

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
KVANTINĖS ELEKTRONIKOS KATEDRA

Mantas Garliauskas

AUKSO NANODALELIŲ GENERAVIMAS NANOSEKUNDINIO LAZERIO
IMPULSAIS IR JŲ TAIKYMAS ELEKTROCHEMINĖJE ANALIZĖJE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
(studijų programa – LAZERINĖ TECHNOLOGIJA)

Studentas	Mantas Garliauskas
Darbo vadovas	dr. Evaldas Stankevičius
Recenzentas	dr. Mangirdas Malinauskas
Katedros vedėjas	prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis

Vilnius 2017

Turinys

Įvadas.....	3
1 Literatūros apžvalga.....	5
1.1 Metalo nanodalelių optinės savybės.....	5
1.1.1 Paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys.....	5
1.1.2 Nanodalelių sukelta šviesos sugertis ir sklaida.....	8
1.1.3 Lokalus elektromagnetinio lauko stiprinimas.....	11
1.2 Nanodalelių generavimo metodai.....	12
1.2.1 Impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose.....	13
1.2.2 Impulsinė lazerinė abliacija dujose.....	14
1.2.3 Nanodalelių generavimas išlydant plonas metalo dangas.....	16
1.3 Elektrocheminė medžiagų analizė.....	18
1.3.1 Elektrocheminių jutiklių veikimo principas ir sandara.....	19
1.3.2 Ciklinė voltametriją.....	20
2 Eksperimentinė dalis.....	22
2.1 Metodai ir medžiagos.....	22
2.1.1 Nanodalelių generavimo sistema.....	22
2.1.2 Lazerinės spinduliuotės charakterizavimas.....	23
2.1.3 Sugeneruotų nanodalelių charakterizavimas.....	24
2.2 Rezultatai ir jų aptarimas.....	25
2.2.1 Sugeneruotų nanodalelių matmenų priklausomybė nuo dangos storio.....	25
2.2.2 Nanodalelių matmenų tyrimas keičiant impulsų energiją ir jų skaičių.....	28
2.2.3 Sugeneruotų aukso nanodalelių optinių savybių tyrimas.....	30
2.2.4 Aukso nanodalelėmis modifikuotų elektrodų elektrocheminis tyrimas.....	32
Pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	36
Literatūros sąrašas.....	37
Publikacijų ir konferencijų sąrašas.....	41
Santrauka.....	43
Summary.....	44

Įvadas

Per pastarąjį dešimtmetį aukso nanodalelių tyrimams skiriamas nepaprastai didelis dėmesys dėl jų unikalų savybių: didelio paviršiaus ploto ir tūrio santykio, didelio elektrinio laidumo, katalizinės funkcijos ir gero biosuderinamumo [1, 2]. Aukso nanodalelės gali būti taikomos medžiagų nanoapdirbime [3, 4], vėžio diagnostikoje ir terapijoje [1, 5], vaistų ir genų pernešime [6], organinių saulės elementų gamyboje [7], plazmoninių biojutiklių kūrimo [8], paviršiumi sustiprintoje Ramano spektroskopijoje [9, 10], aukštos erdvinės skyros optinėje mikroskopijoje [11] bei elektrocheminėje medžiagų analizėje [12]. Nustatyta, kad elektrocheminiai jutikliai su aukso nanodalelėmis padengta elektriškai laidžia indžio alavo oksido (ITO – angl. *indium tin oxide* trumpinys) danga gali žymiai pagerinti pagrindines jutiklių charakteristikas [13–15]. Aukso nanodalelėmis modifikuotas ITO elektrodas pasižymi spartesniu ir didesniu srovės stiprio atsaku negu nemonifikuotas, todėl tikimasi, kad tokie elektrodai galėtų būti panaudoti kuriant didelį jautrumą ir atrankumą turinčius jutiklius [15]. Taip pat tokie elektrodai galėtų pakeisti elektrocheminius jutiklius su fermentais padengtais elektrodais, kurie pasižymi nestabiliu atsaku ir prastu atsikartojamumu [14] bei yra sąlyginai brangūs [16].

Siekiant suformuoti aukso nanodalelėmis modifikuotą ITO elektrodą, susiduriama su koloidinių nanodalelių nusodinimo ant ITO dangos problemomis. Nusodinimas ant silanizacijos metodu modifikuoto paviršiaus puikiai tinka stikliniams paviršiams [17], tačiau jį taikant ITO dangai nėra pasiekimas pakankamas aukso nanodalelių pasiskirstymo plote tankis. Taip pat galimi centrifūgavimo [18] ir elektrocheminio nusodinimo [15] metodai, bet jie nėra patrauklūs, kadangi reikalauja specifinės įrangos ir paviršiaus valymo bei cheminio modifikavimo etapų. Alternatyva jiems yra nanodalelių generavimo, termiškai veikiant plonas metalo dangas, metodai. Jie pranašūs tuo, kad nanodalelių nereikia nusodinti iš koloidinio tirpalo, kadangi jos yra suformuojamos tiesiogiai ant norimo paviršiaus. Tai gali būti atliekama pasitelkiant terminį atkaitinimą [19] arba nanosekundinės trukmės impulsų lazerius [20, 21]. Pagrindiniai lazerinio proceso pranašumai yra: submikroninis apdirbimo tikslumas, sąlyginai mažas terminis poveikis padėklui ir aplinkinėms sritims, lankstumas valdant lazerinio proceso parametrus [22] bei galimybė formuoti periodiškai išdėstytas nanodaleles [20, 23].

Šiame darbe tiriamas aukso nanodalelių generavimas nanosekundinio lazerio impulsais veikiant plonas, ant ITO sluoksnio užgarintas, aukso dangas. Pristatomi sugeneruotų aukso nanodalelių geometrinių ir optinių savybių tyrimai bei potencialus jų taikymas kuriant elektrocheminius jutiklius.

Šio darbo tikslas yra suformuoti aukso nanodalelėmis modifikuotą ITO elektrodą ir įvertinti jo pritaikomumą elektrocheminėje medžiagų analizėje.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti generuojamų nanodalelių matmenų priklausomybę nuo aukso dangos storio.
2. Nustatyti lazerinių parametrų įtaką generuojamų nanodalelių matmenims.
3. Ištirti sugeneruotų aukso nanodalelių optines savybes.
4. Suformuoti skirtingų matmenų aukso nanodalelėmis modifikuotus ITO elektrodus ir juos charakterizuoti atliekant elektrocheminę askorbo rūgšties analizę.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Metalo nanodalelių optinės savybės

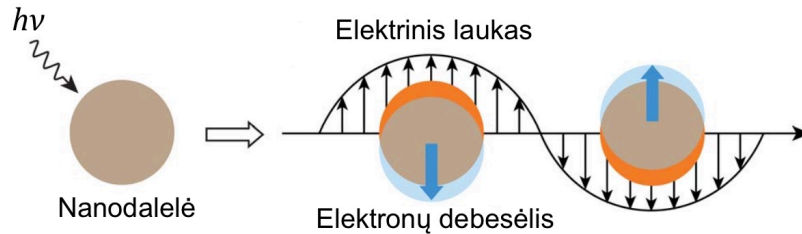
Daugelis metalo nanodalelių taikymų yra galimi dėka jų sąveikos su šviesa ypatybių. Šios sąveikos pagrindas yra paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys, kuriam vykstant žymiai išauga šviesos sugertis ir sklaida: sugertis gali būti 5–6 eilėmis didesnė negu labiausiai sugeriančių organinių dažų molekulių, o sklaida tiek pat eilių didesnė negu geriausiai fluorescuojančių molekulių [5, 24]. Be to, pasireiškiant plazmonų rezonansui, aplink nanodalelę vyksta lokalus spinduliuotės intensyvumo stiprinimas, kuris gali siekti 10^8 kartų [10]. Šias metalo nanodalelių ir šviesos sąveikos ypatybes bei su jomis susijus taikymus apžvelgsime šiame skyriuje.

1.1.1 Paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys

Didelė dalis nanodalelėje esančių atomų yra pasiskirstę jos paviršiuje, todėl galima unikali sąveika tarp nanodalelės paviršiaus elektronų ir aplinkos terpės elektronų, kuri nebūdinga nei tūrinių matmenų dariniams, nei pavieniams atomams [2]. Tai lemia, kad sugeriamos ir sklaidomos spinduliuotės bangos ilgis priklauso nuo nanodalelių geometrinių ir jų bei aplinkos terpės elektrodinaminių savybių [4]. Šis reiškinys yra vadinamas paviršiaus plazmonų rezonansu, o jį nagrinėjantis mokslas – plazmonika [11].

Paviršiaus plazmonų rezonansas stebimas, kai metalo dalelių dydis yra mažesnis negu spinduliuotės bangos ilgis, taigi optiniame diapazone, tai galioja dalelėms, kurių skersmuo yra ne didesnis negu keli šimtai nanometrų [25]. Esant tokioms sąlygoms, elektronų laisvojo lėkio nuotolis nanodalelėje yra palyginamas su jos matmenimis, todėl tikimybė elektronui sąveikauti nanodalelės tūryje yra maža. Dėl to pagrindinis elektronų sąveikos reiškinys yra jų sklaida nanodalelės paviršiuje [2]. Jeigu šviesos bangos ilgis yra žymiai didesnis negu nanodalelės matmenys, tai fiksuotu laiko momentu, elektrinis laukas yra apytiksliai vienalytis visame nanodalelės tūryje. Jam veikiant, laisvieji metalo elektronai pasiskirsto elektrinio lauko kryptimi vienoje nanodalelės pusėje, kitaip tariant, nanodalelė tampa poliarizuota. Kadangi šviesos elektrinis laukas kinta laike, tai metalo nanodalelėje indukuojasi kolektyvinės elektronų osciliacijos, vadinamos plazmonais. Taigi nanodalelėje pradeda vykti periodiškai kintantis krūvio atskyrimas jonų gardelės atžvilgiu, kurio dažnis bei kryptis yra identiški jį sukėlusios spinduliuotės elektriniam laukui (1 pav.) [5]. Maksimali šių svyravimų amplitudė yra gaunama, kai elektromagnetinės bangos yra tam tikro dažnio, vadinamo paviršiaus plazmonų rezonansiniu dažniu. Jis priklauso nuo nanodalelės cheminio elemento, matmenų, formos, bei aplinkos terpės dielektrinės skvarbos [4]. Pavyzdžiui, aukso, sidabro ir vario

nanodalelės pasižymi stipriu paviršiaus plazmonų rezonansu regimojoje spektro srityje, o kitų metalų nanodalelės silpnesniu rezonansu ultravioletinėje spektro srityje [5]. Paprastai, rezonansinis dažnis nustatomas matuojant šviesos sugerties ir sklaidos priklausomybę nuo bangos ilgio. Žinant rezonansinį dažnį, nanodalelių ir aplinkos terpės dielektrines konstantas, galima nustatyti jų matmenis bei formą [2].



1 pav. Šviesa sukeltos kolektyvinės elektronų osciliacijos: elektronų debesėlis svyruoja elektrinio lauko dažniu [1].

Siekiant geriau suprasti paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinį, panagrinėkime jį elektrodinaminiu požiūriu. Paprastumo dėlei tarkime, kad indukuotų elektronų osciliacijų fazė nanodalelėje yra vienoda. Ši sąlyga yra patenkinama, kai nanodalelės spindulys a yra žymiai mažesnis už žadinančios šviesos bangos ilgį: $a \ll \lambda$, tada elektrinio lauko stipris nežymiai kinta per visą nanodalelės tūrį. Ši prielaida yra vadinama kvazi–statiniu artiniu [25]. Taip pat nepaisome magnetinio lauko komponentės, nes optiniame diapazone metalo nanodalelėms jos įtaka yra labai silpna [26]. Tokiomis sąlygoms sferinę nanodalelę galime traktuoti kaip dipolį, kuris rezonansiškai sugeria ir sklaido spinduliuotę. Indukuotas dipolinis momentas yra apibrėžiamas taip:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha(\omega) \mathbf{E}, \quad (1)$$

kur ε_0 yra vakuumo dielektrinė skvarba, ε_m – aplinkos terpės dielektrinė skvarba, $\alpha(\omega)$ – nanodalelės poliarizuojamumas, \mathbf{E} – elektrinio lauko stipris, $\omega = 2\pi c/\lambda$ – elektromagnetinės bangos kampinis dažnis, c – šviesos greitis vakuume, λ – bangos ilgis [25]. Poliarizuojamumas nusako nanodalelėje elektriniu lauku atskirto krūvio kiekį ir yra svarbus aprašant rezonansinę sugertį ir sklaidą vykstančią dėl paviršiaus plazmonų rezonanso [27]. Dipolio poliarizuojamumas yra išreiškiamas Klauzijaus–Mosočio formule ir priklauso nuo nanodalelės tūrio V , jos kompleksinės dielektrinės skvarbos $\varepsilon(\omega)$ bei aplinkos terpės dielektrinės skvarbos ε_m [28]:

$$\alpha(\omega) = 3V \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}, \quad (2)$$

čia $V = 4\pi a^3/3$ sferinei nanodalelei, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$, kur $\varepsilon_r(\omega)$ ir $\varepsilon_i(\omega)$ yra, atitinkamai, reali ir menama kompleksinės dielektrinės skvarbos dalys. Paviršiaus plazmonų

rezonanso sąlyga yra patenkinama, kai dipolinis momentas \mathbf{p} yra maksimalus, tai reiškia, kad poliarizuojamam $\alpha(\omega)$ turi būti maksimalus, t. y. $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_r(\omega) = -2\varepsilon_m$. Šviesos bangos dažnis ω , kuris tenkina šią sąlygą yra paviršiaus plazmonų rezonansinis dažnis. Jį nusako reali nanodalelės dielektrinės skvarbos dalis, o menama – plazmonų rezonanso juostos plotį [5].

Iš eksperimentinių tyrimų yra puikiai žinoma, kad paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys stipriai priklauso nuo dalelės matmenų [29]. Tačiau gautoje sąlygoje rezonansinis dažnis priklauso tik nuo nanodalelės medžiagos ir aplinkos terpės elektrodinaminių parametrų. Taip yra todėl, kad ją išvesdami darėme prielaidą, jog nanodalelė yra dipolis ir rėmėmės dipolį aprašančiu Klauzijaus–Mosočio sąryšiu, kuriame dalelės matmenys lemia tik poliarizuojamumo amplitudę, bet ne jos atsaką į spinduliuotės dažnį. Taigi gautas rezultatas yra tinkamas tik kvazi–statinio artinio ribose, kai nanodalelių skersmuo yra ne didesnis negu 25 nm [29]. Todėl tokių matmenų nanodalelių rezonansinis dažnis yra maždaug vienodas, kai aplinkos terpės yra tos pačios [11]. Nežymūs skirtumai pasireiškia dėl metalų dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo nanodalelės dydžio, tai vadinama savituoju dydžio efektu (angl. *intrinsic size effect*) [4, 11]. Tauriųjų metalų, pavyzdžiui, aukso, dielektrinę skvarbą lemia du įnašai: vienas yra dėl elektronų tarpjuostinių šuolių iš vidinių $5d$ elektronų orbitalių į laidumo juostą, o kitas dėl laisvųjų, laidumo juostoje esančių, elektronų [4]. Pastarasis įnašas aprašomas Drude laisvųjų elektronų modeliu:

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3)$$

kur $\omega_p = \sqrt{Ne^2/\varepsilon_0 m}$ yra laisvųjų elektronų plazmos dažnis, N – laisvųjų elektronų tankis, e – elementarusis krūvis, m – elektrono masė, γ – slopinimo konstanta, nusakanti elektronų susidūrimų su metalo gardele dažnį. Tūriniame metalo darinyje šį dydį lemia tamprios elektrono–elektrono arba elektrono–fonono sklaidos, tuo tarpu nanodalelėse prisideda netamprioji elektronų sklaida nuo jos vidinio paviršiaus. Pastarasis reiškinys yra svarbus, kai nanodalelės matmenys yra mažesni negu vidutinis elektrono laisvojo lėkio nuotolis, kuris auksui yra ~ 38 nm [4]. Taigi kuo nanodalelė yra mažesnė, tuo stipriau joje pasireiškia elektronų osciliacijų slopinimas dėl susidūrimų jos su paviršiumi. Todėl Drude modelis nanodalelėms yra pakoreguojamas įvedant atvirkštinę slopinimo konstantos priklausomybę nuo nanodalelės matmenų: $\gamma(a) \sim 1/a$. Taip į teorinį modelį yra įtraukiama nežymi paviršiaus plazmonų rezonansinio dažnio ir juostos pločio priklausomybė nuo nanodalelės matmenų.

Gerokai reikšmingesnė matmenų įtaka paviršiaus plazmonų rezonansiniam dažniui yra būdinga didesnėms nanodalelėms, kurių skersmuo siekia 25 nm ir daugiau [29]. Šiuo atveju

nanodalelės matmenys yra pakankamai dideli, kad žadinančios spinduliuotės elektrinis laukas yra pastebimai kintamas išilgai nanodalelės dydžio. Todėl indukuotų elektronų osciliacijų fazė nėra vienoda, kitaip tariant, sužadamos ne tik dipolinės, bet ir aukštesniųjų eilių (kvadrupolinės, oktopolinės) elektronų debesėlio svyravimo modos [4]. Didėjant nanodalelių matmenims, aukštesniųjų eilių modos pasireiškia stipriau ir plazmonų rezonansas slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę bei didėja juostos plotis. Literatūroje tai vadinama išoriniu dydžio efektu (angl. *extrinsic size effect*) [29]. Daugiamodės elektronų osciliacijos, dar vadinamos plazmonų modomis, yra aprašomos remiantis Mie teorija, kuri suteikia tikslus analitinius Maksvelo lygčių sprendinius įvairių dydžių sferinėms dalelėms [4]. Kadangi sprendiniai ir išvedimo procedūra yra sudėtinga, šiame darbe to nepateiksime, tačiau apžvelgsime svarbiausias Mie teorijos išvadas.

