręsti dydžių dispersiją. Matome, kad sidabro (3.13 pav., a) dalelių dydžiai dominuoja nuo 10 nm iki 15 nm, aukso (3.13 pav., b) nuo 10 nm iki 20 nm, o Au 50 nm–Ag 50 nm (3.13 pav., c) dalelių dydžiai dominuoja kaip ir sidabro nanodalelių nuo 10 nm iki 15 nm, tačiau dėl bimetalinės nanodalelių prigimties iš Au 50 nm–Ag 50 nm dangos dalelės turi didžiausią dydžių dispersiją: dydžiai vyrauja 5–55 nm vertėse.



3.13 pav. Grynų (Ag 100 nm ir Au 100 nm) ir hibridinės dangos (Au 50 nm–Ag 50 nm) nanodalelių dydžių pasiskirstymas.

Dalelių dydžių dispersiją dangoje galime spręsti iš ekstinkcijos smailių pločio. Platesnė smailė nurodo didesnę dydžių kontrastą, siauresnė – dalelių vienodumą. Tai vyksta nes skirtingo dydžio dalelės sugeria ir sklaido skirtingus bangos ilgius. Atkreipus dėmesį į grynų aukso ir sidabro metalų nanodalelių pasiskirstymą spektruose (3.6–3.11 pav.), matome, kad didėjant energijai sidabro dalelių dispersija didėja, FWHM kinta nuo 130 iki 188 vertės, bet išlaiko stiprų LPP rezonansą (ekstinkcios

smailės aukštis sudaro: 50–55 %). Tuo tarpu kintant energijai auksas išsilaiko pastovesnis $FWHM \approx 52$ vertės, nors ir mažesnės sugerties (ekstinkcijos smailės aukštis sudaro: 9–12 %).

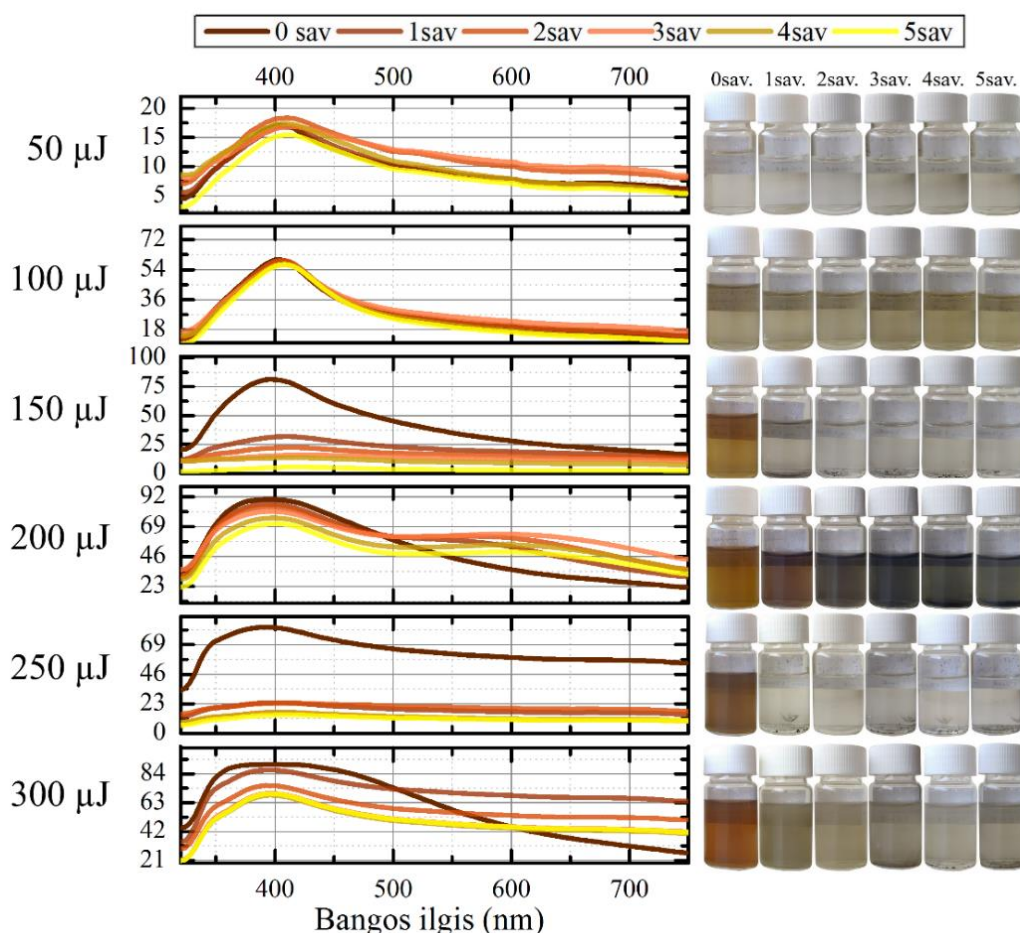
Hibridinių dangų nanodalelės nuo grynų išsiskiria platesniais spektrais dėl didesnės dalelių dydžių dispersijos. Kaip matėme histogramose, hibridinės dalelės pasižymi tiek aukso tiek sidabro savybėmis, dalelės susiformuoja nevienodo dydžio, nes kaip buvo minėta, auksas linkęs formuoti didesnio, o sidabras – mažesnio dydžio daleles. Keičiant po 25 nm sidabro į 25 nm aukso, matome kaip spektrai keičiasi – ekstinkcija palaipsniui mažėja ir vyksta raudonasis poslinkis. Kai hibridinių sluoksnių santykis vienodas 1:1 nanodalelių spektrai išsidėsto tarp Ag ir Au bangos ilgių. Plačiausi hibridinių sluoksnių spektrai priklauso 3:1 sluoksnių santykiui, kai auksas sudaro 75 %, o sidabras 25 % dangos storio (nepaisant eiliškumo). Jų kokybės faktoriai gan aukšti ($Q \approx 5,8$), nes nėra fiksuojamas ekstinkcijos aukštis, kuris sudaro tik 8 % spektro, iš kurio pasimato, kad ekstinkcija silpna, jų modifikuotas kokybės faktorius beveik dvigubai mažesnis už kitų hibridinių nanodalelių smailių kokybę: $MQ \approx 0,5$. Geresne kokybe, dėl didesnio smailės pločio ir aukščio santykio, pasižymėjo dalelės sudarytos iš atvirkštinės sluoksnių kompozicijos, kai 75 % dangos sudaro sidabro, o 25 % aukso sluoksnis. Kai tokio santykio danga sudaryta Au–Ag eiliškumu, formuotų nanodalelių dydžių dispersija maža ir dėl stiprios sugerties smailės (ekstinkcijos smailės aukštis sudaro: 30 %), iš hibridinių nanodalelių, pasižymi geriausia modifikuota kokybe (vidutiniškai $MQ \approx 1,02$), tačiau keičiant impulso energiją išryškėja sidabro pastovumo trūkumo poveikis, MQ –faktorius kinta nuo mažiausios $MQ = 1,18$ vertės (naudojant 250 μJ) iki didžiausios $MQ = 1,5$ vertės (naudojant 150 μJ). Kai dangos eiliškumas yra Ag–Au, nors ir dalelių dispersija didesnė, smailė žemesnė (ekstinkcijos smailės aukštis sudaro: 20 %), pastebimas smailės pastovumas, kurį suteikia paviršiuje esantis aukso sluoksnis. Lazerio impulso energijai keičiantis nuo 50 μJ iki 150 μJ kokybė išlieka pastovi, $Q = 5$, $MQ = 1,06$, o nuo 200 μJ iki 300 μJ atsiranda nepastovumas MQ –faktorius kinta nuo 0,78 iki 0,90 vertės.