1.1.2 Nanodalelių sukelta šviesos sugertis ir sklaida

Kad aptartume Mie teorijos rezultatus, reikia susipažinti su šviesos sugerties ir sklaidos reiškiniais, kurie, kaip minėjome, yra itin reikšmingi vykstant paviršiaus plazmonų rezonansui. Šviesos sugertis pasireiškia fotono energijos perdavimu elektronų ar metalo gardelės virpesiams sukelti. Šviesos sklaida pasireiškia, kai fotonai sužadina elektronų osciliacijas, kurios perspinduliuoja jų energiją tam tikra kryptimi ir tuo pačiu (Relėjaus ir Mie sklaida) arba kitu (Ramano sklaida) dažniu [5]. Siekiant matematiškai aprašyti šviesos sugertį bei sklaidą, įvedama skerspjūvio sąvoka. Kiekviena nanodalelė pakeičiama įsivaizduojama plokščia sritimi, kuri yra statmena šviesos pluošto sklaidimo kryptčiai, ir kurios plotas yra toks, kad sugerties ar sklaidos įvykio tikimybė sutaptų su tikimybe, kad krintantis fotonas pataikys į šią sritį. Žinant įvykio skerspjūvį, jo tikimybė gali būti apskaičiuota pagal geometrines tikimybių skaičiavimo taisykles. Todėl įvedant skerspjūvio sąvoką, šviesos sugerties ir sklaidos aprašymas žymiai supaprastėja.

Sugerties skerspjūvio σ_{sg} ir sklaidos skerspjūvio σ_{sk} suma lemia bendrą šviesos intensyvumo sumažėjimą, todėl galime įvesti suminį skerspjūvį $\sigma = \sigma_{sg} + \sigma_{sk}$, vadinamą ekstinkcijos skerspjūviu, kurio fizikinę prasmę nusako ši lygtis [4]:

$$I(x) = I_0 \exp(-N\sigma x), \quad (4)$$

čia $I(x)$ ir I_0 yra, atitinkamai, praėjusios ir kritusios spinduliuotės intensyvumai, N – sugertyje ir sklaidoje dalyvaujančių nanodalelių koncentracija, x – terpėje nueitas spinduliuotės kelias. Ši išraiška vadinama Lamberto–Bero–Bugerio dėsniumi, kuris aprašo eksponentinį šviesos intensyvumo mažėjimą jai sklindant medžiagoje. Kadangi krintančios bei praėjusios šviesos

intensyvumas yra lengvai išmatuojamas dydis, tai žinant nanodalelių koncentraciją, galima nustatyti ekstinkcijos skerspjūvį.

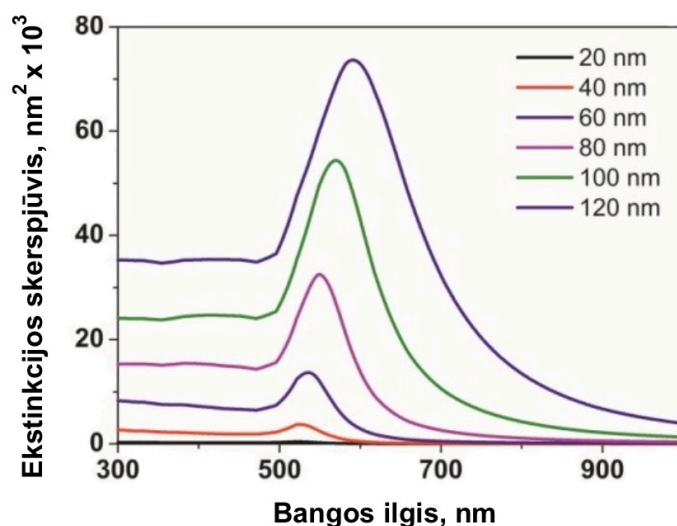
Kaip minėjome, kai sferinės nanodalelės skersmuo yra mažesnis negu 25 nm, multipolinių svyravimų įtakos galime nepaisyti, todėl tariame, kad vyksta tik dipolinės elektronų osciliacijos. Šiuo atveju skerspjūviai apskaičiuojami remiantis nanodalelių poliarizuojamumu, kurį aprašo Klauzijaus–Mosočio išraiška (2 formulė) [25]:

$$\sigma = \frac{\omega}{c} \operatorname{Im}[\alpha], \quad (5)$$

$$\sigma_{\text{sk}} = \frac{\omega^4}{6\pi c^4} |\alpha|^2. \quad (6)$$

Sugerties skerspjūvis yra lygus ekstinkcijos ir sklaidos skerspjūvių skirtumui: $\sigma_{\text{sg}} = \sigma - \sigma_{\text{sk}}$. Didesnių matmenų sferinių nanodalelių skerspjūviams nustatyti yra naudojama Mie teorija.

Remiantis Mie teorija, buvo apskaičiuotos ekstinkcijos skerspjūvio priklausomybės nuo spinduliuotės bangos ilgio optiniame diapazone, 20–120 nm skersmens aukso nanodalelėms (2 pav.) [25]. Matome, kad kiekviename spektre egzistuoja bangos ilgis, kuriam ekstinkcijos skerspjūvis yra maksimalus, šis bangos ilgis atitinka nanodalelių paviršiaus plazmonų rezonansą. Rezonansinis bangos ilgis nagrinėjamų matmenų aukso nanodalelėms kinta nuo ~520 nm iki ~600 nm. Didėjant dalelių dydžiui, jų plazmonų rezonansas slenka į ilgesnių bangų pusę, o rezonansinės juostos intensyvumas didėja, t. y. stiprėja spinduliuotės sugertis ir sklaida. Tačiau kuo nanodalelių matmenys didesni, tuo ekstinkcijos spektro maksimumai yra labiau išplitę dėl stiprėjančios aukštesniųjų plazmonų modų įtakos. Tuo tarpu 20 nm skersmens aukso nanodalelių ekstinkcijos spektras yra toks nežymus, kad pateiktoje grafiko skalėje nėra matomas (2 pav.). To priežastis yra ta, jog itin mažoms nanodalelėms paviršiaus plazmonų rezonansas yra stipriai slopinamas dėl elektronų svyravimo fazės poslinkio, kuris vyksta dėl nuolatinių jų susidūrimų su nanodalelės paviršiumi, o didesnėms dalelėms šis slopinimas pasireiškia nežymiai. Taip pat kai nanodalelės skersmuo yra iki 40 nm, sklaidos skerspjūvis yra labai mažas, todėl beveik visa ekstinkcija yra dėl šviesos sugerties. Didėjant dalelės matmenims, sklaidos indėlis į ekstinkciją didėja dėl stiprėjančios Mie sklaidos, ir aukso nanodalelių skersmenims esant maždaug 80–100 nm, sugerties ir sklaidos skerspjūviai susilygina [5]. Nuo ~500 nm einant į trumpesnių bangų pusę, spektre matomas ekstinkcijos skerspjūvio pastovumas. Tai susiję su tarpjuostiniais šuoliais, kadangi ~500 nm bangos ilgio kvanto energija atitinka energijos tarpą, reikalingą vykti tarpjuostiniam šuoliui iš vidinės 5d elektronų orbitalės į laidumo juostą aukso atome. Nustatyta, kad šie skaičiavimai gerai sutampa su eksperimentiniais koloidinių aukso nanodalelių spektrų matavimais [4].



2 pav. Sferinių aukso nanodalelių ekstinkcijos skerspjūvio priklausomybės nuo spinduliuotės bangos ilgio vandenyje, esant įvairiems nanodalelių skersmenims [25].

Iš pateiktų rezultatų matome, kad tinkamų nanodalelių matmenų pasirinkimas yra itin svarbus aspektas siekiant efektyviai išnaudoti aptartas jų savybes. Pavyzdžiui, vaizdinimo taikymams labiau tinka didesniu sklaidos indėliu pasižyminčios, didesnio nei ~100 nm skersmens aukso nanodalelės, tuo tarpu šiluminiams taikymams reikia mažesnių nanodalelių, kadangi jos beveik visą šviesos energiją sugeria ją paversdamos šiluma [5]. Mikroskopijoje aukso nanodalelių sukelta šviesos sklaida yra panaudojama vėžinių ląstelių ar pavienių molekulių stebėjimui [24]. Tuo tarpu sugerties dėka, nanodalelės veikia kaip nanometrinių matmenų šilumos šaltiniai, kurie pritaikomi medžiagų nanoapdirbime [3, 4] bei fototerminėje terapijoje vėžinėms ląstelėms naikinti [5]. Kiti svarbūs nanodalelių taikymai kyla dėl paviršiaus plazmonų rezonansinio dažnio priklausomybės nuo aplinkos terpės. Jos dielektrinės skvarbos ϵ_m didėjimas lemia plazmonų juostos intensyvumo didėjimą ir maksimumo poslinkį į ilgesnių bangų pusę. Taigi matuojant šį poslinkį, galima gauti dielektrinės skvarbos pokytį ir nustatyti tiriamąją medžiagą bei jos koncentraciją. Šiuo reiškiniu yra pagrįstas itin jautrių plazmoninių biojutiklių veikimo principas [8].

Šiame skyriuje aptarėme tik sferines nanodalelės, tačiau šiuo metu ypatingai daug mokslininkų dėmesio sulaukia ir kitų geometrinių formų nanodariniai: nanolazdelės, nanovamzdeliai, nanodiskai, eliptinės, tetraedro bei kubo formos nanodalelės [10, 11, 30]. Kiekviena geometrija yra savaip unikali, pavyzdžiui, nanolazdelių paviršiaus plazmonų rezonanso juosta skyla į dvi: stiprią juostą artimajame infraraudonajame diapazone, kuri atitinka plazmonų osciliacijas išilgai ilgosios ašies, ir silpnesnę juostą, kuri atitinka skersines osciliacijas. Skersinė juosta yra nejautri dydžio pokyčiams, o išilginė kinta priklausomai nuo nanolazdelės ilgio ir pločio santykio [5, 11].

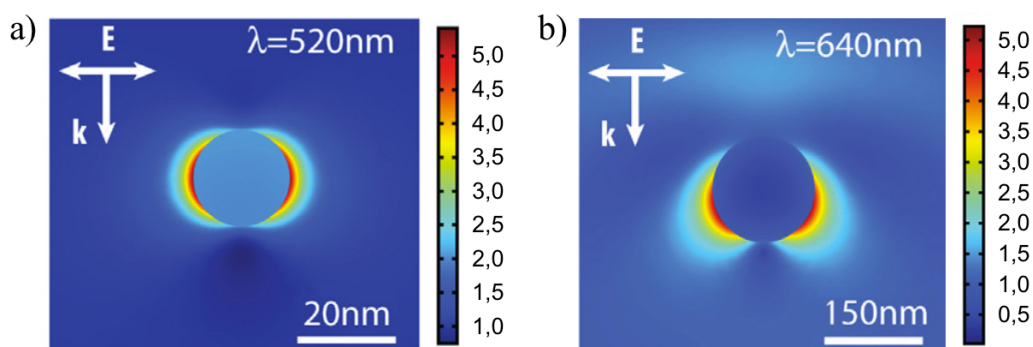
1.1.3 Lokalus elektromagnetinio lauko stiprinimas

Dauguma nanodalelių taikymų yra paremti žymiu (iki 10^4 kartų) elektromagnetinio lauko stiprinimu nanodalelės paviršiuje, kuris yra išnaudojamas sukelti įvairius tiesinius ar netiesinius optinius procesus stipriai lokalizuotame (nanometrinių matmenų) medžiagos tūryje [10, 11]. Ši lokalizuotą elektromagnetinį lauką kuria paviršiaus plazmonų rezonanso metu žadinamos kolektyvinės elektronų osciliacijos.

Paprastumo dėlei, kaip ir praeitame skyriuje, stiprinimo išraišką pateiksime tik kvazi-statinio artinio ribose, t. y. kai sferinės nanodalelės matmenys yra gerokai mažesni už spinduliuotės bangos ilgį, tada sužadinamos tik dipolinės elektronų osciliacijos. Tokiomis sąlygomis maksimali elektrinio lauko stiprio vertė nanodalelės paviršiuje yra [31]:

$$E_{max} = E_0 \left(1 + 2 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right), \quad (7)$$

kur E_0 yra išorinio elektrinio lauko stipris. Matome, kad didžiausias stiprinimas pasiekiamas, kai $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_r(\omega) = -2\varepsilon_m$, t. y. vykstant paviršiaus plazmonų rezonansui. 3 paveiksle pateikiami dėl paviršiaus plazmonų rezonanso apie sferinę aukso nanodalelę susidarantys elektrinio lauko skirstiniai, kai jos skersmuo yra 20 nm (3a pav.) ir 150 nm (3b pav.) [32]. Pirmuoju atveju elektronų osciliacijos yra dipolinio pobūdžio ir susidarantis elektrinis laukas yra simetriškas nanodalelės atžvilgiu. Tuo tarpu kai nanodalelės skersmuo yra 150 nm, pasireiškia ir aukštesniųjų eilių plazmonų modos, o elektrinio lauko skirstinys yra jų superpozicijos rezultatas. Kaip matome, naudojant sferines aukso nanodaleles, maksimalus elektrinio lauko stiprinimas yra vienetų eilės dydis. Kadangi praktiniams taikymams yra svarbus lauko intensyvumas, tai pažymėtina, kad krintančios šviesos intensyvumas aplink nanodalelę sustiprinamas $(|E|/|E_0|)^2$ kartų. Be to, svarbu paminėti, kad nanodalelės viduje susidaro vienalytis, žadinančios spinduliuotės lauko kryptimi orientuotas, elektrinis laukas, kuris lemia jos šilimą [31].



3 pav. Mie teorijos pagrindu sumodeliuoti elektrinio lauko skirstiniai aplink sferinę aukso nanodalelę vandenyje, vykstant paviršiaus plazmonų rezonansui, kai jos skersmuo: a) 20 nm; b) 150 nm. Pateiktos elektrinio lauko vertės yra sunormuotos pagal išorinį elektrinį lauką [32].

Nustatyta, kad nanodalelių su smailiais kampais, pavyzdžiui, tetraedro ar kubo formos, sukeltas elektrinio lauko stiprinimas yra žymiai didesnis negu sferinių nanodalelių [10, 11]. Kadangi Mie teorija galioja tik sferinėms dalelėms, tai norint sumodeliuoti įvairių formų dalelių ir šviesos sąveiką, pasitelkiamas diskretaus dipolio aproksimacijos (DDA – angl. *discrete dipole approximation* trumpinys) metodas, kuris bet kokios geometrijos objektą traktuoja kaip diskrečių dipolių visumą. Pavyzdžiui, apskaičiuota, kad tuščiavidurė kubo formos nanodalelė gali padidinti elektrinio lauko stiprį 10^4 , o intensyvumą 10^8 kartų [10]. Diskretaus dipolio aproksimacijos metodas taip pat pasitelkiamas modeliuojant dviejų ar daugiau sferinių nanodalelių bei periodinių nanostruktūrų sistemas. Pavyzdžiui, dvi 36 nm skersmens sidabro nanodalelės, atskirtos 2 nm tarpu, elektrinį lauką tarpe sustiprina taip pat 10^4 kartų [11]. Taigi parinkus tinkamą nanodalelių formą arba išsidėstymą, galima pasiekti žymiai didesnes stiprinimo vertes negu naudojant izoliuotas sferines nanodaleles.

Lokalus elektromagnetinio lauko stiprinimas yra pritaikomas spektroskopijoje, sukeliant paviršiumi sustiprintą Ramano sklaidą [9, 10]. Ramano sklaida yra netampri, išsklaidytos šviesos dažnis padidėja arba sumažėja dydžiu, kuris atitinka charakteringą molekulės virpesinių lygmenų energijos tarpą [33]. Todėl išmatavus spinduliuotės dažnio poslinkį, gali būti aptinkamos sklaidoje dalyvaujančios molekulės. Paviršiaus plazmonų rezonanso dėka, stiprinama tiek žadinančioji, tiek išsklaidyta spinduliuotė, todėl stiprinimas vyksta dvejomis pakopomis. Taigi stiprinimo faktorius, kuris parodo, kiek kartų paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos signalas yra didesnis negu įprastos Ramano sklaidos, gali siekti 10^{17} kartų ir yra pakankamas pavienėms molekulėms aptikti [10].

1.2 Nanodalelių generavimo metodai

Nanodalelių matmenų pasiskirstymas, forma, aglomeracijos laipsnis, grynumas, aplinkos terpė ir kitos savybės priklauso nuo naudojamo jų generavimo metodo [34]. Jie gali būti skirstomi į fizikinius arba cheminius procesais paremtus metodus. Fizikiniai metodai dažniausiai yra pagrįsti tūrinės medžiagos šalinimu, kurio metu sukuriama nanometrinių matmenų dariniai. Tai yra impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose [30, 35, 36] ar dujose [34, 37, 38], impulsinis lazerinis nusodinimas [39], elektronų arba jonų pluošto litografija [40], fotolitografija [2]. Naudojant cheminius metodus, jonai skaidomi į atomus, kurie vėliau tarpusavyje jungiasi suformuodami nanostruktūras. Priklausomai nuo pasirinkto cheminio skaidymo metodo bei trukmės, suformuojamos įvairių matmenų bei geometrinių formų nanodalelės [2]. Tačiau kadangi naudojami įvairūs reagentai, nanodalelės turi priemaišų sluoksnį, kuriam nuvalyti reikalingi papildomi cheminiai procesai [41, 42]. Taip pat naudojant cheminius metodus, reikalingi stabilizatoriai siekiant išvengti nanodalelių aglomeracijos [35].

Šiame skyriuje aptarsime lazerine abliacija paremtus nanodalelių generavimo skysčiuose ir dujose metodus, bei medžiagos nevilgumo savybėmis paremtą nanodalelių generavimą išlydant plonas metalo dangas.

1.2.1 Impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose

Vienas iš dažniausiai naudojamų lazerinių nanodalelių generavimo metodų yra impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose (angl. *pulsed laser ablation in liquids*) [35]. Šiuo metodu impulsinio lazerio pluoštas yra fokusuojamas į skystyje patalpintą kietos būsenos medžiagos taikinį, iš kurio norima suformuoti nanodaleles. Jeigu lazerio impulso energijos tankis yra didesnis negu medžiagos abliacijos slenkstis, tai yra sukeliama jos garavimas, kurio metu susiformuoja ir į skystį yra išmetamos tos medžiagos nanodalelės. Paprastai, kad taikinyje nesusidarytų krateris, pluoštas yra skenuojamas galvanoskeneriu, arba taikinyje, kartu su skysčio talpa, yra judinamas poslinkio ar rotaciniu staleliu [30].

Vykstant skystyje panardintos medžiagos lazerinei abliacijai, stebimas plazmos, smūginių bangų ir kavitacijos burbulo formavimasis [36]. Visų pirma, optinio pažeidimo metu sugeneruoja visomis kryptimis, bet labiausiai spinduliuotės patekimo kryptimi, plintanti plazma. Dėl to skystyje viršgarsiniu greičiu pasklinda smūginė banga. Be to, aplink plazmą vyksta skysčio garavimas, todėl susidaro besiplečiantis kavitacijos burbulas. Jame esantys garai yra aukštos temperatūros ir dėl didelio slėgio plečiasi stumdami skystį ir plazmą. Tai slopina jos plitimą ir ji tampa stipriai apribota erdvėje. Praėjus lazerio impulsui, plazma, atiduodama energiją spinduliavimo bei laidumo būdais, pradeda vėsti bei trauktis. Šiuo momentu plazmą sudarantys jonizuoti atomai rekombinuoja ir jungiasi sudarydami sferines nanodaleles. Kavitacijos burbulo gyvavimo trukmė, paprastai, yra šimtų mikrosekundžių eilės. Kadangi jo plitimas yra žymiai spartesnis negu nanodalelių difuzija, tai dauguma susigeneravusių nanodalelių lieka burbule. Galiausiai, kavitacijos burbulas pradeda trauktis, o nanodalelės yra spaudžiamos į taikinį ir renkasi burbulo paviršiuje. Kai jų užimamas tūris pasidaro didesnis negu burbulo, jos yra išmetamos į skystį. Vykstant difuzijai nanodalelės pasiskristo skystyje, taip suformuojant koloidinį tirpalą [36].

Šiuo metodu formuojamų nanodalelių geometrinės savybės lemia lazerio bangos ilgis, impulso energija, impulso trukmė bei pluošto sąsmaukos dydis [35]. Nustatyta, kad kuo šie parametrai mažesni, tuo mažesnių matmenų nanodalelės yra suformuojamos [43, 44]. Bangos ilgio įtaka aiškinama dėl lazerio spinduliuotės sąveikos su jau sugeneruotomis nanodalelėmis. Kadangi esant mažesniai lazerio bangos ilgiui, spinduliuotės sugertis išauga dėl tarpjuostinių šuolių, tai skystyje esančios nanodalelės yra įkaitinamos ir vyksta jų fragmentacija [4]. Šis reiškinys ypač reikšmingas, kai lazerio bangos ilgis atitinka nanodalelių paviršiaus plazmonų

rezonansą, nes tada žymiai išauga šviesos sugertis. Fragmentacija gali būti panaudota nanodalelių matmenų bei jų dispersijos sumažinimui, pakeičiant jų skirstinį iš lognormalaus į Gausinį [45]. Kita vertus, tai gali apsunkinti norimų matmenų nanodalelių generavimą. Taip pat dėl padidėjusios spinduliuotės sugerties ir, plazmonų rezonanso atveju, sklaidos, mažiau energijos pasiekia taikinį, o tai lemia mažesnę nanodalelių generavimo našumą [44]. Spinduliuotės ekstinkcija ir nanodalelių fragmentacijos įtaka sumažinama padidinus nanodalelių pasiskirstymo skystyje dispersiją. Tai gali būti atliekama panaudojant magnetinę arba mechaninę maišyklę, tačiau maišymas neturi formuoti bangelių skysčio paviršiuje [46]. Šiuo metodu didesnis generavimo našumas pasiekiamas naudojant didesnę impulso pasikartojimo dažnį, o nanodalelių koncentracija priklauso nuo abliacijos trukmės [30].

Impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose yra patrauklus metodas, kadangi taikinio ir skysčio medžiagų pasirinkimas yra labai platus. Naudojami įvairūs metalai (Au, Ag, Pt, Fe, In, W, Cu, Ti) ir jų lydiniai, puslaidininkiai (Si, GaAs, CdSe), oksidai, legiruotos medžiagos, anglies alotropinės atmainos [34, 35]. Taip pat tai yra chemiškai švarus formavimo metodas: nėra pašalinių reakcijos produktų, generuojamos grynos, priemaišų neturinčios nanodalelės, nenaudojami sveikatai pavojingi reagentai [44, 46]. Chemines skysčio savybes galima panaudoti keičiant cheminę nanodalelių sudėtį [35] bei susiformuoti įvairių geometrinių formų nanostruktūras, pavyzdžiui, kubinės ir tuščiavidurės nanodalelės, nanovamzdelius, nanolazdeles ir nanodiskus [30]. Nustatyta, kad šiuo metodu sugeneruotos aukso nanodalelės įgyja neigiamą elektros krūvį [42]. Dėka šios savybės, nanodalelės yra ne tik labai stabilios (iki 3 mėnesių vandenyje [46] ir iki 10 mėnesių izopropanolyje [3]), bet ir gali būti funkcionalizuotos skystyje esančiais dariniais [30]. Pasiekiamas nanodalelių generavimo našumas – keli gramai per valandą [35]. Našumas yra ribojamas dėl lazerio pluošto iškraipymo kavitaciniame burbule [41]. Jeigu jo gyvavimo trukmė yra 100 μ s, tai didesnio nei 10 kHz impulso pasikartojimo dažnio naudojimas tampa neefektyvus. Taip pat dėl minėtos šviesos sugerties ir sklaidos nanodalelėmis, šiuo metodu pasiekiamą nanodalelių koncentraciją yra ribota [30].

1.2.2 Impulsinė lazerinė abliacija dujose

Iš esmės šis metodas yra panašus į impulsinę lazerinę abliaciją skysčiuose, skirtumas tas, kad nanodalelės yra generuojamos abliuojant medžiagą ne skystoje, o dujinėje terpėje. Tai lemia skirtingą plazmos formavimosi dinamiką, o tuo pačiu ir susiformavusių nanodalelių savybes [34].

Visų pirma, kietos fazinės būsenos taikinyje yra patalpinamas kameroje, kurioje prileidžiama dujų ir palaikomas tam tikras slėgis. Naudojamų dujų sugerties juostos neturėtų

sutapti su naudojamo lazerio bangos ilgiu. Impulsinio lazerio pluoštas, pro spinduliuotei skaidrų kameros langelį, yra fokusuojamas į taikinį, kuriame sukeliama medžiagos abliacija, t. y. ji yra įkaitinama iki garavimo temperatūros. Karštuose išgarintos medžiagos garuose dėl terminio judėjimo vyksta atomų susidūrimai, jie pradeda tarpusavyje jungtis taip sudarydami didesnes daleles. Nustatyta, kad nanodalelės pradeda formuotis garų temperatūrai nukritus žemiau medžiagos garavimo temperatūros. Taigi paprastai tariant, nanodalelės generuojasi vykstant medžiagos garų kondensacijai [37]. Kameroje sukuriant pastovų dujų srautą, kiekvienu impulsu išgarintos medžiagos aušinimas vyksta panašia sparta, o kondensacija pasireiškia po impulso praėjus vos kelioms mikrosekundėms. Todėl nanodalelės generuojasi panašiomis termodinaminėmis sąlygomis ir pasižymi maža matmenų dispersija. Pavyzdžiui, eksimeriniu lazeriu veikiant aštuonias skirtingas medžiagas deguonies ir azoto dujų aplinkoje, sugeneruotų nanodalelių matmenys kito nuo 5 nm iki 13 nm [37]. Taip pat dėka dujų srauto, sugeneruotos nanodalelės yra greičiau pašalinamos iš abliacijos zonos, todėl sumažinama lazerio pluošto sugertis bei sklaida. Nustatyta, kad sugeneruotų nanodalelių matmenys priklauso nuo dujų slėgio bei jų srauto greičio. Mažinant slėgį ir didinant srauto greitį generuojamos mažesnės nanodalelės bei pasiekama didesnė jų koncentracija [37].

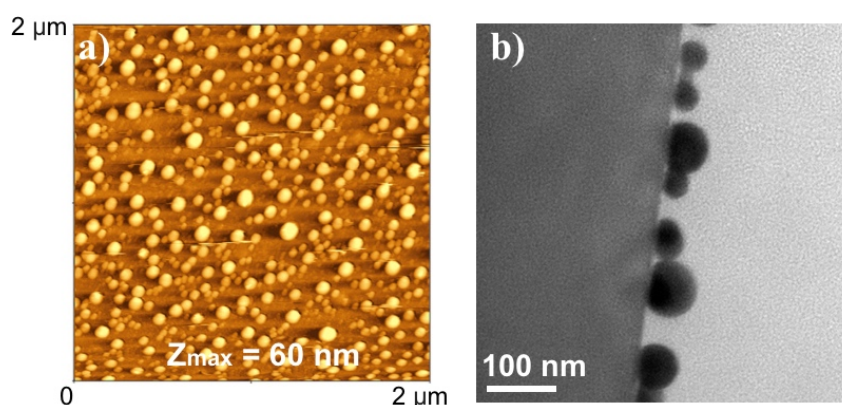
Nanodaleles generuojant dujose, labai svarbus yra tinkamas jų cheminės sudėties pasirinkimas. Garuojanti medžiaga gali su jomis reaguoti vykstant oksidacijos reakcijoms, todėl susidarančios nanodalelės yra kitokios cheminės sudėties negu taikiny. Pavyzdžiui, nustatyta, kad abliuojant AlN taikinį, susiformuoja Al, AlN bei Al₂O₃ nanodalelės. Reakcijų įtaka gali būti sumažinta naudojant inertines dujas (Ar, Kr) ir tauriųjų metalų taikinius (Au, Ag, Pt). Taip pat tinkamai parenkant dujas bei jų slėgį, tai galima išnaudoti kaip privalumą formuojant įvairios cheminės sudėties nanodaleles [37].

Tarp šio metodo privalumų, kaip ir generuojant skysčiuose, galima paminėti platų taikinio medžiagų pasirinkimą. Taip pat generuojamų nanodalelių matmenys gali būti lengvai valdomi keičiant lazerinės spinduliuotės parametrus. Pavyzdžiui, didinant impulso energiją, sugeneruotų nanodalelių matmenys ir koncentracija didėja [37]. Nustatyta, kad šiuo metodu pasiekiamas nanodalelių generavimo našumas yra ~100 kartų didesnis negu vykdant abliaciją skystyje [42]. Taip yra dėl to, kad skystyje maksimalų galimą pluošto intensyvumą riboja dėl netiesinių reiškinių pasireiškianti pluošto filamentacija, kurios metu vyksta netiesinė sugertis ir yra prarandama spinduliuotės energija. Be to, skystoje terpėje gali pasireikšti skysčio garavimas ir formuotis burbulai, kurie iškraipo lazerio pluoštą. Kita vertus, dujose sugeneruotos nanodalelės yra labiau linkusios kontakto metu tarpusavyje sudaryti cheminius ryšius, o tai lemia jų aglomeraciją [38]. Taip pat dujose esančias nanodaleles yra

sunkiau perkelti ant norimo paviršiaus negu nanodaleles esančias skystyje. Tai gali būti atliekama statmenai oro srautui pastatant specialų filtrą [37].

1.2.3 Nanodalelių generavimas išlydant plonas metalo dangas

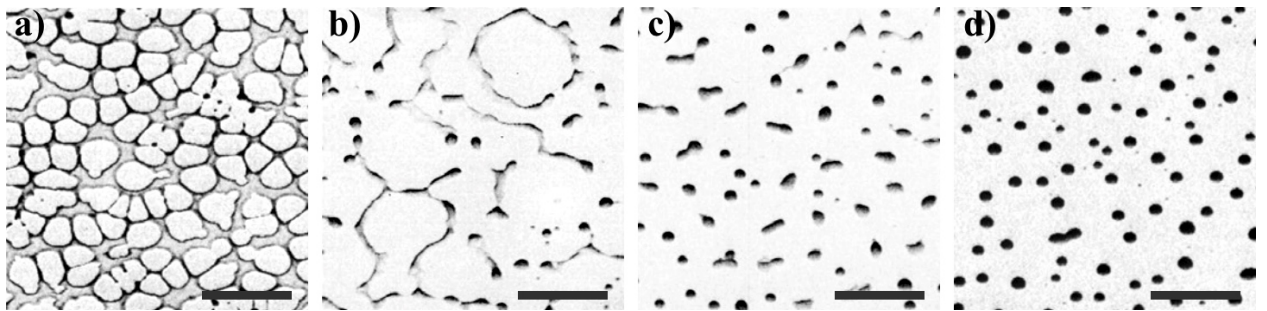
Metalą veikiant nanosekundiniais impulsais, pagrindinis jo struktūrinius pokyčius lemiantis reiškinys yra lydymasis. Tai yra sąlygota to, kad lazerio spinduliuotės energiją sugėrę laisvieji elektronai relaksuojasi, arba atiduoda savo energiją gardelei, per kelias ar kelias dešimtis pikosekundžių. Pavyzdžiui, aukse šiluminė pusiausvyra tarp elektronų ir fononų pasireiškia per ~ 50 ps [22]. Todėl nanosekundinio impulso metu medžiaga spėja išsilydyti ir skysta būsena yra palaikoma iki jo galo arba ilgiau, priklausomai nuo impulso energijos įtėkio ir medžiagos termodinaminių parametrų. Išlydžius ploną metalo dangą, joje vyksta hidrodinaminiai reiškiniai, kurie sukelia skystos medžiagos saviorganizaciją į lašelius. Po lazerio impulso, išlydytas metalas kietėja ir susidarę lašeliai tampa metalinėmis nanodalelėmis. Šiuo metodu suformuotų aukso nanodalelių atominių jėgų ir skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos pateikiamos 4 paveiksle. Išlydyto metalo saviorganizacija į lašelius primena lašelių susidarymą dėl hidrofobiško paviršiaus ir skysčio sąveikos, kuri pasireiškia, kai sąveika tarp skysčio molekulių yra stipresnė už sąveiką tarp paviršiaus ir skysčio molekulių. Tokiu atveju sakome, kad skystis nedrėkina paviršiaus. Šis reiškinys vadinamas nevilgumu (angl. *dewetting*), kadangi yra priešingas vilgumo (angl. *wetting*) reiškiniui [47]. Nustatyta, kad nanodalelių formavimasis, nanosekundinės trukmės lazerio impulsais paveikus plonas metalų dangas, paaiškinamas spinoidinio nevilgumo reiškiniu [21, 48–50], todėl jį aptarsime plačiau ir vadinsime tiesiog nevilgumu.



4 pav. Aukso nanodalelių, suformuotų nanosekundinio lazerio impulsu išlydant 4 nm aukso dangą, atominių jėgų (a) ir skenuojančio elektronų (b) mikroskopo nuotraukos. Generavimo proceso parametrai: spinduliuotės bangos ilgis 532 nm, energijos įtėkis $1,5 \text{ J/cm}^2$, impulso trukmė 10 ns [22].

Nevilgumas pasireiškia, kai skystos fazinės būsenos dangą destabilizuojančios tarpmolekulinės Van der Valso traukos jėgos tampa stipresnės nei ją stabilizuojančios paviršiaus įtempimo jėgos [48, 50]. Tada dangą tampa nestabili ir nyksta mažos dangos

storio fliktuacijos, kurios dangose yra visada dėl šiluminio dalelių judėjimo, auga ir gali pasiekti dangos storį. Kitaip tariant, atsiranda lokalūs dangos storio svyravimai, kurių minimumuose paviršius tampa nepadengtas danga. Todėl išsilydžiusi danga virsta į apytiksliai periodiškai išsidėsčiusias nanosaleles, kurios dėl Van der Valso traukos jėgų susitraukia į nanodaleles [48]. Nevilgumo proceso eigą 4 nm storio kobalto dangoje iliustruoja 5 paveiksle pateiktos SEM nuotraukos [50]. Visų pirma, paveikus dangą su 10 impulsų, susiformuoja nanosalelių tinklas (5a pav.). Po 500 impulsų, šie daugiakampiai traukiasi ir suformuoja plonas gijas (5b pav.), kurios vėliau skyla į pavienius lašus (5c pav.), galiausiai susiformuojant nanodalelėms (5d pav.).



5 pav. Medžiagos nevilgumo procesas 4 nm storio kobalto dangą paveikus: a) 10 impulsų; b) 500 impulsų; c) 3000 impulsų; d) 10500 impulsų. Generavimo proceso parametrai: spinduliuotės bangos ilgis 266 nm, energijos įtėkis 120 mJ/cm², impulso trukmė 9 ns. Skalės atitinka 1 μm ilgį [50].

Kaip buvo minėta, nevilgumo metu atsiradę dangos nestabilumai pasižymi tam tikru erdviu periodiškumu. Šis periodas yra vadinamas charakteringu bangos ilgiu [48]:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{16\pi^3\gamma}{A_H}} h^2, \quad (8)$$

kur γ yra dangos paviršiaus įtempimo koeficientas lydymosi temperatūroje; A_H – Hamakerio konstanta, įskaitanti dangos, padėklo ir aplinkos dujų sąveikas; h – dangos sluoksnio storis. Šis parametras atitinka svyravimų metu dangoje susidariusių skylių periodą, tarp kurių esančios nanosalelės transformuojasi į nanodaleles. Vadinasi, medžiagos tūris, tenkantis dangos sluoksnio storiui, kurį riboja apskritimas, turintis charakteringo bangos ilgio skersmenį, sudaro visą nanodalelės tūrį. Ši prielaida yra teisinga, jeigu nepasireiškia dangos garavimas. Taigi remiantis medžiagos tūrio tverme ir charakteringuoju bangos ilgiu, galime apskaičiuoti susiformavios nanodalelės skersmenį [48]:

$$D = \left(\frac{24\pi^3\gamma}{A_H f(\theta)} \right)^{1/3} h^{5/3}, \quad (9)$$

kur $f(\theta)$ yra geometrinis faktorius, priklausantis nuo dalelės ir padėklo kontaktinio kampo θ ir parodantis, kokia sferos tūrio dalis yra virš padėklo ($f(180^\circ) = 1$). Kaip matome,

nanodalelės skersmuo laipsniškai priklauso nuo dangos storio: $D \sim h^{5/3}$. Galime įvertinti šį skersmenį 5 nm aukso dangai, kuri padengta ant silicio padėklo. Aukso paviršiaus įtempimo koeficientas lydymosi temperatūroje yra $\gamma \approx 1,2$ N/m, o Hamakerio konstanta aukso dangai ant silicio padėklo ore yra $A_H \approx 3,1 \cdot 10^{-19}$ J [21]. Tariant, kad nanodalelė yra visiškai sferinė $f(\theta) = 1$, gauname $D \approx 210$ nm. Analogiškai, pasiremdami charakteringuoju bangos ilgiu, galime išvesti sugeneruotų nanodalelių pasiskirstymo plote tankį (ploto vienetui tenkantis nanodalelių skaičius) [48]:

$$N = \frac{4}{\pi \Lambda^2} = \frac{A_H}{4\pi^4 \gamma} h^{-4}. \quad (10)$$

Taigi nanodalelių ploto tankis yra atvirkščiai proporcingas dangos storio ketvirtam laipsniui. Naudojant tas pačias konstantas, gauname, kad 5 nm aukso dangoje suformuotų nanodalelių ploto tankis būtų $N \approx 1 \mu\text{m}^{-2}$.