3.3. Stabilumo analizė

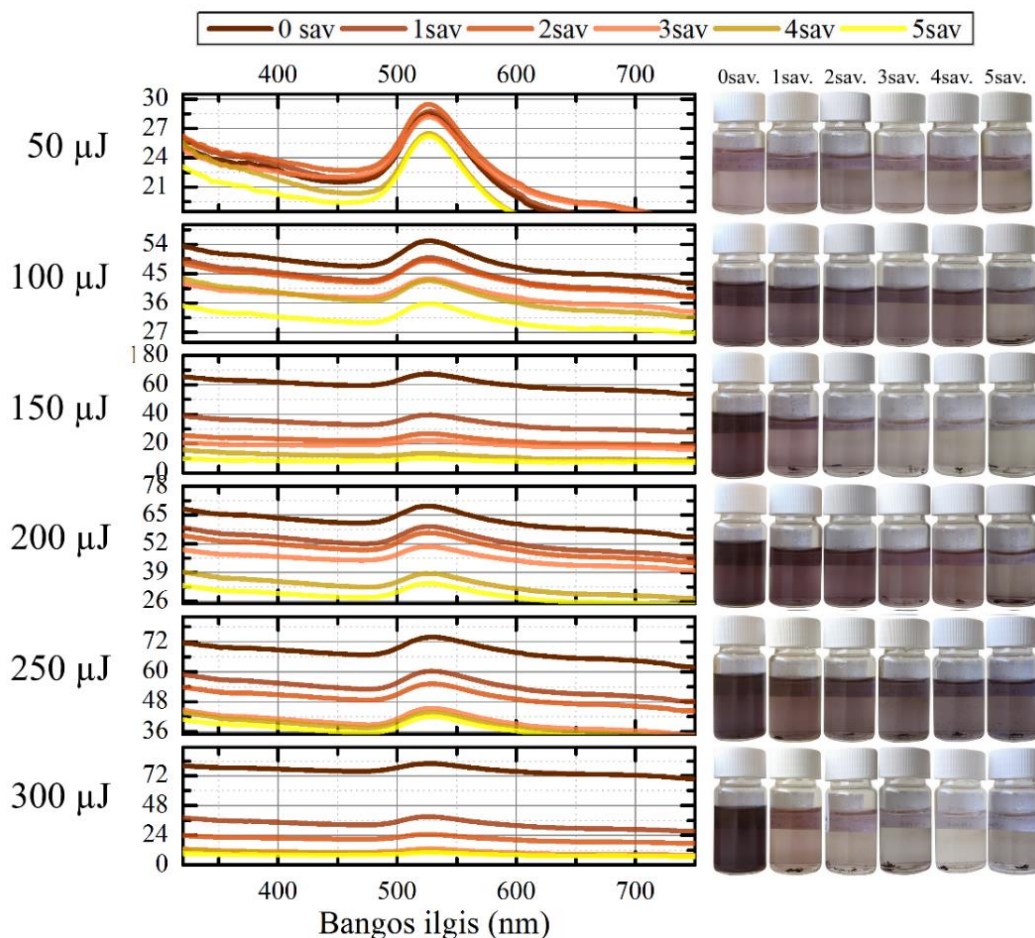
Koloidinių tirpalų stabilumas yra svarbi charakteristika pramonėje. Skyriuose 3.1. ir 3.2. aptarti bandiniai, be papildomų stabilizatorių, buvo laikomi atokiai nuo tiesioginių saulės spindulių penkias savaites. Per kurias buvo fiksuojamos skaitmeninės bandinių nuotraukos ir išmatuojami spektrai.

3.3.1. Nanodalelių iš tūrinių taikinių stabilumas

Pirmiausia, aptarsime nanodaleles generuotas iš tūrinių taikinių ir jų agregacijos procesą. Paveiksluose pavaizduoti sidabro (3.14 pav.) ir aukso (3.15 pav.) dalelių, generuotų skirtingomis impulso energijomis, tirpalų kitimą per penkių savaičių laiko tarpą. Matome, kad tiek auksas tiek sidabras stabiliausiai išsilaikė bandiniuose generuotose su 50 μJ impulso energija. Didėjant naudojamai impulso energijai aukso dalelės vis greičiau agregavo su kiekviena savaite. Todėl dalelių, pasižyminčių lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu, koncentracija mažėjo. Sidabro nanodalelės išsilaikė stabilios naudojant 50 μJ , 100 μJ , 200 μJ ir 300 μJ impulso energijas. Bet reiktų atkreipti dėmesį į sidabro bandinius formuotus naudojant 200 μJ impulso energiją. Praėjus savaitei, jos įgavo antrą plačią smailę 600 nm bangos ilgyje, kuri rodo, kad dėl didelės koncentracijos ir tarpusavio sąveikos, dalis nanodalelių susijungė į didesnės (nevienodos) masės kompozitus, kurie dėl savo struktūros ir krūvių sąveikų pradeda nevienodai sklaidyti šviesą. Aukso dalelės stabilesnės išsilaikė prie žemesnių impulso energijų, bet galime pastebėti, kad nors ir pasireiškė stiprus koncentracijos mažėjimas, ir ekstinkcija artėjo prie nulinės vertės, bet LPP rezonanso smailė vis dar galima įžiūrėti po penkių savaičių.



3.14 pav. Sidabro nanodalelių, iš tūrinio taikinio, stabilumas per 5 savaites.



3.15 pav. Aukso nanodalelių, iš tūrinio taikinio, stabilumas per 5 savaites.

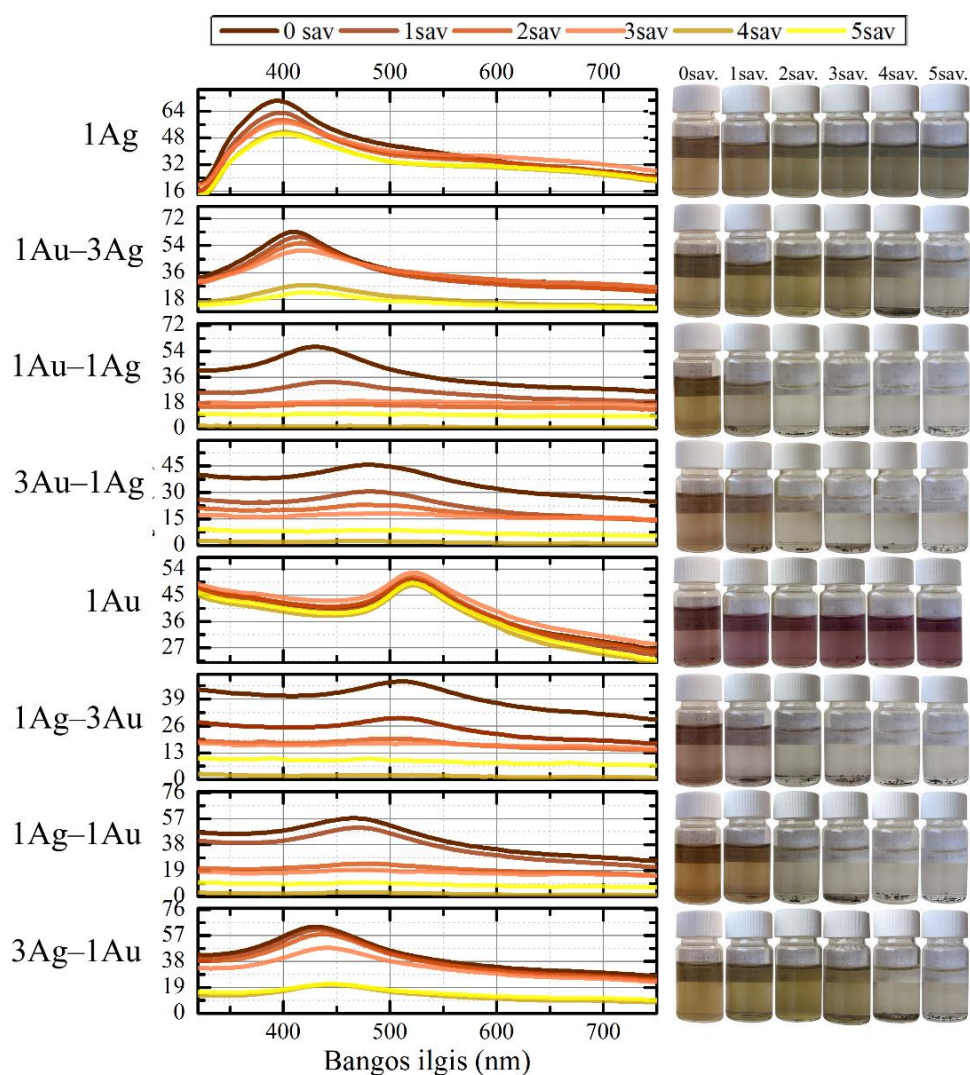
3.3.2. Nanodalelių iš plonų dangų stabilumas

Hibridinių nanodalelių stabilumas buvo fiksuojamas visų bandinių, bet pasirinkta aptarti generuotas 50 μJ , 150 μJ ir 250 μJ impulso energijomis, nes jos reprezentuoja ir tarpinių impulsų energijomis generuotų bandinių stabilumo tendencijas. Kiekvienos energijos grafikai pagal dangos kompoziciją su jų tirpalais pateikti paveiksluose (3.16–3.18 pav.). Dangų sluoksnių santykiai pateikti prie grafikų – sidabro sluoksnio paviršiuje mažėjimo tvarka iki 100 nm aukso dangos ir tada apatinio sidabro sluoksnio didėjimo (aukso paviršiuje mažėjimo) tvarka.

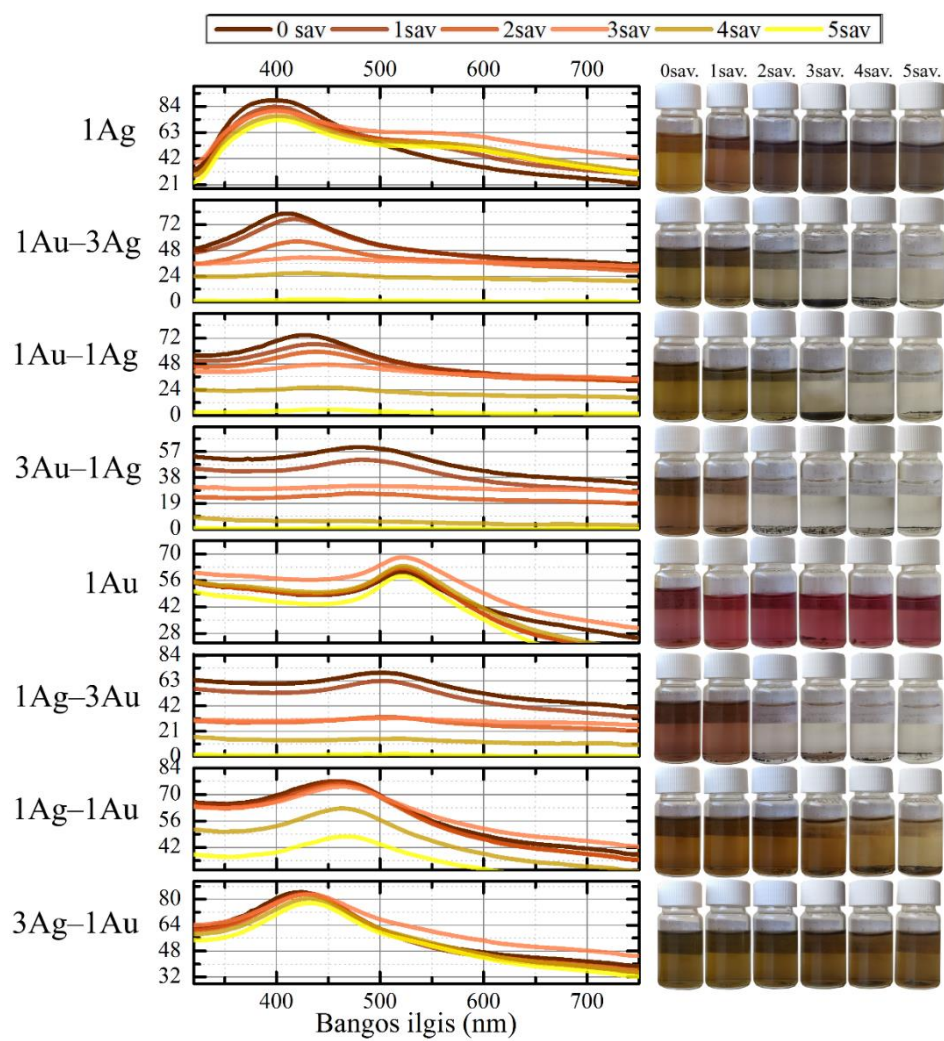
Prieš tai buvusiame skyrelyje (skyrus 3.3.1.), stebėjome tūrinių taikinių nanodalelių senėjimo priklausomybę nuo energijos, tai dabar galime atkreipti dėmesį į jų atitikmenį: dangas sudarytas iš vieno metalo dangos: Ag 100 nm ir Au 100 nm. Per penkias savaites sidabro ir aukso nanodalelės iš skirtingų energijų laikėsi sąlyginai stabiliai (galioja ir nepateiktoms energijoms). Kaip ir iš tūrinio taikinio sidabro nanodalelių spektre buvo pastebėta papildoma smailė, tik čia ji pasimatė nanodalelėse naudojant 150 μJ . Atsiradimui prie mažesnės energijos, galėjo turėti įtakos mažesnis abliacijos slenkstis.