Nustatyta, kad aptarta spinoidino nevilgumo teorija galioja, kai aukso dangos storis yra ne didesnis nei ~ 15 nm. Nesutapimai atsiranda storesnių sluoksnių atveju, kai dėl didelės sugerties dangos paviršiuje, vertikaliai jos storiui susidaro temperatūrinis gradientas [21]. Tokiu atveju nanodalelių formavimasis pradeda įtakoti šilumos difuzija [48].

Siekiant suformuoti nanodalelėmis tekstūruotą elektrodą, šis metodas pranašesnis už lazerinę abliacija pagrįstus metodus, kadangi nanodalelės yra sugeneruojamos tiesiogiai ant norimo paviršiaus. Tokiu būdu išvengiama koloidinių nanodalelių nusodinimo proceso, kuris gali trukti kelias paras ir būti netinkamas dėl nanodalelių polinkio aglomeruotis [17]. Taip pat generuojant šiuo metodu, nevyksta lazerinės spinduliuotės ekranavimas kavitacijos burbulu, plazmos debesėliu ar nanodalelėmis, kuris yra būdingas lazerinei abliacija pagrįstiems generavimo metodams. Be to, naudojant periodinį šviesos intensyvumo skirstinį, pavyzdžiui, sukelti lazerio pluoštų interferenciją, šiuo metodu galima suformuoti periodiškai išsidėsčiusias nanodaleles [20, 23]. Tačiau trūkumas yra tas, kad prieš lazerinę ekspoziciją reikalingas bandinio paruošimas ant jo suformuojant dangą, o tai reikalauja plonų sluoksnių dengimo įrangos.

1.3 Elektrocheminė medžiagų analizė

Šiuo metu jutiklių tyrimai yra viena svarbiausių tarpdisciplininių tyrimų kryptų, apjungianti biologijos, medicinos, fizikos ir chemijos mokslus. Ypač didelis dėmesys skiriamas elektrocheminių jutiklių vystymui, kurie pasižymi paprasta konstrukcija, patvarumu, lengvu miniatiūrizavimu bei sąlyginai žema kaina [12]. Elektrocheminių jutiklių veikimo principas remiasi elektrodo paviršiuje vykstančių cheminių reakcijų registravimu, kurios yra tiesiogiai

verčiamos į lengvai išmatuojamą elektrinį signalą. Tam yra pasitelkiamos tokios elektrocheminio tyrimo metodikos kaip ciklinė voltametriją, chronoamperometrija, chronopotenciometrija, impedanco spektrometrija ir kitos [12]. Šiame skyriuje apžvelgsime elektrocheminių jutiklių veikimo principą, jų sandarą ir ciklinės voltametrijos metodą, kuris šiame darbe naudojamas aukso nanodalelėmis padengto ITO elektrodo charakterizavimui.

1.3.1 Elektrocheminių jutiklių veikimo principas ir sandara

Elektrocheminiais jutikliais informacija apie cheminius junginius yra išgaunama registruojant elektrodo paviršiuje vykstančias chemines reakcijas. Fundamentiniu požiūriu, chemines reakcijas lemia elektronų pernaša [51]. Tiriamajai medžiagai (analitei) priartėjus prie elektrodo, paprastai, mažesniu nei 2 nm atstumu, gali įvykti elektrono tuneliavimas iš elektrodo į analitę arba atvirkščiai, priklausomai nuo elektrodo potencialo. Tada įvyksta reakcija ir susidaro naujas cheminis junginys. Kadangi elektronų pernaša sukelia srovę, tai amperomentru matuojamas srovės stipris, kuris nusako pro jį praeinačių elektronų skaičių per laiko vienetą, yra tiesiogiai proporcingas įvykusių cheminių reakcijų kiekiui. Kuo daugiau elektrochemiškai reaguojančių junginių pateks ant elektrodo, tuo daugiau įvyks cheminių reakcijų ir tuo pačiu užregistruojamas srovės stipris bus didesnis. Taigi atlikus kalibracinius matavimus, elektrocheminiame elemente matuojant srovės stiprį, nustatomas tiriamųjų cheminių junginių kiekis. Vienas iš svarbiausių jutiklio parametrų – jautrumas yra apibrėžiamas kaip elektrocheminiame elemente medžiagos kiekio vieneto sukeltas srovės stipris [16]. Reikalaujama, kad jutiklių elektrinis atsakas būtų atsikartojantis ir nuo analitės kiekio kuo tiksliau priklausytų pagal žinomą dėsnį, pavyzdžiui, tiesiškai [12].

Dėl elektrono pernašos vykstančios reakcijos yra vadinamos oksidacija ir redukcija. Oksidacija tai procesas, kurio metu atomas, jonas ar molekulė netenka vieno ar daugiau elektronų, o netekusi dalelė yra vadinama reduktoriumi. Redukcija tai procesas, kurio metu atomas, jonas ar molekulė prisijungia vieną ar daugiau elektronų, analogiškai, prisijungusi dalelė yra vadinama oksidatoriumi. Kitaip tariant, oksidacijos metu reduktorius tampa oksidatoriumi, o redukcijos metu oksidatorius tampa reduktoriumi. Elektrolite esančių oksidatorių ir reduktorių koncentracijos santykis priklauso nuo elektrodo potencialo ir termodinaminės pusiausvyros sąlygomis yra aprašomas Nernsto lygtimi [12, 51]. Elektrodo potencialas, kuriam esant vyksta oksidacija arba redukcija yra vadinamas, atitinkamai, oksidacijos arba redukcijos potencialu. Įvairūs cheminiai junginiai pasižymi jiems charakteringais oksidacijos ir redukcijos potencialais, kurie nustatomi elektrocheminės analizės metodais.

Elektrocheminius jutiklius sudaro trijų elektrodų sistema: darbinis, palyginamasis ir pagalbinis elektrodai. Darbiniam elektrodai suteikus potencialą, jo ir elektrolitinio tirpalo fazių sąlyčio riboje vyksta analitės oksidacija arba redukcija. Kadangi vieno elektrodo potencialą tiksliai išmatuoti sudėtinga, tai tam naudojamas palyginamasis elektrodas, kurio atžvilgiu, naudojant voltametą, matuojamas darbinio elektrodo potencialas. Palyginamuoju elektrodai pasirenkama tiksliai žinomą bei gerai atsikartojantį potencialą turinti medžiaga. Tuo pasižymi sidabro–sidabro chlorido (Ag/AgCl) elektrodas. Jis sudarytas iš sidabro chloridu padengtos sidabrinės vielos, patalpintos kalio chlorido tirpale. Tokio elektrodo potencialas priklauso tik nuo kalio chlorido koncentracijos [52]. Pagalbinis elektrodas uždaro elektrinę grandinę, suformuodamas elektrocheminį elementą, kuriame tekanti elektros srovė amperometru matuojama tarp jo ir darbinio elektrodo. Pagalbinis elektrodas, kartu su darbinio, talpinamas į elektrolitinį tirpalą, kuriame yra ištirpinta tiriamoji medžiaga. Svarbu, kad elektrodo medžiaga būtų chemiškai stabili elektrolito atžvilgiu, kitaip tariant, nereaguotų su tirpalą sudarančiais komponentais. Geru cheminiu stabilumu ir elektriniu laidumu pasižymi taurieji metalai: auksas arba platina, taip pat grafitas ir silicio junginiai [12].

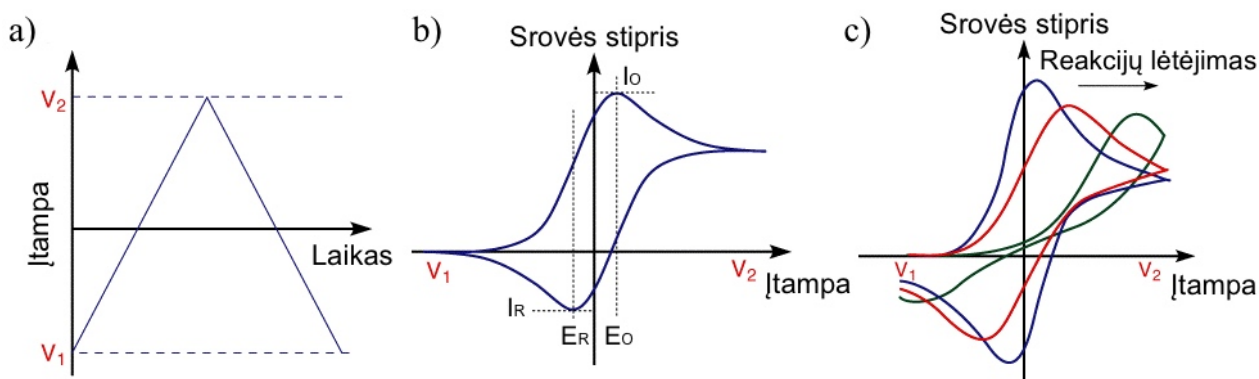
Darbinis elektrodas yra pagrindinė elektrocheminio jutiklio dalis. Kadangi cheminės reakcijos vyksta šio elektrodo paviršiuje, tai jo medžiagos cheminės savybės ir paviršiaus struktūra nanometriniame lygmenyje yra svarbiausias faktorius lemiantis pagrindines jutiklio charakteristikas [12]. Dėl šios priežasties, įvairūs elektrodo paviršiaus tekstūravimo metodai yra pasitelkiami siekiant pagerinti jutiklių jautrumą ir atrankumą tiriamiems junginiams. Nustatyta, kad tai gali būti pasiekta elektrodą modifikuojant aukso [13–15] arba sidabro [16] nanodalelėmis bei anglies nanovamzdeliais [12]. Šie dariniai pasižymi puikiu elektriniu laidumu ir cheminiu stabilumu, tačiau svarbiausia – dideliu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu, ypač kai jų matmenys artėja prie atominio lygmens. Dėl to žymiai padidėja elektrodo paviršiaus plotas, o tuo pačiu ir jo sąlytis su analitėmis. Kitaip tariant, tiriamoji medžiaga išnaudojama efektyviau, gaunamas spartesnis ir didesnis srovės atsakas negu naudojant nanodalelėmis nemodifikuotą elektrodą [15]. Taip pat aukso nanodalelės pasižymi katalizine funkcija, todėl jos pagreitina oksidacijos ir redukcijos reakcijas, o tai gali dar labiau padidinti elektrocheminio jutiklio jautrumą [2, 13–15].

1.3.2 Ciklinė voltametrij

Ciklinė voltametrij yra vienas iš dažniausiai elektrocheminėje analizėje naudojamų metodų [12]. Šiuo metodu informacija apie analitę yra išgaunama elektrocheminiame elemente cikliška keičiant įtampą ir matuojant, dėl oksidacijos ir redukcijos, elektrolite tekančios srovės stiprį. Taigi tyrimo rezultatai yra atvaizduojami srovės stiprio

priklausomybės nuo įtampos grafiku, vadinamu voltamperograma. Ja remiantis nustatomi analičių oksidacijos ir redukcijos potencialai, jų koncentracija arba kiekis, reakcijų sparta ir cheminis reakingumas [12, 51].

Ciklinės voltametrijos metodiką iliustruoja 6 paveiksle pateikiami grafikai. Tyrimas pradedamas įtampos tarp elektrodų kėlimu pastovia sparta nuo V_1 iki tam tikros vertės V_2 , kurią pasiekus, įtampa ta pačia sparta sumažinama iki pradinės vertės V_1 (6a pav.). Tuo metu, amperometru matuojama tirpale tekančios srovės stiprio priklausomybė nuo įtampos (6b pav.). Keliant įtampą, darbinio elektrodo paviršiuje esantys junginiai oksiduojasi, t. y. įvyksta elektrono tuneliavimas iš analitės į elektrodą. Kadangi vyksta elektronų pernaša, elektrolite stebimas srovės atsiradimas. Didėjant įtampai, oksidacijos reakcijos vyksta sparčiau, o srovė, atitinkamai, kyla, kol pasiekia maksimalią vertę I_0 , kuri atitinka analitės oksidacijos potencialą E_0 . Toliau didėjant įtampai, srovė mažėja, kadangi tam tikru laiko momentu, oksidacijos produktas (oksidatorius) sudaro pakankamai storą sluoksnį prie elektrodo paviršiaus, todėl tolimesnis analitės patekimas ant elektrodo tampa ribotas. Kitaip tariant, analitės koncentracija šalia elektrodo paviršiaus, kur vyksta reakcijos, sumažėja. Taigi tirpale susidaro analitės ir oksidatoriaus koncentracijų gradientas ir srovę pradeda lemti difuzijos sparta, kuri nusako analitės patekimo ant elektrodo paviršiaus spartą. Kuo ji yra didesnė, tuo mažesnis srovės kritimas yra stebimas. Mažinant įtampą, elektrolite pradeda vykti redukcijos reakcijos, kurių metu oksidatorius prisijungia elektroną ir virsta prieš tai buvusiu junginiu, t. y. analitė grįžta į savo pradinę būseną prieš įtampos kėlimą. Kadangi šiuo atveju darbinis elektrodas atiduoda elektroną, tai srovė yra priešingos krypties. Analogiškai, užregistruoto srovės stiprio maksimali absoliutinė vertė I_R atitinka analitės redukcijos potencialą E_R [51].



6 pav. Ciklinės voltametrijos metodu matuojamas cheminių reakcijų aktyvumas: a) įtampos keitimas pastoviu greičiu iki maksimalios vertės ir atgal; b) gaunama srovės stiprio priklausomybė nuo įtampos (voltamperograma); c) voltamperogramos formos kitimas mažėjant oksidacijos ir redukcijos reakcijų spartoms [51].

Srovės stiprio maksimumų pozicijos priklauso oksidacijos ir redukcijos, arba, kitaip tariant, elektrono pernašos spartos. Kai elektronų pernaša yra sparti, lyginant su įtampos skenavimo sparta, tai sakoma, kad oksidacijos ir redukcijos reakcijos yra grįžtamos. Jeigu elektronų pernaša yra lėta, lyginant su įtampos skenavimo sparta, sakoma, kad jos yra kvazi-grįžtamos arba negrįžtamos [51]. 6c paveiksle pavaizduotos voltamperogramos, kai įtampa skenuojama tuo pačiu greičiu, bet esant skirtingoms oksidacijos ir redukcijos reakcijų spartoms. Raudona kreivė atitinka lėtesnes reakcijas už pavaizduotas mėlyna kreivė, o žalia – lėtesnes už raudoną kreivę atitinkančias reakcijas. Lėtėjant reakcijoms, kritinė oksidatorių arba reduktorių koncentracija ant elektrodo paviršiaus, kuri slopina tolimesnes reakcijas, pasiekama vėliau, taigi srovės maksimumo pozicija slenka į didesnių įtampų pusę. Kitaip tariant, srovės atsakas į įtampos didėjimą yra lėtesnis. Analogiškai, toks pat voltamperogramos formos kitimas yra stebimas, kai reakcijų sparta pastovi, tačiau keičiama įtampos skenavimo sparta. Tai yra naudinga, kadangi matuojant srovės stiprio maksimumo pozicijos priklausomybę nuo įtampos skenavimo spartos, galima nustatyti tiriamajam junginiui būdingą elektrono pernašos spartos konstantą [51].

Atgalinis įtampos skenavimas suteikia informacijos apie reakcijų grįžtamumą [12]. Čia aprašytas teorinis atvejis, kai sąveikauja tik tiriamieji junginiai ir elektrodo paviršius. Tačiau iš tikrųjų, elektrolite yra kitų medžiagų, kurios gali reaguoti su tiriamaisiais junginiais. Pavyzdžiui, jeigu oksidacijos produktai reaguoja su tomis medžiagomis, tai tiriamųjų junginių, kurie gali būti konvertuoti atgal vykstant redukcijai, sumažėja. Todėl atgalinio įtampos skenavimo metu įvyksta mažiau redukcijos reakcijų ir srovės stiprio maksimumas yra mažesnis arba jo gali visai nebūti. Taigi priešingai negu pavaizduota 6 paveiksle, voltamperograma gali būti nesimetriška. Voltamperogramos formos variacijos yra panaudojamos reakcijų mechanizmams ir jų spartoms nustatyti, taip išgaunant informaciją apie tiriamuosius junginius [51].

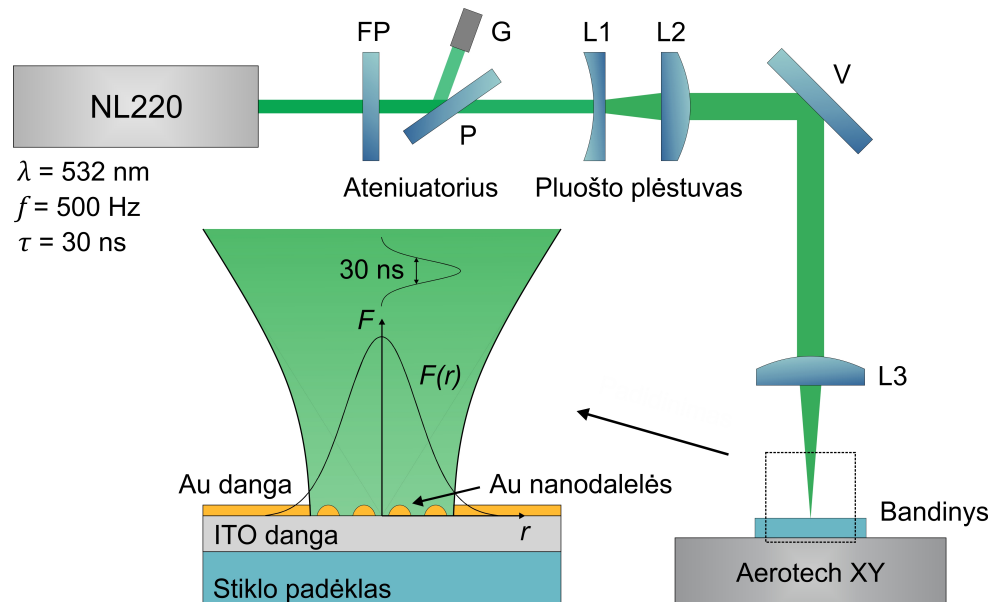
2 Eksperimentinė dalis

2.1 Metodai ir medžiagos

2.1.1 Nanodalelių generavimo sistema

Šiame darbe aukso nanodalelės buvo generuojamos nanosekundinio lazerio spinduliuote veikiant plonas aukso dangas. Visų pirma, ant stikliuko su 120 nm storio ITO danga, buvo padengti septynių skirtingų storių aukso sluoksniai: 3, 5, 10, 15, 20, 25 ir 30 nm. Dengimas buvo atliekamas magnetroninio dulkinimo įrenginiu Q150T ES (*Quorum Technologies*). Po to bandinys buvo veikiamas lazerine spinduliuote naudojant 7 paveiksle

pateiktą optinę sistemą. Šią sistemą sudaro: nanosekundinis Nd:YVO₄ lazeris NL220 (*Ekspla*), galios atenuatorius (pusės bangos ilgio fazinė plokštelė, Briusterio kampo poliarizatorius ir atspindėto pluošto gaudyklė), pluošto plėstuvus (didinantis 2 kartus), veidrodis, 200 mm židinio nuotolio glaudžiamasis lęšis ir kompiuteriu valdomas *Aerotech* pozicionavimo stalelis. Eksperimentai buvo atliekami naudojant antrą lazerio spinduliuotės harmoniką (bangos ilgis 532 nm), 500 Hz impulso pasikartojimo dažnį ir 30 ns impulso trukmę.