Prie skirtingų impulso energijų generuotų dalelių agregacija pasireiškė skirtingais greičiais: naudojant 50 μJ , jau po antros savaitės nusėdo keturi bandiniai, kurių dangos buvo sudarytos santykiu 1:1 ir dangos sudarytos iš 75 nm aukso ir 25 nm sidabro (nepaisant eiliškumo). Po penkių savaičių išliko tik bandiniai generuoti iš 100 nm gryno aukso ir sidabro metalo. Naudojant 150 μJ antrą savaitę nusėdo du koloidiniai bandiniai sudaryti iš 75 nm aukso ir 25 nm sidabro, o penktą savaitę, su grynais bandiniais išsilaikė ir 1Ag–1Au ir 3Ag–1Au dangų nanodalelės. Naudojant 250 μJ , koloidai laikėsi geriau: per antrą savaitę nusėdo tik vienas bandinys (1Ag–3Au), o visi kiti išsilaikė iki penktos savaitės. Iš gautų rezultatų, galime spręsti, kad greičiausiai agreguojančios dalelės yra iš 1Ag–3Au dangos. Geriausiai išsilaikė su mažiausiu agregavimu dalelės iš 3Ag–1Au dangos.

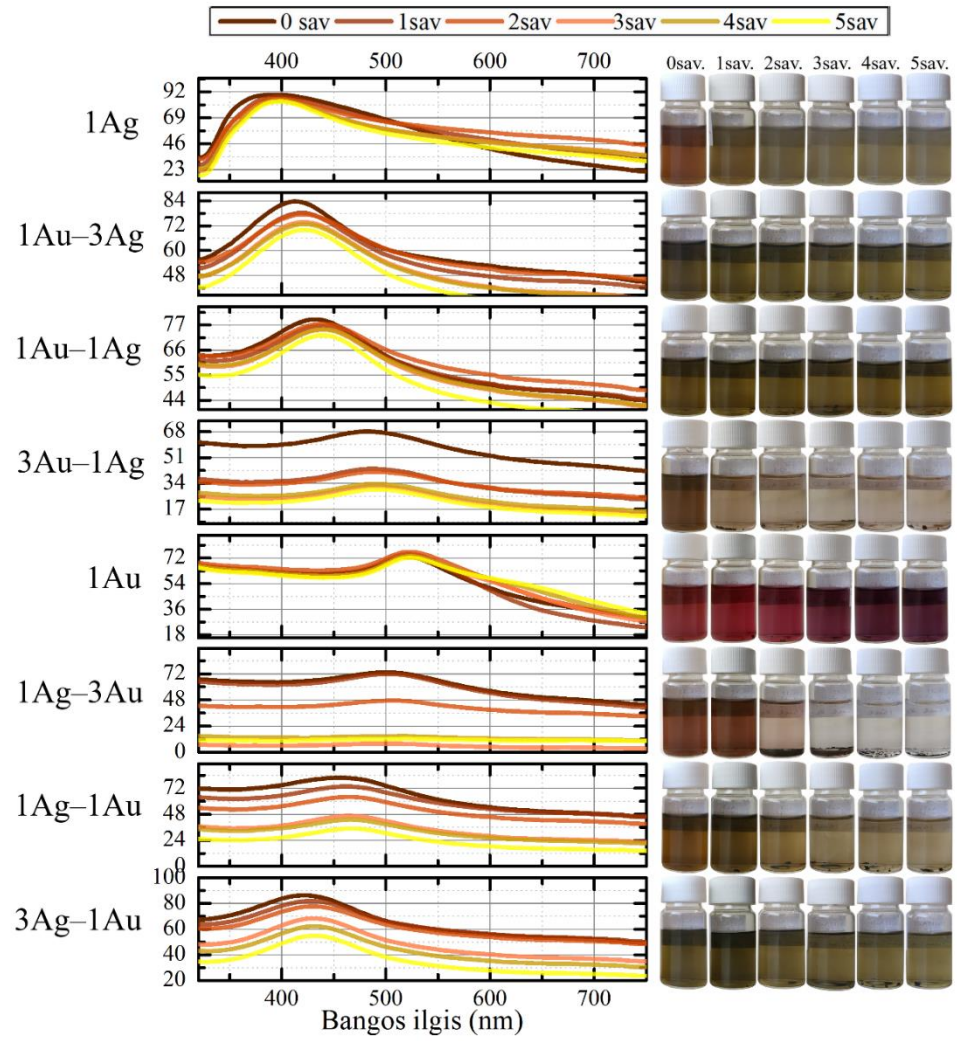
Taip pat spektruose matome agreguojančių dalelių raudonąjį poslinkį. Raudonasis rezonansinės smailės poslinkis atsiranda dalelės diametru didėjant dėl susilpnėjusios grįžtamosios jėgos. Taip yra todėl, nes atstumas tarp krūvių priešingose dalelės pusėse didėja kartu, taip mažėjant jų tarpusavio sąveikai. Krūvis, esantis už paviršiaus ribų, negali būti efektyviai ekranuojamas kitų elektronų. Taigi padidėja poliarizuojamumas, dėl kurio sumažėja rezonansinis dažnis [85].



3.16 pav. Su 50 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių stabilumas per 5 savaites.



3.17 pav. Su 150 μ J impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių stabilumas per 5 savaites.



3.18 pav. Su 250 μJ impulso energija generuotų grynų ir hibridinių nanodalelių stabilumas per 5 savaites.

Išvados

1. Tiriant plonų dangų (100 nm) priklausomybę nuo naudojamos impulsų energijos, nustatyta, kad ją didinant iki 200 μJ nanodalelių koncentracija didėja, o nuo 250 μJ pradeda mažėti, nes vyksta plazmos ekranavimo efektas, mažinantis efektyvumą ir didinantis dalelių dydžių dispersiją.
2. Bimetalinių dangų sluoksnių eiliškumas daro įtaką generuojamoms nanodalelėms: lyginant su auksu, sidabras dangos paviršiuje lemia vienodesnę koloidinio tirpalo dalelių dydžių pasiskirstymą ir mažesnę koncentraciją dėl didesnio abliacijos slenksčio (≈ 4 kartais).
3. Analizuojant hibridnių nanodalelių LPPR spektrus, pastebėta, kad iš Au 25 nm–Ag 75 nm dangos sudarytos dalelės, naudojant 150 μJ impulsų energiją, pasižymėjo stipriausiu LPPR dėl siauros ir aukštos smailės formos (≈ 412 nm bangos ilgyje, ekstinkcija siekia 82 %, smailės aukštis sudaro: 32 %).
4. Stabilumo tyrimu nustatytas impulso energijų poveikis: naudojant didesnes (250–300 μJ) impulso energijas stebimas mažiausias agregavusių bandinių kiekis, penkių savaičių bėgyje.

Publikacijų sąrašas ir pranešimai mokslinėse konferencijose

Straipsniai (šio darbo tema):

1. E. Stankevičius, I. Ignatjev, V. Petrikaitė, A. Selskis, and G. Niaura, Gold Nanoparticles Generated Using the Nanosecond Laser Treatment of Multilayer Films and Their Use for SERS Applications, *ACS Omega*, **6**(49), 33889–33898, (2021).

Konferencijos (šio darbo tema):

1. V. Petrikaite, E. Stankevičius, *Synthesis of gold–silver nanoparticles using nanosecond laser and thin metallic films*, 64th international conference for students of physics and natural sciences „Open Readings”, Vilnius, Lietuva, 16-19 03 2021, (stendinis pranešimas).
2. V. Petrikaitė, E. Stankevičius, *Aukso-sidabro nanodalelių generavimas ir jų plazmoninių savybių tyrimas*, Lietuvos mokslo tarybos studentų mokslinė konferencija, Lietuva (2020/2021) (žodinis pranešimas).
3. V. Petrikaitė, E. Stankevičius, Generation of gold and silver nanoparticles using nanosecond laser and analysis of their plasmonic properties, 17th international conference of young scientists on energy and natural sciences issues „CYSENI“, nuotolinis, 783-790, (2021), (žodinis pranešimas).
4. V. Petrikaitė, M. Skapas, E. Stankevičius, Koloidinio aukso ir sidabro tirpalų sintezė naudojant lazerinę abliaciją, 44-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 6-8 10 2021 (stendinis pranešimas).
5. V. Petrikaitė, M. Skapas, E. Stankevičius, *Synthesis of colloidal gold and silver solutions using laser ablation*, 23-rd International Conference – School „Advanced materials and technologies“, Palanga, Lietuva, 23-27 08 2021, (stendinis pranešimas).
6. V. Petrikaite, E. Stankevičius, *Synthesis of hybrid gold-silver nanoparticles from thin bimetallic coatings using laser ablation*, 65th international conference for students of physics and natural sciences “Open Readings”, Vilnius, Lithuania, 15-18 03 2022, (stendinis).

Konferencijų tezės:

1. V. Šablinskas, A. Zdaniauskienė, S. Adomavičiūtė-Grabusovė, E. Stankevičius, V. Petrikaitė, T. Charkova, L. Mikoliūnaite, R. Trusovas, A. Selskis, G. Niaura, Magneto-plasmonic nanoparticles for SERS, *Proceedings Volume 11797, Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XIX*; 117972B, San Diego, California, United States (2021)
2. K. Vilkevičius, V. Petrikaitė, R. Liudvinavičius, E. Stankevičius, Laser-based techniques for micro-optics and photonics, *Proc. SPIE*, 12012, 1201204-11 (2022).

Literatūros sąrašas

- [1] R. A. Picca, A. Di Maria, L. Riháková, A. Volpe, M.C. Sportelli, P.M. Lugarà, A. Ancona, N. Cioffi, Laser Ablation Synthesis of Hybrid Copper/Silver Nanocolloids for Prospective Application as Nanoantimicrobial Agents for Food Packaging, *MRS Advances*, **1**(56) 3735-3740), (2016).
- [2] I. Matsui, Nanoparticles for Electronic Device Applications: A Brief Review, *Journal of chemical engineering of japan*, **38**(8), 535–546, (2005).
- [3] A. P.Nikalje, Nanotechnology and its Applications in Medicine, *Medicinal Chemistry*, **5**(2), 081-089, (2015).
- [4] A. K. Yetisen, H. Qu, A. Manbachi, H. Butt, M. R. Dokmeci, J. P. Hinstroza, M. Skorobogatiy, A. Khademhosseini, S. H. Yun, Nanotechnology in Textiles, *ACS Nano*, **10**(3), 3042-3068, (2016).
- [5] A. Singh, V. Krishna, A. Angerhofer, B. Do, G. MacDonald, B. Moudgil, Copper Coated Silica Nanoparticles for Odor Removal, *Langmuir*, **26**(20), 15837–15844, (2010).
- [6] S. Smita, S. K. Gupta, A. Bartonova, M. Dusinska, A. C. Gutleb, Q. Rahman, Nanoparticles in the environment: assessment using the causal diagram approach, *Environmental Health*, **11**, S13, (2012).
- [7] Y. C. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello, Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology, *Nanoscale* **4**(6), 1871–1880 (2012).
- [8] E. Stankevičius, M. Garliauskas, L. Laurinavičius, R. Trusovas, N. Tarasenko, R. Pauliukaitė, Engineering electrochemical sensors using nanosecond laser treatment of thin gold film on ITO glass, *Electrochimica Acta* **1**(297), 511-522, (2019).
- [9] E. Petryayeva, U. J. Krull, Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review, *Analytica Chimica Acta*, **706**(1), 8–24, (2011).
- [10] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, *Annual Review of Physical Chemistry*, **58**(1), 267–297, (2007).
- [11] S. Alex, A. Tiwari, Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, properties and applications- A review, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **15**(3), 1869–1894, (2015).
- [12] S. H. Lee, B. H. Jun, Silver nanoparticles: Synthesis and application for nanomedicine, *International Journal of Molecular Sciences*, **20**(4), 865, (2019).
- [13] E. Fazio, B. Gökce, A. De Giacomo, M. Meneghetti, G. Compagnini, M. Tommasini, F. Waag, A. Lucotti, C. G. Zanchi, P. M. Ossi, M. Dell'Aglio, L. D'Urso, M. Condorelli, V. Scardaci, F. Biscaglia, L. Litti, M. Gobbo, G. Gallo, M. Santoro, S. Trusso, F. Neri, Nanoparticles

Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications, Nanomaterials (Basel), **10**(11), 2317, (2020).