7 pav. Eksperimentuose naudota aukso nanodalelių generavimo sistema: NL220 – nanosekundinis Nd:YVO₄ lazeris; FP – pusės bangos ilgio fazinė plokštelė; P – Briusterio kampo poliarizatorius; G – pluošto gaudyklė; L1 ir L2 – pluoštą išplėčiantys lęšiai; V – veidrodis; L3 – pluoštą fokusuojantis lęšis (židinio nuotolis 200 mm); Aerotech XY – bandinio pozicionavimo stalelis.

2.1.2 Lazerinės spinduliuotės charakterizavimas

Esant fiksuotai lazerio impulso trukmei, spinduliuotės ir medžiagos sąveikos rezultata galima nusakyti impulso energijos įtekiu, kuris yra apibrėžiamas kaip medžiagos ploto vienetui tenkantis impulso energijos kiekis. Impulso energijos įtekis Gauso pluošto centre yra skaičiuojamas pagal formulę:

$$F = \frac{2P}{\pi w_0^2 f}, \quad (11)$$

kur P yra vidutinė lazerio galia, f – impulso pasikartojimo dažnis, w_0 – pluošto radiusas $1/e^2$ pluošto intensyvumo lygyje. Kitas literatūroje dažnai naudojamas ir šiame darbe pateikiamas lazerinės spinduliuotės parametras yra smailinis impulso intensyvumas, kuris skaičiuojamas energijos įtekį dalinant iš impulso trukmės τ :

$$I = \frac{F}{\tau} = \frac{2P}{\pi w_0^2 f \tau}. \quad (12)$$

Šio darbo eksperimento sąlygomis, sufokusuoto pluošto sąsmaukoje impulso energijos tankis buvo pakankamas aukso ir ITO dangų abliacijai sukelti ($\sim 1 \text{ J/cm}^2$), esant net ir mažiausioms galimoms impulso energijoms. Kadangi nanodalelių generavimui pakanka dangą įkaitininti iki jos lydymosi temperatūros, tai lazerio pluoštas buvo išfokusuojamas bandinio paviršiaus atžvilgiu, taip sumažinant impulso energijos įtėkį. Lazerio pluošto skersmuo bandinio paviršiuje buvo nustatomas atidedant dangoje suformuoto pažeidimo skersmens kvadrato priklausomybę nuo impulso energijos logaritminėje skalėje ir ją aproksimuojant tiese. Tiesės polinkio kampas yra lygus $2w_0^2$, kur w_0 yra pluošto radiusas $1/e^2$ lygyje [53]. Išmatuoti pluošto skersmenys buvo $142 \text{ }\mu\text{m}$ ir $315 \text{ }\mu\text{m}$ ($1/e^2$ lygyje) esant dviem skirtingoms bandinio pozicijoms pluošto sąsmaukos atžvilgiu.

2.1.3 Sugeneruotų nanodalelių charakterizavimas

Lazerine spinduliuote paveiktos sritys buvo charakterizuojamos skenuojančiu elektronų mikroskopu *JEOL JSM-6490LV*. Sugeneruotų aukso nanodalelių matmenų matavimas buvo atliekamas šiame darbe sukurtu metodu, kuris remiasi SEM vaizdų apdorojimu naudojant kompiuterinę vaizdų apdorojimo ir analizavimo programą *ImageJ*. 8 paveiksle yra pavaizduota nanodalelių atpažinimo eiga. Visų pirma, lazerio pluoštu paveiktos zonos centras (8a pav.) buvo padidinamas (punktyrine linija pažymėtas plotas), kad nanodalelėms tektų didesnis nuotraukos pikselių skaičius (8b pav.). Kiekvienas šios nuotraukos pikselis nuo tam tikros šviesumo vertės buvo paverčiamas į baltą arba juodą. Tokiu būdu panaikinami šešėliai ir gauname nuotrauką, kurioje balta spalva atitinka nanodalelės užimamą plotą (8c pav.). Kitu žingsniu buvo vykdomas nanodalelių atpažinimas (8d pav.). Kadangi kai kurios nanodalelės gali būti taip arti viena kitos, kad nuotraukoje dviems ar kelioms dalelėms teks tas pats bendras plotas, arba baltas plotas gali susidaryti vos iš kelių pikselių (labai maža dalelė arba triukšmas SEM nuotraukoje), tai atpažinimo tikslumui pagerinti buvo įvedamos tam tikros kraštinės sąlygos. Dviems arba kelioms dalelėms tenkantys bendri balti plotai nebuvo registruojami tariant, kad nanodalelės turi turėti tam tikrą apskritumą (angl. *circularity*), t. y. jų forma turi būti panaši į apskritimą arba elipsę. Apskritumas nusakomas šia formule:

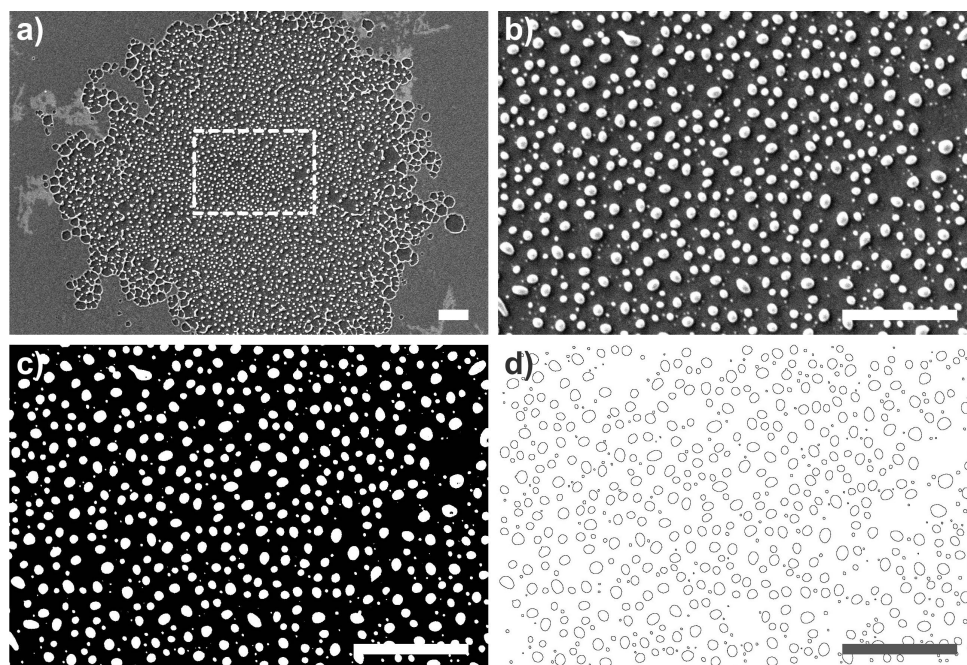
$$R = \frac{4\pi A}{P^2}, \quad (13)$$

kur A yra baltos srities plotas, o P – tą plotą ribojantis perimetras. Apskritimui $R = 1$, o visoms kitoms formoms $R < 1$. Registruojamos buvo tik nanodalelės, kurių $0,8 \leq R \leq 1$. Triukšmų įtaka buvo sumažinta registruojant tik tuos baltus plotus, kurie atitinka didesnio nei 30 nm skersmens nanodaleles. Taip pat nebuvo matuojamos dalelės, kurių matmenys išsina

už nuotraukos ribų. Pritaikius atpažinimo algoritmą, gauname tik tų nanodalelių kontūrus, kurios atitinka nustatytas atpažinimo sąlygas (8d pav.). Programa apskaičiuoja kiekvieno kontūro užimamą plotą. Siekiant įvertinti nanodalelių skersmenis, jas atitinkantys kontūrai buvo transformuojami į toki pat plotą atitinkančius apskritimus ir pagal apskritimo skersmens ir ploto sąryšį apskaičiuojami nanodalelių skersmenys:

$$D = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}}. \quad (14)$$

Nanodalelių matmenų pasiskirstymas pateikiamas histogramų pavidalu. Taip pat pateikiami statistiniai dydžiai: vidutinis nanodalelių skersmuo, jo standartinis nuokrypis ir vidutinis nanodalelių pasiskirstymo plote tankis, kuris buvo skaičiuojamas užregistruotų dalelių kiekį dalinant iš apdorotos SEM nuotraukos ploto.



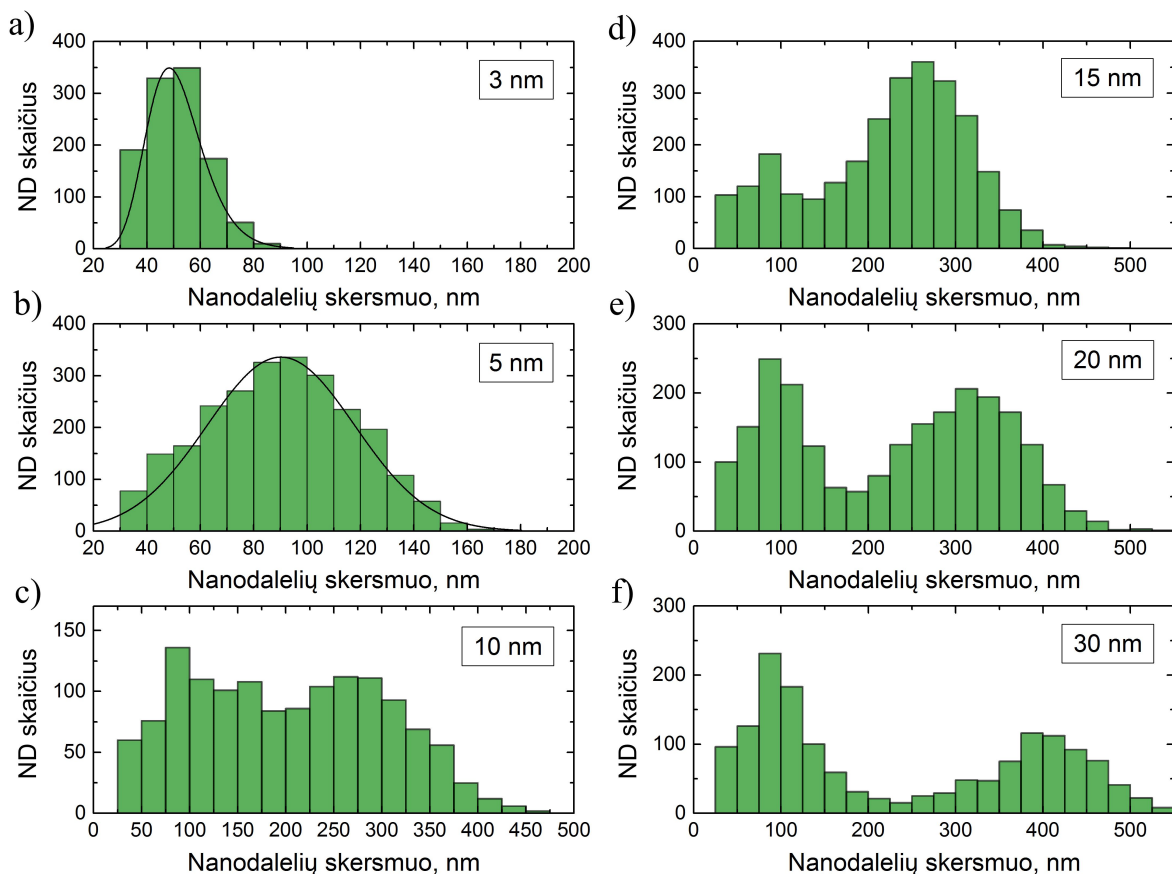
8 pav. Sugeneruotų aukso nanodalelių atpažinimas apdorojant SEM nuotraukas *ImageJ* programa: a) lazerio pluoštu paveikta 20 nm storio aukso dangos sritis, kurios skersmuo ~50 μm; b) punktyrine linija pažymėtos srities padidintas vaizdas; c) pikslių pavertimas į baltus arba juodus; d) užregistruotų nanodalelių kontūrai. Skalės žymi 4 μm ilgi.

2.2 Rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1 Sugeneruotų nanodalelių matmenų priklausomybė nuo dangos storio

Šiame darbe buvo atliekami eksperimentai, siekiant įvertinti lazerio spinduliuote sugeneruotų aukso nanodalelių matmenų priklausomybę nuo aukso dangos storio. Kiekvieno aukso dangos storio atveju, visi lazeriniai parametrai buvo vienodi: vieno impulso apšvieta, kurio energijos įtėkis 505 mJ/cm², impulso trukmė 30 ns, smailinis intensyvumas 17 MW/cm², pluošto skersmuo 142 μm. Gauti rezultatai 3, 5, 10, 15, 20 ir 30 nm dangų

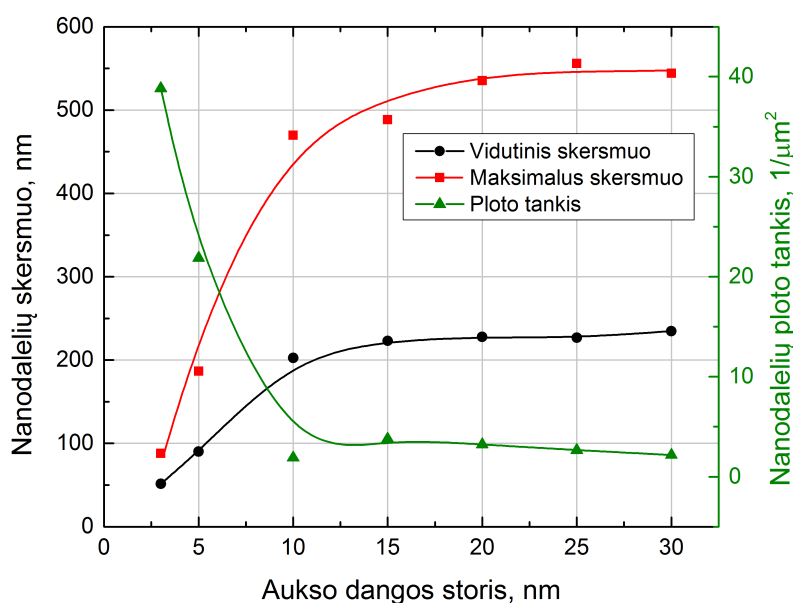
storiams pateikiami histogramose 9 paveiksle. Šie matavimai buvo atlikti apdorojant po vieną SEM nuotrauką kiekvienam aukso dangos storiui. Taip pat 10 paveiksle pateikiamas rezultatus apibendrinantis grafikas, kuriame pavaizduotos vidutinių ir maksimalių nanodalelių skersmenų bei jų pasiskirstymo plote tankio priklausomybės nuo dangos storio. Rezultatai buvo aproksimuojami kubinio splaino funkcijomis naudojant kompiuterinę duomenų analizavimo programą *Origin*.



9 pav. Vienu lazerio impulsu sugeneruotų aukso nanodalelių (ND) skersmenų pasiskirstymo histogramos įvairiuose aukso dangų storiuose: a) 3 nm (kreivė atitinka lognormalųjį skirstinį); b) 5 nm (kreivė atitinka normalųjį skirstinį); c) 10 nm; d) 15 nm; e) 20 nm; f) 30 nm. Matavimai atlikti apdorojant po vieną SEM nuotrauką kiekvienam aukso dangos storiui. Generavimo proceso lazeriniai parametrai: 505 mJ/cm² energijos įtėkis, 30 ns impulso trukmė, 17 MW/cm² smailinis impulso intensyvumas.

Kaip matome iš pateiktų histogramų ir grafiko, esant mažiausiam aukso sluoksnio storiui (3 nm), susiformuoja mažiausios ir siauriausią dydžių pasiskirstymą turinčios nanodalelės. Šiuo atveju vidutinis nanodalelių skersmuo ir standartinis nuokrypis yra (52 ± 11) nm. Generuojant 5 nm storio dangoje, vidutinis skersmuo ir jo standartinis nuokrypis yra (90 ± 28) nm. Kai dangos storis 10 nm, nanodalelių matmenų pasiskirstymas yra išplitęs ir apima intervalą nuo mažiausių registruojamų dalelių, t. y. 30 nm, iki ~480 nm. Vidutinis nanodalelių skersmuo šiuo atveju yra ~200 nm. Toliau didinant dangos storį, histogramose stebimas du maksimumus turintis nanodalelių matmenų pasiskirstymas. Vienas maksimumas atitinka 75–100 nm skersmenų intervalą ir yra būdingas visiems dangų

storiams nuo 10 nm iki 30 nm. Kitas maksimumas yra ties didesniais skersmenimis ir, priklausomai nuo dangos storio, yra tarp 250 nm ir 400 nm. 9d–f pav. histogramose matomas šio maksimumo slinkimas į didesnių nanodalelių pusę, didėjant dangos storiui. Nepaisant to, 10 nm ir didesniems dangos storiams, vidutiniai nanodalelių skersmenys yra panašūs (200–230 nm), kadangi maksimalių skersmenų didėjimą kompensuoja didelis, 75–100 nm skersmenis turinčių, nanodalelių kiekis. Užregistruotas maksimalus nanodalelės skersmuo (10 pav. raudona kreivė) suteikia informacijos apie matmenų dispersiją: kuo jis didesnis, tuo matmenų pasiskirstymas yra platesnis. Maksimalus skersmuo sparčiai auga dangos storiui didėjant nuo 3 nm iki 10 nm ir nusistovi ties ~550 nm esant 20 nm ir didesniems aukso plėvelės storiams.