- [14] K. Y. Kim, *Plasmonics - Principles and Applications*, (IntechOpen, 2012).
- [15] M. Auffan, J. Rose, M. R. Wiesner, J. Y. Bottero, Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro, *Environmental Pollution*, **157**(4), 1127–1133, (2009).
- [16] M. Garliauskas, *Aukso nanodalelių generavimas nanosekundinio lazerio impulsais ir jų taikymas elektrocheminėje analizėje*, magistro baigiamasis darbas, (Vilnius, 2017).
- [17] D. Sabonis, *Aukso nanodalelių struktūros. Krūvių pernašos reiškiny*s, magistro baigiamasis darbas, (Vilnius, 2011).
- [18] X. Huang, M. A. El-Sayed, Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy, *Journal of Advanced Research*, **1**(1), 13–28, (2010).
- [19] M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko, L. S. Maksimenko, B. K. Serdega, O. Pluchery S. V. Snegir, Optical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies on a Glass Surface, *Nanoscale Research Letters* **1**(12), 348, (2017).
- [20] O. Kvítek, R. Hendrych, Z. Kolská, V. Švorčík, Grafting of Gold Nanoparticles on Glass Using Sputtered Gold Interlayers, *Journal of Chemistry*, **1**(2014), 1-6, (2014).
- [21] G. Mie, “Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen”, *Annals of Physics*, **3**(330), 377–445, (1908).
- [22] B. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, Y. Xia, Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis, **110**(32), 15666–15675, (2006).
- [23] A. Chhatre, P. Solasa, S. Sakle, R. Thaokar, A. Mehra, Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1**(404), 83– 92, (2012).
- [24] J. Hlinka, Z. Weltsch, Relation between the Wetting Property and Electrical Conduction of Silver-Gold (Ag-Au) Alloys, *Periodica polytechnic*, **41**(2), 95–98, (2013).
- [25] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications, *Chemical Reviews* **111**(6), 3669-3712, (2011).
- [26] Y. J. Zhang, Investigation of Gold and Silver Nanoparticles on Absorption Heating and Scattering Imaging, **6**(2), 393–397, (2011).

- [27] R. Kuladeep, L. Jyothi, K. Shadak Alee, K. L. N. Deepak, D. Narayana Rao, Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency, *Optical materials express* **1**(2), 161-172, (2012).
- [28] P. G. Jamkhande, N. W. Ghuleb, A. H. Bamerc, M. G. Kalaskard, Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **1**(53), 1773-2247, (2019).
- [29] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Mechanochemical synthesis of nanoparticles, *Journal of Materials Science* **16**(39), 5143–5146, (2004).
- [30] T. P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh, Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites, *Nanoscience Nanotechnology*, **2**(3), 22–48 (2012).
- [31] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, (William Andrew leidimas, Niujorkas, 2004).
- [32] P. Slepíčka, N. S. Kasálková, J. Siegel, Z. Kolská, V. Švorčík, Methods of gold and silver nanoparticles preparation. *Materials*, **13**(1), 1, (2020).
- [33] J. Lam, *Pulsed laser ablation in liquid: towards the comprehension of the growth processes*, daktaro disertacija, (Lyon, 2015).
- [34] E. Vanecht, *Gold Nanoparticles in Ionic Liquids Prepared by Sputter Deposition*, daktaro disertacija (Heverlee, 2012).
- [35] V. Pareek, A. Bhargava, R. Gupta , N. Jain, J. Panwar, Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A Review, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, **9**(7), 527–544, (2017).
- [36] Y. Yang, S. Matsubara, L. Xiong, T. Hayakawa, M. Nogami, Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and Their SERS Properties, *The Journal of Physical Chemistry* **111**(26), 9095-9104, (2007).
- [37] S. Adamavičiūtė, *Polivinilpirolidonu stabilizuotų aukso nanodalelių sintezės optimizavimas, savybių įvertinimas ir panaudojimas in vivo*, (Vilnius, 2017).
- [38] S. Mohapatra, T. A. Nguyen, P. Nguyen-Tri, *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*, (Woodhead Publishing, 2019).
- [39] H. Zeng, X. Du, C. Guo, S. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. *Advanced Functional Materials*, **22**(7), 1333–1353, (2012).
- [40] S. Barcikowski, C. Giuseppe, Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids, *Physical chemistry chemical physics*, **15**(9), 3022-3026, (2013).

- [41] M. Dell'Aglio, R. Gaudio, O. De Pascale, A. De Giacomo, Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production, *Applied Surface Science*, **348**(1), 4–9, (2015).
- [42] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Applied Surface Science*, **202**(1-2), 80–85, (2002).
- [43] J. Xiao, P. Liu, C. X. Wang, G. W. Yang, External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly, *Progress in Materials Science*, **87**, 140–220, (2017).
- [44] K. Y. Niu, J. Yang, S. A. Kulinich, J. Sun, X. W. Du, Hollow Nanoparticles of Metal Oxides and Sulfides: Fast Preparation via Laser Ablation in Liquid, *Langmuir*, **26**(22), 16652–16657, (2010).
- [45] T. Tsuji, Y. Okazaki, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Nanosecond Time-Resolved Observations of Laser Ablation of Silver in Water, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**(4A), 1533-1535, (2007).
- [46] A. Barchanski, D. Funk, O. Wittich, C. Tegenkamp, B. N. Chichkov, C. L. Sajti, Picosecond Laser Fabrication of Functional Gold–Antibody Nanoconjugates for Biomedical Applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**(17), 9524–9533, (2015).
- [47] S. Barcikowski, A. Menéndez-Manjón, B. Chichkov, M. Brikas, G. Račiukaitis, Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow, *Applied Physics Letters*, **91**(8) 83113, (2007).
- [48] R. Viskup, High Energy and Short Pulse Lasers, Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution, **10**(12), 5772–61628, (2016).
- [49] S. Kohsakowski, A. Santagata, M. Dell'Aglio, A. De Giacomo, S. Barcikowski, P. Wagener, B. Gökce, High productive and continuous nanoparticle fabrication by laser ablation of a wire-target in a liquid jet, *Applied Surface Science*, **403**(1), 487–499 (2017).
- [50] M. R. C. Capon; F. Docchio; J. Mellerio Nd: YAG laser photodisruption: an experimental investigation on shielding and multiple plasma formation, **226**(4), 362–366, (1988).
- [51] L. Chen, H. Deng, Z. Xiong, J. Guo, Q. Liu, G. Li, L. Shang, Investigation of Shielding Effects on Picosecond Laser-Induced Copper Plasma Characteristics under Different Focusing Distances, *Photonics*, **8**(12), 536, (2021).
- [52] M. R. Khodaverdi, E. Irani, Investigation of ablation efficiency during the pulsed laser ablation of a zinc metal target in a distilled water environment, *OSA Continuum* **4**(10), 2552-2564, (2021).