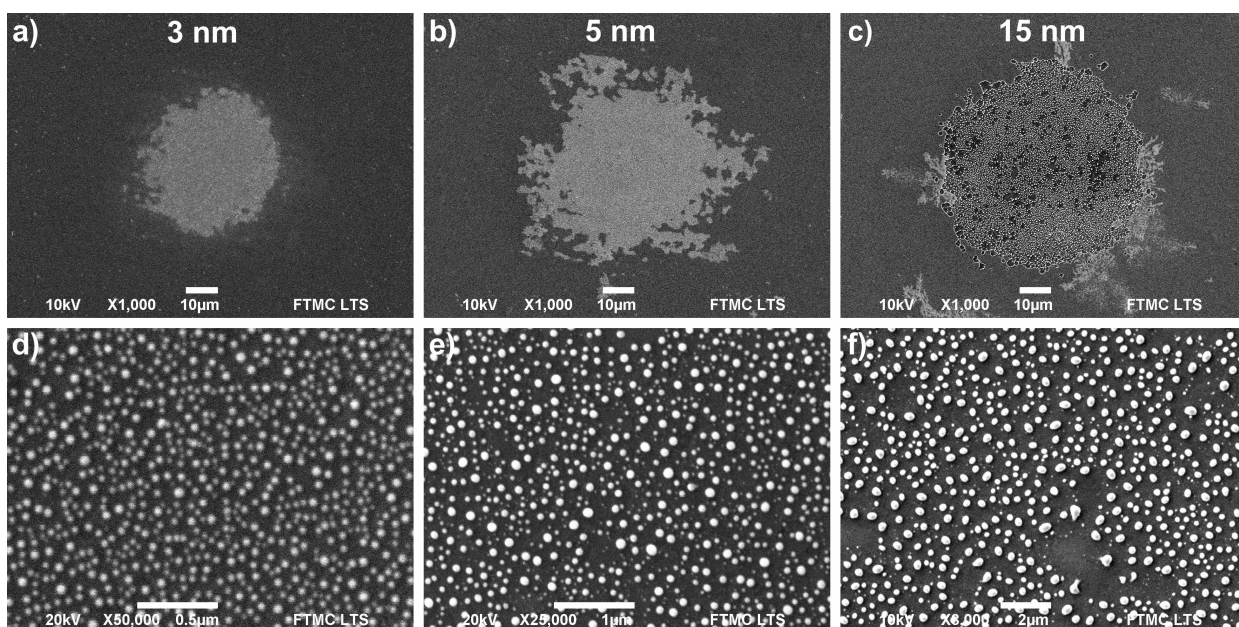


10 pav. Vienu lazerio impulsu sugeneruotų aukso nanodalelių vidutinių ir maksimalių skersmenų bei pasiskirstymo plote tankio priklausomybės nuo aukso dangos storio. Rezultatai aproksimuoti kubinio splaino funkcijomis. Generavimo proceso lazeriniai parametrai: 505 mJ/cm² energijos įtėkis, 30 ns impulso trukmė, 17 MW/cm² smailinis impulso intensyvumas.

Taip pat buvo skaičiuojamas nanodalelių pasiskirstymo plote tankis, arba vidutinis nanodalelių skaičius kvadratiniam mikrometre. Jeigu formavimo metu visas lazerio pluoštu paveiktas dangos tūris yra perlydomas į nanodaleles (nevyksta medžiagos garavimas), tai logiška manyti, kad kuo didesnis yra nanodalelių matmenų vidurkis, tuo jų vidutinis ploto tankis turėtų būti mažesnis. Tai vaizduoja 10 paveiksle pateikta nanodalelių pasiskirstymo plote tankio priklausomybė nuo dangos storio (žalia kreivė). Didžiausi nanodalelių pasiskirstymo plote tankiai buvo gauti daleles formuojant ploniausiuose, 3 nm ir 5 nm, sluoksniuose, t. y. ~40 μm⁻² ir ~20 μm⁻², atitinkamai. Formuojant storesnėse dangose, nanodalelių ploto tankis, kaip ir vidutinis skersmuo, nedaug kinta priklausomai nuo dangos storio ir yra intervale tarp 2 μm⁻² ir 4 μm⁻². Apibendrinant, sugeneruotų aukso nanodalelių matmenys, jų dispersija bei ploto tankis stipriai priklauso nuo aukso dangos storio, kai jis yra

intervale nuo 3 nm iki 10 nm, ir kinta nežymiai formuojant storesniuose sluoksniuose. Tai susiję su tuo, kad 1.2.3 skyriuje aprašyta spinoidinio nevilgumo teorija yra netinkama nanodalelių formavimuisi aprašyti, kai dangos storis yra didesnis negu ~ 15 nm. Todėl nanodalelių generavimosi proceso skirtumus esant įvairiems aukso dangų storiams patvirtina ir šiame darbe gauti rezultatai.

Papildomai skirtingiems dangų storiams palyginti, pateikiamos vienu impulsu, kurio energijos įtėkis 505 mJ/cm^2 , paveiktos 3 nm (11a pav.), 5 nm (11b pav.) ir 15 nm (11c pav.) storio aukso dangų SEM nuotraukos. Paveiktų zonų padidinti vaizdai pateikiami 11d–f paveiksluose, atitinkamai, 3 nm, 5 nm ir 15 nm dangoms. Pažymėtina, kad padidintų sričių SEM nuotraukų didinimai yra skirtingi: 11d paveiksle skalė atitinka $0,5 \mu\text{m}$, 11e paveiksle – $1 \mu\text{m}$, o 11f paveiksle – $2 \mu\text{m}$. Todėl gretimose nuotraukose vidutiniai nanodalelių matmenys skiriasi maždaug dvigubai, kaip pavaizduota 10 paveiksle.

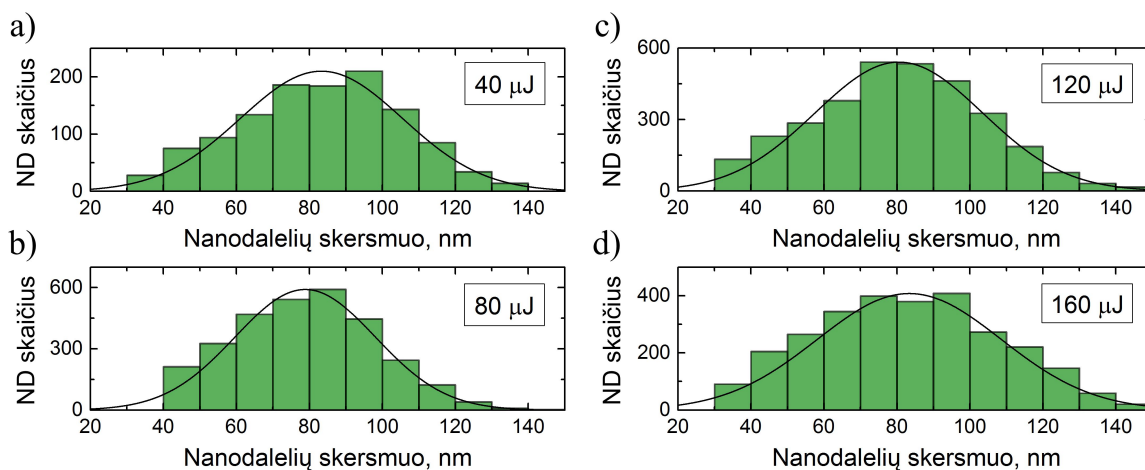


11 pav. Vienu lazerio impulsu paveiktų aukso dangų SEM nuotraukos, kai dangos storis: a) 3 nm; b) 5 nm; c) 15 nm. Skalės žymi $10 \mu\text{m}$ ilgį. Ir paveiktų zonų padidinti vaizdai, kai dangos storis: d) 3 nm (skalė žymi $0,5 \mu\text{m}$ ilgį); e) 5 nm (skalė žymi $1 \mu\text{m}$ ilgį); f) 15 nm (skalė žymi $2 \mu\text{m}$ ilgį). Generavimo proceso lazeriniai parametrai: 505 mJ/cm^2 energijos įtėkis, 30 ns impulso trukmė, 17 MW/cm^2 smailinis impulso intensyvumas.

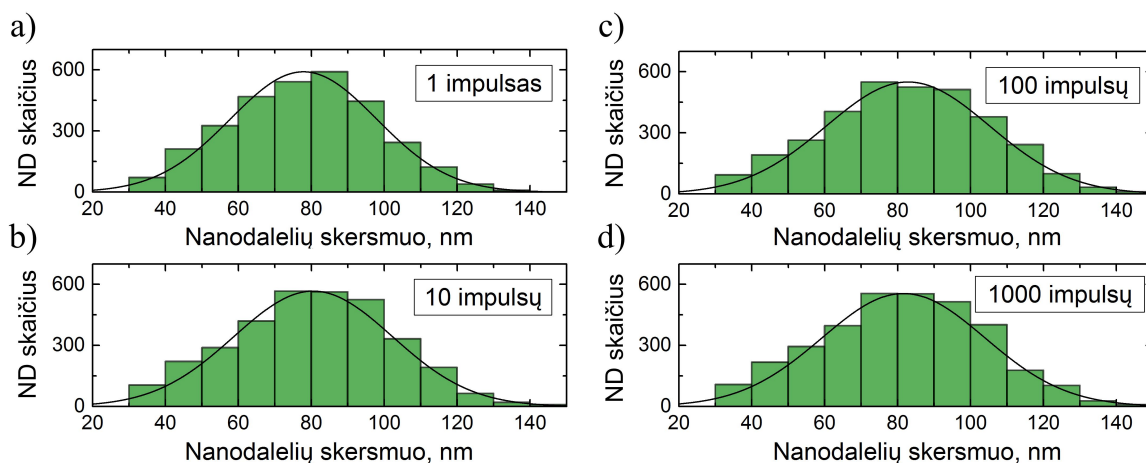
2.2.2 Nanodalelių matmenų tyrimas keičiant impulsų energiją ir jų skaičių

Taip pat buvo atliekami eksperimentai siekiant išsiaiškinti, ar generuojamų aukso nanodalelių matmenys, jų dispersija bei ploto tankis priklauso nuo impulso energijos ir jų skaičiaus. Priklausomybė nuo impulso energijos buvo tiriama vienu impulsu veikiant 5 nm storio aukso plėvelę, kai impulso energijos buvo $40 \mu\text{J}$, $80 \mu\text{J}$, $120 \mu\text{J}$ ir $160 \mu\text{J}$. Priklausomybė nuo impulsų skaičiaus buvo tiriama naudojant $80 \mu\text{J}$ impulsų energiją, kurių skaičius buvo keičiamas nuo 1 iki 1000. Abiem atvejais pluošto skersmuo bandinio paviršiuje buvo $315 \mu\text{m}$

($1/e^2$ lygyje). 12 ir 13 paveiksluose pavaizduotos įvairiomis impulso energijomis ir jų skaičiais sugeneruotų nanodalelių matmenų histogramos. Kaip matyti, kitaip nei tyrimo keičiant aukso sluoksnio storį atveju, jokios reikšmingos įtakos nanodalelių matmenų pasiskirstymui, generuojant tiek įvairiomis impulso energijomis, tiek naudojant skirtingą impulsų skaičių, pastebėta nebuvo. Kiekvienu atveju sugeneruotų nanodalelių skersmenų pasiskirstymas atitinka normalųjį skirstinį, kurio maksimumas yra maždaug ties 80 nm nanodalelių skersmeniu.



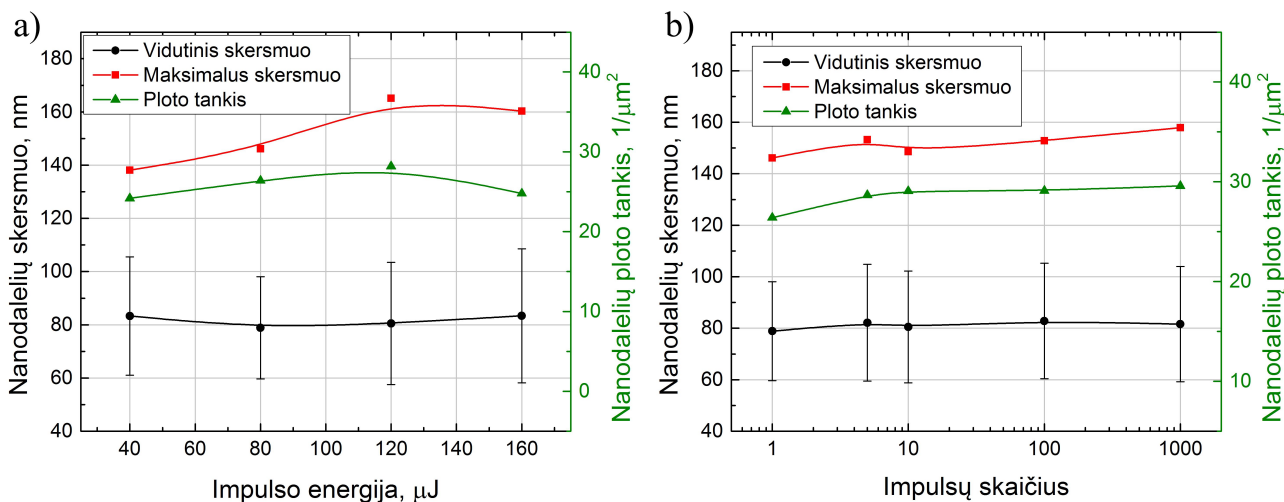
12 pav. Vienu lazerio impulsu, 5 nm storio aukso dangoje, sugeneruotų nanodalelių (ND) skersmenų pasiskirstymo histogramos, dangą veikiant įvairiomis impulso energijomis: a) 40 μJ (103 mJ/cm^2); b) 80 μJ (205 mJ/cm^2); c) 120 μJ (308 mJ/cm^2); d) 160 μJ (411 mJ/cm^2). Kreivės atitinka normalųjį skirstinį. Matavimai atlikti apdorojant po vieną SEM nuotrauką kiekvienai impulso energijai.



13 pav. 5 nm storio aukso dangoje sugeneruotų nanodalelių (ND) skersmenų pasiskirstymo histogramos, dangą veikiant įvairiais impulsų skaičiais: a) 1; b) 10; c) 100; d) 1000. Kreivės atitinka normalųjį skirstinį. Matavimai atlikti apdorojant po vieną SEM nuotrauką kiekvienam impulsų skaičiui. Generavimo proceso lazeriniai parametrai: 80 μJ impulso energija, 205 mJ/cm^2 energijos įtėkis, 30 ns impulso trukmė, 7 MW/cm^2 smailinis impulso intensyvumas.

Vidutinio ir maksimalaus skersmens bei nanodalelių pasiskirstymo plote tankio priklausomybės nuo generavimo metu naudotos impulso energijos ir impulsų skaičiaus yra pateikiamos, atitinkamai, 14a ir 14b paveiksluose. Matome, kad visi trys parametrai neturi reikšmingos priklausomybės nuo impulso energijos ir impulsų skaičiaus. Kadangi visi

matmenų skirstiniai turi vienodą pavidalą ir atitinka normalųjų skirstinį, tai kartu su vidutiniais nanodalelių skersmenimis pateikiami ir jų standartiniai nuokrypiai. Vidutiniai skersmenys yra ~ 80 nm, o standartiniai nuokrypiai ~ 20 nm. Maksimalūs skersmenys kinta nuo maždaug 140 nm iki 165 nm. Vidutinis nanodalelių pasiskirstymo tankis taip pat kinta nežymiai: nuo $25 \mu\text{m}^{-2}$ iki $30 \mu\text{m}^{-2}$.



14 pav. 5 nm storio aukso dangoje sugeneruotų aukso nanodalelių vidutinių ir maksimalių skersmenų bei pasiskirstymo plote tankio priklausomybės nuo: a) impulso energijos, kai naudotas vienas impulsas; b) impulsų skaičiaus, kai impulso energija buvo 80 μJ . Rezultatai aproksimuoti kubinio splaino funkcijomis.

Misūrio universiteto mokslininkai tyrė aukso plėvelės lydymosi ir kietėjimo dinamiką veikiant nanosekundinės trukmės impulsais [54]. Pagal šį šaltinį, 1 μm aukso danga po išlydymo 1 ns trukmės impulsu, kurio energijos įtėkis yra $450 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, sukietėja momentiška po impulso. Šiame darbe naudotas impulso pasikartojimo dažnis buvo 500 Hz, tai atitinka 2 ms laiko tarpą tarp impulsų, t. y. žymiai daugiau negu trunka impulsas. Todėl galima teigti, kad generuojant nanodaleles daugiau nei vienu impulsu, medžiaga lydosi ir kietėja cikliška su kiekvienu impulsu. Taigi nanodalelių matmenų pasiskirstymas ir ploto tankis nėra įtakojamas joms cikliška lydantis ir kietėjant iki 1000 kartų. Kadangi impulso energijos įtėkis tiesiogiai lemia dangos įkaitinimo temperatūrą [54], tai reiškia, kad šiame darbe, naudojant skirtingas impulso energijas, sukelti lydalo temperatūros pokyčiai taip pat neįtakoja nanodalelių matmenų bei jų pasiskirstymo plote tankio. Apibendrinant šiuos rezultatus, galima teigti, kad nanodalelių generavimas, plonas aukso dangas veikiant nanosekundinės trukmės impulsais, pasižymi neįtatumu lazeriniams proceso parametrams.