- [53] M. R. Kalus, R. Lanyumba, S. Barcikowski, B. Gökce, Discrimination of ablation, shielding, and interface layer effects on the steady-state formation of persistent bubbles under liquid flow conditions during laser synthesis of colloids, *Journal of Flow Chemistry*, **11**(4), 773–792, (2021).
- [54] F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschowski, Femtosecond, *Technology for Technical and Medical Applications*, (Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2004).
- [55] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry. Advanced Texts in Physics*, (Springer, 2000).
- [56] J. Byskov-Nielsen, *Short-pulse laser ablation of metals: Fundamentals and applications for micro-mechanical interlocking*, daktaro disertacija (University of Aarhus, 2010).
- [57] M. Brikas, *Silicio ir metalų mikroapdirbimas didelio impulsų pasikartojimo dažnio pikosekundiniais lazeriais*, daktaro disertacija, (Vilnius, 2011).
- [58] L. Jianchao, L. Weidong, L. Yao, L. Zhen, P. Dongqing, A model to predict the ablation width and calculate the ablation threshold of femtosecond laser, *Applied Surface Science*, **456**(31), 482-486, (2018).
- [59] P. T. Mannion, S. Favre, D. S. Ivanov, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, *Experimental investigation of micromachining on metals with pulse durations in the range of the electron-photon relaxation time (pico tu sub-picosecond)*, Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing, Munich, (2005).
- [60] V. Sirutkaitis, O. Balachninaite, A. Bargelis, A. Dementjev, R. Jonušas, G. Račiukaitis, *Lazerinė technologija*, (Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2008).
- [61] V. Amendola, G. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti, Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation in toluene: Quenching and recovery of the surface plasmon absorption, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(49) 23125–23128, (2005).
- [62] A. Hahn, S. Barcikowski, B. N. Chichkov, Influences on nanoparticle production during pulsed laser ablation, *Journal of Laser Micro Nanoengineering*. **3**(2), 73–77, (2008).
- [63] M. Hitomi, Y. Kunihiro, M. Ken, M. Fumitaka, Estimation of Surface Oxide on Surfactant-Free Gold Nanoparticles Laser-Ablated in Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(46), 17221–17226, (2007).
- [64] S. Jean-Philippe, P. Suzie, K. Andrei V. S. Edward, M. Michel, L. John H. T., Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**(43), 16864–16869, (2004).

- [65] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. , **11**(20), 3805, (2009).
- [66] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles, *Chemical Reviews*, **108**(3), 845–910, (2008).
- [67] S. Thota, Y. Wang, J. Zhao, Colloidal Au–Cu alloy nanoparticles: synthesis, optical properties and applications, *Materials Chemistry Frontiers*, **2**(6), 1074–1089, (2018).
- [68] C. Langlois, Z. Y. Li, J. Yuan; D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando, C. Ricolleau, Transition from core–shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles, *Nanoscale*, **4**(11), 3381–3388, (2012).
- [69] D. Nelli, A. Krishnadas, R. Ferrando, C. Minnai, One-Step Growth of Core–Shell (PtPd)@Pt and (PtPd)@Pd Nanoparticles in the Gas Phase, *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**(26), 14338–14349, (2020).
- [70] R. Ferrando, Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**(1), 13003, (2014).
- [71] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, Growth of Three-Shell Onionlike Bimetallic Nanoparticles, *Physical Review Letters* , **90**(13), 135504 (2003).
- [72] D. Ferrer, A. T. Castro, X. Gao, S. Sepulveda-Guzman, U. Ortiz-Méndez, M. Jose-Yacamán, Three-Layer Core/Shell Structure in Au–Pd Bimetallic Nanoparticles, *Nano Letters*, **7**(6), 1701–1705, (2007).
- [73] S. A. M. Ealia, M.P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP conference Series: Materials Science and Engineering*, **263**(3), 032019, (2017).
- [74] G. Neri, E. Fazio, P.G. Mineo, A. Scala, A. Piperno, SERS Sensing Properties of New Graphene/Gold Nanocomposite, *Nanomaterials*, **9**(9), 1236, (2019).
- [75] G. Arya, N. Sharma, R. Mankamna, S. Nimesh, Antimicrobial Silver Nanoparticles: Future of Nanomaterials, *Microbial Nanobionics*, (Springer Nature, Switzerland, 2019).
- [76] S. Čižinauskas, *Aukso nanodalelių erdvinių ir spektrinių savybių tyrimai*, magistro baigiamasis darbas, (Kaunas, 2012)
- [77] H. R. Rahimi, M. Doostmohammadi, *Nanoparticle Synthesis, Applications, and Toxicity*, (IntechOpen, 2019).

- [78] I. V. Martynenko, A. P. Litvin, F. Purcell-Milton; A. V. Baranov, A. V. Fedorov; Y. K. Gun'ko, Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing, *Journal of Materials Chemistry B*, **5**(33), 6701-6727, (2017).
- [79] S. D. Perrault, W.C.W. Chan, In vivo assembly of nanoparticle components to improve targeted cancer imaging, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**(25), 11194-11199, (2010).
- [80] S. D. Brown, P. Nativo, J. Smith, D. Stirling, P. R. Edwards, B. Venugopal, D. J. Flint, J. A. Plumb, D. Graham, N.J. Wheate, Gold Nanoparticles for the Improved Anticancer Drug Delivery of the Active Component of Oxaliplatin, *Journal of the American Chemical Society*, **132**(13), 4678-4684, (2010).
- [81] T. Stuchinskaya, M. Moreno, M. J. Cook, D. R. Edwards, D. A. Russell, Targeted photodynamic therapy of breast cancer cells using antibody phthalocyanine gold nanoparticle conjugates, *Photochemical and Photobiological Sciences*. **10**(5), 822, (2011).
- [82] D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian, Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**(7), G412, (2003).
- [83] D. T. Thompson, Using gold nanoparticles for catalysis, *Nano Today*, **2**(4), 40-43, (2007).
- [84] M. E. Ali, S. Mustafa, U. Hashim, Y. B. Che Man, K. L. Foo KL, Nanobioprobe for the Determination of Pork Adulteration in Burger Formulations, *Journal of Nanomaterials*, **2012**(3) 1-7, (2012).
- [85] X. Fana, W. Zhenga, D. J. Singha, Light scattering and surface plasmons on small spherical particles, *Light: Science & Application*, **3**(6), (2014).
- [86] H. Korbekandi, S. Iravani, Silver Nanoparticles, *The Delivery of Nanoparticles*, (IntechOpen, Londonas, 2012).
- [87] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. M. Kim, J. O. Kim, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Journal of Biomedical Materials Research*, **52**(4), 662-668, (2000).
- [88] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* **16**(10), 2346-2353, (2005).

- [89] V. Thomas, M. M. Yallapu, B. Sreedhar, S. K. Bajpai, A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**(1), 389–395, (2007).
- [90] C. Wang, L. Xu, X. Xu, H. Cheng, H. Sun, Q. Lin, C. Zhang, Near infrared Ag/Au alloy nanoclusters: Tunable photoluminescence and cellular imaging, *Journal of Colloid and Interface Science*, **416**(15), 274–279, (2014).
- [91] P. C. Naha, K. C. Lau; J. C. Hsu, M. Hajfathalian, S. Mian, P. Chhour, L. Uppuluri, E. S. McDonald, A. D.A. Maidment, D. P. Cormode, Gold silver alloy nanoparticles (GSAN): an imaging probe for breast cancer screening with dual-energy mammography or computed tomography, *Nanoscale*, **8**(28), 13740-13754, (2016).
- [92] I.O. Shmarakov, I. Mukha, N. Vityuk, V. Borschovetska, N. Zhyshchynska, G. Grodzyuk, A. Eremenko, Antitumor Activity of Alloy and Core-Shell-Type Bimetallic AgAu Nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, **12**(1), 333, (2017).
- [93] Y. Si, Y. Bai, X. Qin, J. Li, W. Zhong, Z. Xiao, J. Li, Y. Yin, Alkyne–DNA-Functionalized Alloyed Au/Ag Nanospheres for Ratiometric Surface-Enhanced Raman Scattering Imaging Assay of Endonuclease Activity in Live Cells, *Analytical Chemistry*, **90**(6), 3898–3905, (2018).
- [94] J. Wang, S. Ma, J. Ren, J. Yang, Y. Qu, D. Ding, M. Zhang, G. Yang, Fluorescence enhancement of cysteine-rich protein-templated gold nanoclusters using silver(I) ions and its sensing application for mercury(II), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **267**(15), 342-350, (2018).
- [95] G.T. West, P.J. Kelly, Influence of inert gas species on the growth of silver and molybdenum films via a magnetron discharge, **206**(7), 1648–1652, (2011).
- [96] C. Zhiquan, L. Hongjian, Z. Shipping, L. Boxun, H. Zhihui, X. Hui, Z. Mingfei, Tunable high quality factor in two multimode plasmonic stubs waveguide, *Scientific Reports*, **6**(1), 24446, (2016).
- [97] M.I. Stockman, Nanoplasmonics: past, present, and glimpse, *Nano Letters*, **19**(22), 22029-22106, (2011).

Vita Petrikaitė

HIBRIDINIŲ AUKSO-SIDABRO NANODALELIŲ GENERAVIMAS IŠ PLONŲ BIMETALINIŲ DANGŲ NAUDOJANT LAZERINĘ ABLIACIJĄ

Santrauka

Šio darbo tikslas buvo sugeneruoti hibridines aukso–sidabro nanodaleles iš plonų dangų vandens tirpale, paveikiant nanosekundinio lazerio impulsais, ir palyginti formuojamų dalelių plazmonines savybes, priklausomybę nuo energijos ir stabilumą.

Aukso ir sidabro taurių metalų nanodalelės, pasižymi dideliu ploto ir tūrio santykiu, elektriniu laidumu, cheminiu stabilumu, katalizinėmis funkcijomis ir geru biosuderinamumu. Šių metalų nanodalelių optinės savybės priklauso nuo lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso (LPPR). Aukso ir sidabro nanodalelių sugertis vyksta skirtingose matomo elektromagnetinio spektro srityse. Norint praplėsti rezonansinio bangos ilgio diapazoną pasitelkiamos hibridinės aukso–sidabro nanodalelės.

Tyrimui naudojamas nanosekundinės trukmės impulsų lazeris, kuriuo vienu skenavimu paveikiamos vandens tirpale esančios plonos bimetalinės Au–Ag metalų dangos (100 nm) ant stiklo padėklo. Toks procesas nereikalauja cheminių reagentų ir stabilizatorių. Dalelių generacijai pagrindiniai lazeriniai parametrai buvo naudoti vienodi: lazerio bangos ilgis 1064 nm, spindulio skenavimo greitis 500 mm/s, naudojamas 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnis ir 50 μm atstumas tarp skenavimo linijų. Energija keičiama intervale nuo 50 μJ iki 300 μJ (kas 50 μJ). Gautos nanodalelės charakterizuojamos pralaidumo elektroniniu mikroskopu (TEM) ir spektrofotometru.

Suformuotos hibridinės nanodalelės dėl unikalios sugerties ir sklaidos pasižymi tarpinėmis spalvomis tarp aukso (rožinių) ir sidabro (geltonų) nanodalelių. Spalvų kiekis indikuoja lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso įvairovę prie skirtingų bangos ilgių, kuriuos galime stebėti ekstinkcijos spektruose. Pastebėta, kad aukso įmaišymas į sidabro dangą silpnina dalelių ekstinkciją ir skatina raudonąjį poslinkį, bei dydžių dispersiją. Generavimas iš plonų dangų priklauso nuo energijos: didinant energiją – didėja koncentracija, tačiau naudojant per didelę (nuo 250 μJ), dalis energijos yra sugerama plazmos ekranavimo metu, taip mažinant efektyvumą. Sprendžiant iš siauro ir aukšto spektro, stipriausias LPPR užfiksuotas nanodalelėse generuotose iš dangos, kai ją sudaro 75 nm sidabro ir 25 nm aukso sluoksnis, naudojant 150 μJ impulso energiją. Stabilumo testo rezultatai parodė, kad hibridinės dalelės stabiliai laikosi vieną savaitę, po kurios prasideda agregacijos procesai. Ilgiausiai (4–5 savaites) išsilaiko generuojant su didesne (250–300 μJ) impulso energija.

Vita Petrikaitė

GENERATION OF HYBRID GOLD-SILVER NANOPARTICLES FROM THIN BIMETALLIC FILMS USING LASER ABLATION

Summary

The purpose of this work was to generate hybrid gold-silver nanoparticles from thin metallic films in water using nanosecond laser pulses and compare the plasmonic properties, energy dependency and stability of the formed particles.

Nanoparticles of gold and silver precious metals have a high area-to-volume ratio, electrical conductivity, chemical stability, catalytic functions and good biocompatibility. The optical properties of metal nanoparticles depend on the localized surface plasmon resonance (LSPR). The absorption of gold and silver nanoparticles occurs in different areas of the visible electromagnetic spectrum. Hybrid gold-silver nanoparticles are used to extend the resonant wavelength range.

For this research a nanosecond pulsed laser was used to scan thin hybrid Au-Ag metal films (100 nm) on a glass substrate in aqueous solution. This process does not require chemical reagents or stabilizers. Laser parameters for each film were the same: the laser wavelength was 1064 nm, 500 mm/s laser scan speed, 50 μm hatch, 10 kHz frequency. The energy was gradually changed from 50 μJ to 300 μJ (every 50 μJ). The obtained nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and spectrophotometer.

The formed hybrid nanoparticles have colors between gold (pink) and silver (yellow) nanoparticles due to their unique absorption and scattering. The abundance of color indicates the variety of localized surface plasmon resonance (LSPR) at different wavelengths that we can observe in the extinction spectra. It has been ascertained that the incorporation of a gold layer into the silver film weakens the particle absorption, promotes redshift and particle size dispersion. Nanoparticle generation from thin films depends on energy: increasing the energy increases the concentration, but when it is too high (from 250 μJ), part of the energy is absorbed during plasma shielding, thus reducing efficiency. Judging from the narrow and high spectra, the strongest LSPR was recorded in nanoparticles generated from the film made of 75 nm silver and 25 nm gold layer, using a pulse energy of 150 μJ . The results of the stability test showed that the hybrid particles remain stable for one week, after which the aggregation processes begin. The best stability result (4–5 weeks) is achieved with higher (250–300 μJ) pulse energy.

Padėkos

Dėkoju darbo vadovui dr. Evaldui Stankevičiui (FTMC LTS) už pagalbą ruošiant šį darbą.

Dėkoju Martynui Skapui (FTMC) už TEM nuotraukas.

Dėkoju dr. Olegui Eicher–Lorkai už darbo recenzavimą.