2.2.3 Sugeneruotų aukso nanodalelių optinių savybių tyrimas

Literatūros apžvalgoje aptarėme metalinėms nanodalelėms būdingą paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinį ir jo svarbą taikymams įvairiose srityse. Kaip minėjome, vykstant paviršiaus plazmonų rezonansui, žymiai sustiprėja šviesos sugertis ir sklaida, dėl to

stebima šviesos ekstinkcijos priklausomybė nuo bangos ilgio. Taigi matuojant pro bandinį su nanodalelėmis praėjusios baltos šviesos spektrą, galima įvertinti nanodalelių plazmonines savybes. Tai šiame darbe buvo atliekama pasitelkiant optinį mikroskopą *Nikon Eclipse LV100* ir šviesolaidinį spektrometrą *Avantes AvaSpec-ULS2048*. Mikroskopo apšvietimo lempa buvo naudojama kaip baltos šviesos šaltinis, o jo optinė sistema pasitelkta šviesos surinkimui iš mažo bandinio ploto (~30 μm skersmens apskritimo) ir jos įvedimui į šviesolaidį, kuriuo ji buvo nuvesta į spektrometrą. Išmatuoti pralaidumo spektrai buvo normuojami į bandinio stiklinio padėklo ir ITO dangos, ant kurios buvo užgarintos aukso dangos, spektrus:

$$T(\lambda) = \frac{S(\lambda)}{R(\lambda)}, \quad (15)$$

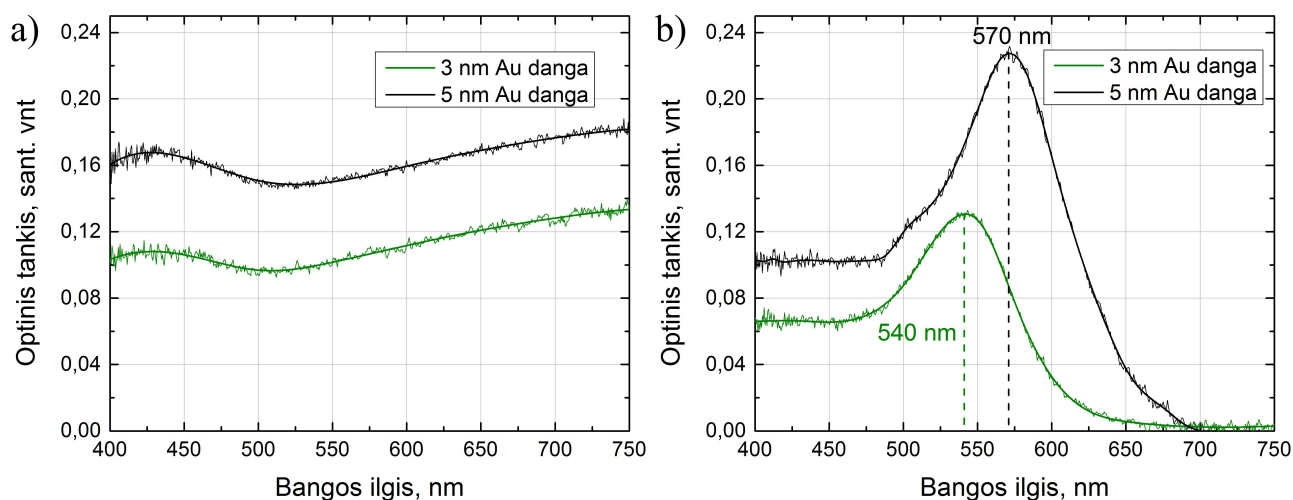
kur $T(\lambda)$ – sugeneruotų aukso nanodalelių pralaidumo spektras, $S(\lambda)$ – užregistruotas bendras aukso nanodalelių, ITO dangos ir stiklinio padėklo spektras, $R(\lambda)$ – užregistruotas ITO dangos ir stiklinio padėklo spektras. Taip pralaidumo spektre panaikinamas šviesos pralaidumo spektro indėlis, kurį įneša šiose medžiagose ir jų sandūroje vykstanti šviesos sugertis, sklaida ir atspindys. Spektroskopijoje dažniausiai naudojami ne pralaidumo spektrai, o optinio tankio spektrai, kurie rodo keliomis eilėmis praėjusios šviesos intensyvumas yra mažesnis negu kritusios:

$$OD(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda). \quad (16)$$

Nanodalelių spektriniuose matavimuose optinis tankis yra patogesnis dydis dėl proporcingumo su šviesos ekstinkcija. Skirtumas nuo ekstinkcijos yra tas, kad optinis tankis, be šviesos sugerties ir sklaidos, įskaito ir šviesos atspindį, o ekstinkcija tik sugertį ir sklaidą. Taigi jeigu matuojamo bandinio atspindžio priklausomybė nuo bangos ilgio yra nežymi, tai optinio tankio spektras atitinka ekstinkcijos spektro pavidalą, tiesiog intensyvumo skalėje yra paslinktas pastoviu dydžiu, kuris atitinka atspindžio indėlį.

3 nm ir 5 nm storio aukso dangų, prieš lazerinę ekspoziciją, optinio tankio spektrai yra pateikiami 15a paveiksle. Šių kreivių forma atitinka sugerties koeficiento priklausomybę nuo bangos ilgio [55], todėl galima teigti, kad šviesai sklindant per plonas aukso dangas, intensyvumo sumažėjimas daugiausiai yra nulemtas šviesos sugerties dangoje. Šias dangas paveikus vienu lazerio impulsu, kurio energijos įtėkis 505 mJ/cm², buvo suformuotos aukso nanodalelės (11 pav.), kurių optinio tankio spektrai pateikiami 15b paveiksle. Nanodaleles generuojant 3 nm storio aukso dangoje, jų vidutinis skersmuo buvo ~50 nm, o 5 nm storio aukso dangoje ~90 nm (žr. 2.4.1 skyrių). Pateiktuose spektruose stebime optinio tankio maksimumus ties 540 nm bangos ilgiu, kai nanodalelės buvo generuojamos spinduliuote paveikiant 3 nm storio aukso dangą (žalia kreivė), ir ties 570 nm, kai nanodalelės buvo

generuojamos paveikiant 5 nm storio aukso dangą. Kadangi vykstant paviršiaus plazmonų rezonansui, šviesos ekstinkcija yra maksimali, tai šie maksimumai atitinka paviršiaus plazmonų rezonanso bangos ilgį. Palyginus išmatuotus spektrus su 2 paveiksle pateiktais teoriniais įvairių matmenų nanodalelių ekstinkcijos spektrais, matome, kad tiek jų pavidalas, tiek maksimumų bangos ilgiai apytiksliai sutampa su modeliavimo rezultatais. Tai patvirtina, kad buvo suformuotos būtent aukso, o ne ITO nanodalelės. Taip pat kadangi sugeneruotoms nanodalelėms yra būdingas paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys, tai jos gali būti panaudojamos 1.1 skyriuje aptartuose taikymuose, pavyzdžiui, paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje arba kuriant plazmoninį biojutiklį.



15 pav. Spektrometru išmatuoti optinio tankio spektrai: a) 3 nm (žalia kreivė) ir 5 nm (juoda kreivė) storio aukso dangoms prieš lazerinę ekspoziciją; b) 3 nm (žalia kreivė) ir 5 nm (juoda kreivė) dangose, vienu lazerio impulsu, kurio energijos įtėkis 505 mJ/cm^2 , sugeneruotų aukso nanodalelių.

Optinio tankio maksimumas nebuvo stebimas 10 nm ir storesnėse aukso dangose sugeneruotoms nanodalelėms. Pirma, taip galėjo būti dėl to, kad šiose dangose sugeneruotos nanodalelės turėjo itin platų matmenų pasiskirstymą (9 pav.). Kadangi plazmonų rezonanso bangos ilgis stipriai priklauso nuo nanodalelės matmenų, tai didelės matmenų dispersijos atveju, optinio tankio spektre stebime suminį įvairių matmenų nanodalelių rezonanso indėlių. Antra priežastis galėjo būti ta, kad storose dangose sugeneruotų nanodalelių vidutiniai skersmenys buvo didesni negu 200 nm, o kadangi tokių didelių matmenų dalelės pasižymi aukštesniųjų eilių plazmonų modomis, t. y. elektronai neturi vieningo rezonansinio dažnio, tai jų sugerties bei sklaidos spektrai yra stipriai išplitę.

2.2.4 Aukso nanodalelėmis modifikuotų elektrodų elektrocheminis tyrimas

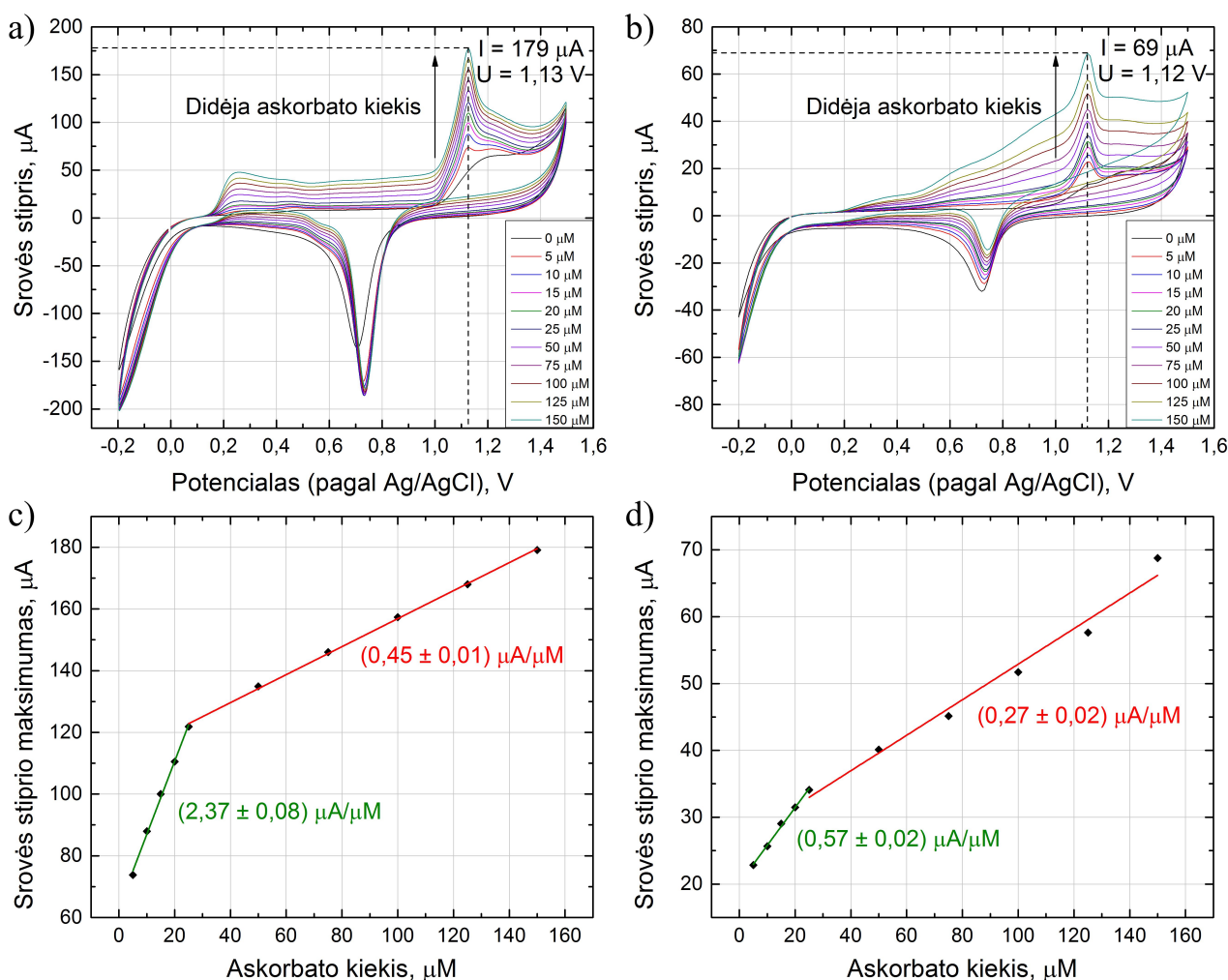
Siekiant ištirti aukso nanodalelių pritaikomumą elektrocheminėje medžiagų analizėje, buvo suformuoti du, $25 \times 25 \text{ mm}^2$ ploto, skirtingų matmenų nanodalelėmis padengti elektrodai. 5 nm ir 20 nm storio aukso dangos buvo veikiamos daugeliu lazerio impulsų,

ekspozicijos metu atliekant bandinio perstūmimą. Tokiu būdu užtikrinamas lazerio pluoštu paveiktų sričių persiklojimas, todėl nanodalelės gali būti sugeneruojamos dideliame plote. Abiejų dangų storių atveju, buvo naudojamas 214 mJ/cm^2 impulso energijos įtėkis, 500 Hz impulso pasikartojimo dažnis, o vienu impulsu paveiktos zonos skersmuo buvo $\sim 70 \text{ }\mu\text{m}$. Bandinio perstūmimo greitis buvo $17,5 \text{ mm/s}$, jis parinktas taip, kad paveiktų zonų persiklojimas būtų 50 %, t. y. puse paveiktos zonos yra eksponuojama sekančiu impulsu. Naudojant šiuos parametrus, vieno, $25 \times 25 \text{ mm}^2$ ploto, elektrodo modifikavimas nanodalelėmis truko ~ 17 minučių. Sugeneruotų nanodalelių matmenys ir ploto tankis atitiko gautus tiriant jų priklausomybę nuo aukso dangos storio (2.4.1 skyrius): 5 nm dangos storio atveju, vidutinis nanodalelių skersmuo buvo $\sim 90 \text{ nm}$, o 20 nm dangos storio atveju, $\sim 220 \text{ nm}$.

Nanodalelėmis modifikuotų elektrodų elektrocheminės savybės buvo tiriamos juos talpinant į vandens, kalio sulfato (K_2SO_4) ir sieros rūgšties (H_2SO_4) elektrolitinį tirpalą. Tiriamojo elektrodo potencialas buvo matuojamas palyginamojo Ag/AgCl elektrodo potencialo atžvilgiu, o srovės stipris tarp tiriamojo ir pagalbinio platinos elektrodo. Tyrime buvo naudojama askorbo rūgštis (askorbata), kuri puikiai tinka pirminiam elektrodų charakterizavimui, kadangi yra gerai ištirtas ir žemą oksidacijos potencialą turintis organinis junginys [56]. Matavimai buvo atliekami naudojant 100 mV/s įtampos skenavimo greitį, askorbato kiekį elektrolitiniame tirpale keičiant nuo $0 \text{ }\mu\text{M}$ iki $150 \text{ }\mu\text{M}$.

Išmatuotos voltamperogramos pateikiamos 16a ir 16b paveiksluose, kai aukso nanodalelių vidutiniai skersmenys buvo, atitinkamai, 90 nm ir 220 nm . Įtampos skenavimas pradedamas nuo 0 V , jai pakilus iki $\sim 0,2 \text{ V}$, 16a voltamogramoje stebime srovės šuolį, kurio dydis priklauso nuo askorbato kiekio tirpale. Ši potencialo vertė atitinka askorbo rūgšties oksidacijos potencialą, taigi srovė atsiranda dėl oksidacijos reakcijų metu vykstančios elektronų pernašos, kai askorbato reduktorius praranda elektroną ir tampa askorbato oksidatoriumi. Toks staigus srovės stiprio padidėjimas yra siejamas su aukso nanodalelių katalizinėmis savybėmis, kurių dėka yra sumažinama askorbo rūgšties oksidacijos reakcijų aktyvacijos energija, todėl jos vyksta sparčiau. Toliau didinant elektrodo potencialą, ties $1,13 \text{ V}$, voltamogramoje stebime srovės stiprio maksimumą, kuris atitinka aukso oksidacijos potencialą. Aukso oksidacija pasireiškia ir kai tiriamosios medžiagos tirpale nėra (juoda linija), tačiau didinant jos kiekį, srovės stiprio maksimumas taip pat didėja. Taip yra dėl askorbato oksidacijos metu susidarancio askorbato oksidanto, kuris aukso oksidacijoje dalyvauja kaip katalizatorius, todėl kuo daugiau jo turime, tuo sparčiau vyksta aukso oksidacija ir srovės stiprio maksimumas didėja. Skenuojant įtampą atgal, ties $\sim 0,7 \text{ V}$, pasireiškia aukso redukciją atitinkantis priešingos krypties srovės stiprio maksimumas. Taip

pat voltamperogramos kraštuose stebimi staigūs srovės šuoliai, kurie atitinka elektrolitinį tirpalą sudarančio vandens skaidymą į deguonį ir vandenilį, kai įtampa maksimali ir vandenilio skaidymą, kai įtampa minimali. Analogiška voltamperograma buvo gauta tiriant ITO elektrodą padengtą aukso nanodalelėmis, kurių vidutiniai skersmenys buvo ~220 nm (16b pav.). Skirtumas nuo mažesnėmis aukso nanodalelėmis modifikuoto elektrodo yra tas, kad šiuo atveju, kai elektrodo potencialas siekia 0,2 V, srovės stipris kyla lėtai. Tai galėtų būti susiję su mažesniu sugeneruotų aukso nanodalelių paviršiaus ploto ir tūrio santykiu bei mažesniu jų pasiskirstymo plote tankiu (10 pav.). Dėl to aukso sąlytis su askorbato buvo mažesnis ir, atitinkamai, askorbato oksidacijos reakcijos buvo silpniau katalizuojamos aukso nanodalelėmis. Tai lėmė daugiau nei dvigubai mažesnes srovės stiprio maksimumo vertes vykstant aukso oksidacijai, kai elektrodo potencialas buvo 1,12 V.



16 pav. Elektrocheminio askorbato rūgšties tyrimo, naudojant aukso nanodalelėmis modifikuotus ITO elektrodus, voltamperogramos, kai: a) nanodalelių vidutinis skersmuo ~90 nm (generuota 5 nm storio aukso dangoje); b) nanodalelių vidutinis skersmuo ~220 nm (generuota 20 nm storio aukso dangoje). Maksimalaus srovės stiprio priklausomybės nuo askorbato kiekio, kai potencialų skirtumas: c) 1,13 V (a) voltamogramoje; d) 1,12 V (b) voltamogramoje.

Siekiant įvertinti aukso nanodalelėmis modifikuotų ITO elektrodų pritaikomumą kuriant elektrocheminį jutiklį, buvo tiriamos srovės stiprio maksimumo, vykstant aukso

oksidacijai, priklausomybės nuo askorbato kiekio. Šios priklausomybės pateikiamos 16c ir 16d paveiksluose, atitinkamai, ~90 nm ir ~220 nm vidutinius skersmenis turinčiomis nanodalelėmis modifikuotiems elektrodams. Abiem atvejais priklausomybės pasižymėjo dvejomis, skirtingus polinkio kampus turinčiomis, tiesėmis. Jos buvo gautos atliekant tiesinę duomenų aproksimaciją, kai askorbato kiekis kito nuo 5 μM iki 25 μM (žalia tiesė) ir nuo 25 μM iki 150 μM (raudona tiesė). Duomenų išsidėstymas dvejose tiesėse yra susijęs su reakcijų spartos kitimu, kai askorbato koncentracija yra sąlyginai maža ir didelė. Elektrodo paviršiuje vykstant reakcijoms, tirpale susidaro junginių koncentracijos gradientas ir prasideda jų difuzija. Kai askorbato koncentracija tampa pakankamai didelė (šiuo atveju 25 μM), reakcijų spartą pradeda riboti ne tik elektrono pernašos greitis, bet ir elektrodo paviršiaus plotas bei difuzijos sparta. Todėl esant didesniems nei 25 μM askorbato kiekiams, gauname lėtesnį srovės stiprio maksimumo augimą didėjant jo kiekiui, negu mažesnių kiekių atveju, kai reakcijų spartos neriboja minėti faktoriai.

Kuo didesnis srovės stiprių skirtumas atitinka tą patį medžiagos koncentracijų skirtumą, tuo mažesnius koncentracijų skirtumus galime išskirti, todėl medžiagų detektavimo jautrumas yra didesnis. Taigi aproksimuotų tiesių polinkis nusako vieną svarbiausių jutiklio parametrų – jautrumą. Išmatuotas, ~90 nm skersmens nanodalelėmis padengto, ITO elektrodo jautrumas yra $(2,37 \pm 0,08)$ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ askorbato kiekams nuo 5 μM iki 25 μM ir $(0,45 \pm 0,01)$ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, kai kiekis kinta nuo 25 μM iki 150 μM . Tuo tarpu ~220 nm skersmens nanodalelėmis padengtas ITO elektrodas pasižymėjo mažesniu jautrumu, kuris buvo $(0,57 \pm 0,02)$ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ir $(0,27 \pm 0,02)$ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, atitinkamai, mažiems ir dideliems askorbato kiekiams. Kaip ir aptariant abiem atvejais gautų voltamperogramų srovės stiprių skirtumus, mažesnis jautrumas aiškinamas prastesne askorbato oksidacija dėl mažesnio, didesnėmis nanodalelėmis padengto, elektrodo paviršiaus ploto. Jautrumo standartiniai nuokrypiai siekia vos 2–7 % gautų jautrumo verčių, tai patvirtina ganėtinai tikslų gautos priklausomybės atitikimą su idealia tiesine priklausomybe.

Taigi atlikus elektrocheminius aukso nanodalelėmis modifikuotų elektrodų tyrimus, nustatyta, kad kuo mažesni yra elektrodą dengiančių nanodalelių matmenys, tuo srovės stiprio atsakas ir taip pat askorbo rūgšties kiekio nustatymo jautrumas yra didesnis. Manoma, kad taip yra dėl mažesnėmis nanodalelėmis suformuojamo didesnio elektrodo paviršiaus ploto, todėl tiriamosios medžiagos sąlyčio su elektrodu plotas, kurio paviršiuje vyksta elektrocheminės reakcijos, yra didesnis. Kadangi oksidacijos reakcijų metu atsirandantis srovės stipris ženkliai bei tiesiškai priklauso nuo medžiagos kiekio, tai tokį elektrodą būtų galima pritaikyti kuriant elektrocheminį jutiklį.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Tiriant generuojamų aukso nanodalelių matmenų priklausomybę nuo aukso dangos storio, nustatyta, kad jų matmenys ir pasiskirstymo plote tankis priklauso nuo dangos storio, kai jis yra mažesnis negu 10 nm, o vidutiniai nanodalelių skersmenys yra ~50 nm ir ~90 nm, atitinkamai, generuojant 3 nm ir 5 nm storio aukso dangose.
2. Parodyta, kad generuojamų aukso nanodalelių matmenys, skirstinio pavidalas bei pasiskirstymo plote tankis nepriklauso nuo lazerio impulso energijos (intervale nuo 40 μ J iki 160 μ J) ir impulsų skaičiaus (intervale nuo 1 iki 1000 impulsų).
3. Tiriant sugeneruotų aukso nanodalelių optines savybes, parodyta, kad ~50 nm ir ~90 nm vidutinių skersmenų nanodalelės pasižymi paviršiaus plazmonų rezonansu, kai žadinančios spinduliuotės bangos ilgis yra, atitinkamai, 540 nm ir 570 nm.
4. Charakterizuojant aukso nanodalelėmis modifikuotus ITO elektrodus, nustatyta, kad naudojant ~90 nm vidutinio skersmens nanodaleles, išmatuotas askorbo rūgšties aptikimo jautrumas siekia ~2,4 μ A/ μ M (kiekio intervale nuo 5 μ M iki 25 μ M) ir yra ~4 kartus didesnis negu naudojant ~220 nm vidutinio skersmens aukso nanodaleles.
5. Nustatyta, kad naudojant aukso nanodalelėmis modifikuotą ITO elektrodą, registruojamas srovės stipris tiesiškai priklauso nuo askorbo rūgšties kiekio, todėl toks elektrodas gali būti panaudojamas kuriant elektrocheminį jutiklį.

Literatūros sąrašas

- [1] Y. C. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello, Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology, *Nanoscale* **4**(6), 1871–1880 (2012).
- [2] S. Eustis, M. A El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Soc. Rev.* **35**(3), 209–217 (2006).
- [3] L. Jonušauskas, M. Lau, P. Gruber, B. Gökce, S. Barcikowski, M. Malinauskas, A. Ovsianikov, Plasmon assisted 3D microstructuring of gold nanoparticle-doped polymers, *Nanotechnology* **27**(15), 154001 (2016).
- [4] S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**(1), 28–54 (2012).
- [5] X. Huang, M. A. El-Sayed, Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy, *J. Adv. Res.* **1**(1), 13–28 (2010).
- [6] P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, V. M. Rotello, Gold nanoparticles in delivery applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**(11), 1307–1315 (2008).
- [7] J. Yang, J. You, C. C. Chen, W. C. Hsu, H. R. Tan, X. W. Zhang, Z. Hong, Y. Yang, Plasmonic polymer tandem solar cell, *ACS Nano* **5**(8), 6210–6217 (2011).
- [8] Y. Jin, Engineering plasmonic gold nanostructures and metamaterials for biosensing and nanomedicine, *Adv. Mater.* **24**(38), 5153–5165 (2012).
- [9] E. Fazio, F. Neri, R. C. Ponterio, S. Trusso, M. Tommasini, P. M. Ossi, Laser controlled synthesis of noble metal nanoparticle arrays for low concentration molecule recognition, *Micromachines* **5**(4), 1296–1309 (2014).
- [10] Z. Li, Y. Xia, Metal Nanoparticles with gain toward single-molecule detection by surface-enhanced Raman scattering, *Nano Lett.* **10**(1), 243–249 (2010).
- [11] P. N. Prasad, *Nanophotonics* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2004).
- [12] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, Electrochemical biosensors – sensor principles and architectures, *Sensors* **8**(3), 1400–1458 (2008).
- [13] J. Aldana-González, M. Palomar-Pardavé, S. Corona-Avendaño, M. G. Montes De Oca, M. T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo, Gold nanoparticles modified-ITO electrode for the selective electrochemical quantification of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids, *J. Electroanal. Chem.* **706**, 69–75 (2013).
- [14] J.-H. Lee, B.-K. Oh, J.-W. Choi, Electrochemical sensor based on direct electron transfer of HIV-1 Virus at Au nanoparticle modified ITO electrode, *Biosens. Bioelectron.* **49**, 531–535 (2013).
- [15] W. A. El-Said, J.-H. Lee, B.-K. Oh, J.-W. Choi, Electrochemical sensor to detect neurotransmitter using gold nano-island coated ITO electrode, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**(7), 6539–6543 (2011).

- [16] X. C. Song, X. Wang, Y. F. Zheng, R. Ma, H. Y. Yin, A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on Ag nanoparticles grown on ITO substrate, *J. Nanoparticle Res.* **13**(10), 5449–5455 (2011).
- [17] A. F. Scarpettini, A. V. Bragas, Coverage and aggregation of gold nanoparticles on silanized glasses, *Langmuir* **26**(22), 15948–15953 (2010).
- [18] D. Wu, X. Tang, H. S. Yoon, Deposition of high-density Au nanoparticles on ITO glass by centrifugation, *J. Nanopart. Res.* **17**(4), 184 (2015).
- [19] M. C. Plante, J. Garrett, S. C. Ghosh, P. Kruse, H. Schriemer, T. Hall, R. R. LaPierre, The formation of supported monodisperse Au nanoparticles by UV/ozone oxidation process, *Appl. Surf. Sci.* **253**(4), 2348–2354 (2006).
- [20] Y. Lin, T. Zhai, X. Zhang, Nanoscale heat transfer in direct nanopatterning into gold films by a nanosecond laser pulse, *Opt. Express* **22**(7), 8396–8404 (2014).
- [21] K. Ratautas, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, A. Grigonis, Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films, *J. Appl. Phys.* **112**(1), 013108 (2012).
- [22] F. Ruffino, A. Pugliara, E. Carria, L. Romano, C. Bongiorno, G. Fiscaro, A. La Magna, C. Spinella, M. G. Grimaldi, Towards a laser fluence dependent nanostructuring of thin Au films on Si by nanosecond laser irradiation, *Appl. Surf. Sci.* **258**(23), 9128–9137 (2012).
- [23] Z. Pang, X. Zhang, Direct writing of large-area plasmonic photonic crystals using single-shot interference ablation, *Nanotechnology* **22**(14), 145303 (2011).
- [24] P. L. Truong, X. Ma, S. J. Sim, Resonant Rayleigh light scattering of single Au nanoparticles with different sizes and shapes, *Nanoscale* **6**(4), 2307–2315 (2014).
- [25] J. Do, Controlled spatial arrangement of gold nanoparticles using focused laser beams and DNA origami, doctoral dissertation, Munich (2014).
- [26] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, Modelling the optical response of gold nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* **37**(9), 1792–1805 (2008).
- [27] M. Dienerowitz, M. Mazilu, K. Dholakia, Optical manipulation of nanoparticles: a review, *J. Nanophotonics* **2**(1), 021875 (2008).
- [28] A. S. Urban, S. Carretero-Palacios, A. A. Lutich, T. Lohmüller, J. Feldmann, F. Jäckel, Optical trapping and manipulation of plasmonic nanoparticles: fundamentals, applications, and perspectives, *Nanoscale* **6**(9), 4458–4474 (2014).
- [29] S. Link, M. A. El-Sayed, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* **103**(21), 4212–4217 (1999).
- [30] Z. Yan, D. B. Chrisey, Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**(3), 204–223 (2012).
- [31] A. Lalisse, G. Tessier, J. Plain, G. Baffou, Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion, *J. Phys. Chem. C* **119**(45), 25518–25528 (2015).

- [32] E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatef, M. Meunier, Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications, *J. Photochem. Photobiol.* **17**, 26–49 (2013).
- [33] H. E. Toma, V. M. Zamarion, S. H. Toma, K. Araki, The coordination chemistry at gold nanoparticles, *J. Braz. Chem. Soc.* **21**(7), 1158–1176 (2010).
- [34] K. Habiba, V. I. Makarov, B. R. Weiner, G. Morell, *Manufacturing Nanostructures* (One Central Press, Manchester, 2014).
- [35] J. Lam, Pulsed laser ablation in liquid: towards the comprehension of the growth processes, doctoral dissertation, Lyon (2015).
- [36] M. Dell’Aglia, R. Gaudio, O. De Pascale, A. De Giacomo, Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production, *Appl. Surf. Sci.* **348**(1), 4–9 (2015).
- [37] M. Ullmann, S. K. Friedlander, A. Schmidt-Ott, Nanoparticle formation by laser ablation, *J. Nanopart. Res.* **4**(6), 499–509 (2002).
- [38] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto, Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review, *KONA Powder Part. J.* **34**, 80–90 (2017).
- [39] P. M. Ossi, F. Neri, N. Santo, S. Trusso, Noble metal nanoparticles produced by nanosecond laser ablation, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **104**(3), 829–837 (2011).
- [40] G. Gervinskas, G. Seniutinas, L. Rosa, E. Brasselet, S. Juodkazis, Fabrication of nanoparticles for generation of force and torque at nanoscale, *Proc. SPIE* **8809**, 88092Z (2013).
- [41] S. Kohsakowski, A. Santagata, M. Dell’Aglia, 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, *Appl. Surf. Sci.* **403**, 487–499 (2017).
- [42] A. Hahn, S. Barcikowski, B. N. Chichkov, Influences on nanoparticle production during pulsed laser ablation, *J. Laser Micro Nanoen.* **3**(2), 73–77 (2008).
- [43] T. E. Itina, On nanoparticle formation by laser ablation in liquids, *J. Phys. Chem. C* **115**(12), 5044–5048 (2011).
- [44] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Appl. Surf. Sci.* **202**, 80–85 (2002).
- [45] S. Besner, A. V. Kabashin, M. Meunier, Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation, *Appl. Phys. Lett.* **89**(23), 233122 (2006).
- [46] X. P. Zhu, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jiang, K. Niihara, Underwater laser ablation approach to fabricating monodisperse metallic nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **427**, 127–131 (2006).
- [47] G. Račiukaitis, *Lazerinio mikroapdirbimo laboratoriniai darbai* (Leidykla TEV, Vilnius, 2008).
- [48] J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman, Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments, *Phys. Rev. B* **75**(23), 235439 (2007).

- [49] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski, Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films, *Science* **282**(5390), 916–919 (1998).
- [50] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms, *Nanotechnology* **17**(16), 4229–4234 (2006).
- [51] <http://www.ceb.cam.ac.uk> (2017-04-14).
- [52] G. Baltrūnas, *Fizikinės chemijos laboratoriniai darbai. Elektrochemija* (Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2007).
- [53] Y. C. Kiang, R. W. Lang, Measuring focused Gaussian beam spot sizes: a practical method, *Appl. Opt.* **22**(9), 1296 (1983).
- [54] Y. Zhang, J. K. Chen, Melting and resolidification of gold film irradiated by nano- to femtosecond lasers, *Appl. Phys. A Mater.* **88**(2), 289–297 (2007).
- [55] P. B. Johnson, R. W. Christy, R. W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B.* **6**(12), 4370–4379 (1972).
- [56] H. Borsook, G. Keighley, Oxidation-reduction potential of ascorbic acid (Vitamin C), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **19**(9), 875–878 (1933).

Publikacijų ir konferencijų sąrašas

Šio darbo autoriaus darbai yra publikuoti trijuose recenzuojamuose žurnaluose ir pristatyti vienuolikoje tarptautinių konferencijų.

Publikacijos:

1. M. Garliauskas, E. Stankevičius, G. Račiukaitis, Laser intensity-based geometry control of periodic submicron polymer structures fabricated by laser interference lithography, *Opt. Mater. Express* **7**(1), 179–184 (2017).
2. E. Stankevičius, M. Garliauskas, G. Račiukaitis, Bessel-like beam array generation using round-tip micro-structures and their use in the material treatment, *J. Laser Micro. Nanoen.* **11**(3), 352–356 (2016).
3. E. Stankevičius, M. Garliauskas, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, Bessel-like beam array formation by periodical arrangement of the polymeric round-tip microstructures, *Opt. Express* **23**(22), 28557–28566 (2015).

Konferencijos:

1. E. Stankevičius, M. Garliauskas, E. Daugnoraitė, G. Račiukaitis, Structuring of gold nanoparticles by using laser interference lithography, 11th Belarusian-Russian Workshop: Semiconductor Lasers and Systems, Minsk, Belarus, 22–26 May, 2017.
2. M. Garliauskas, E. Stankevičius, Generation of gold nanoparticles by nanosecond laser pulse irradiation of thin gold films, Open Readings 2017, Vilnius, Lithuania, 14–17 March, 2017.
3. M. Garliauskas, E. Stankevičius, G. Račiukaitis, Optical arrangement of gold nanoparticles by array of Bessel-like beams, 10th International Conference on Photoexcited Processes and Phenomena, Brasov, Romania, 29 August – 2 September, 2016.
4. E. Stankevičius, E. Daugnoraitė, M. Garliauskas, I. Matulaitienė, G. Niaura, G. Račiukaitis, Laser interference lithography in case of nanosecond and picosecond laser pulses, 10th International Conference on Photoexcited Processes and Phenomena, Brasov, Romania, 29 August – 2 September, 2016.
5. E. Stankevičius, M. Garliauskas, G. Račiukaitis, Bessel-like beam array generation using round-tip microstructures fabricated via four-beam interference lithography, 17th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Xi'an, China, 23–27 May, 2016.
6. E. Stankevičius, A. Baradoké, M. Lau, M. Garliauskas, M. Gedvilas, R. Pauliukaitė, S. Barcikowski, G. Račiukaitis, Interference lithography method for periodical arrangement of nanoparticle clusters synthesized by laser ablation in liquid, 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids, Essen, Germany, 9–12 May, 2016.
7. E. Stankevičius, M. Gedvilas, M. Garliauskas, G. Račiukaitis, Nanostructures fabricated by laser interference lithography and their potential applications, Lasers in Manufacturing 2015, Munich, Germany, 22–25 June, 2015.

8. E. Stankevičius, M. Gedvilas, M. Garliauskas, G. Račiukaitis, Nanostructures fabricated by laser interference lithography and their potential applications, Northern Optics and Photonics 2015, Lappeenranta, Finland, 2–4 June, 2015.
9. M. Garliauskas, E. Stankevičius, G. Račiukaitis, Laser pulse peak intensity influence on the geometry of periodic polymer nanostructures fabricated by interference lithography, Open Readings 2015, Vilnius, Lithuania, 24–27 March, 2015.
10. E. Stankevičius, M. Gedvilas, M. Garliauskas, G. Račiukaitis, Mechanism of micro-lens array formation by using four-beam interference lithography, Advanced Laser Technologies 2014, Cassis, France, 6–10 October, 2014.
11. M. Garliauskas, K. Zakalskis, A. Garbaras, A. Gudelis, G. Duškesas, Carbon isotope ratio measurements in the reactor graphite using isotope ratio mass spectrometry, Open Readings 2014, Vilnius, Lithuania, 19–21 March, 2014.

Santrauka

Aukso nanodalelių generavimas nanosekundinio lazerio impulsais ir jų taikymas elektrocheminėje analizėje

Mantas Garliauskas

Šio magistratūros studijų baigiamojo darbo tikslas buvo suformuoti aukso nanodalelėmis modifikuotą indžio alavo oksido (ITO) elektrodą ir įvertinti jo pritaikomumą elektrocheminėje medžiagų analizėje. Aukso nanodalelės buvo generuojamos nanosekundinio lazerio impulsais veikiant plonas, 3–30 nm storio, aukso dangas. Visų pirma, buvo nustatyta, kad sugeneruotų aukso nanodalelių matmenys ir jų kiekis ploto vienetu (ploto tankis) priklauso nuo aukso dangos storio, kai jis yra mažesnis nei 10 nm. Išmatuoti vidutiniai nanodalelių skersmenys buvo ~50 nm, generuojant 3 nm storio aukso dangoje, ir ~90 nm, generuojant 5 nm storio aukso dangoje. Antra, nustatyta, kad sugeneruotų nanodalelių matmenys, jų skirstinys ir ploto tankis nepriklauso nuo naudojamos lazerio impulso energijos ir impulsų skaičiaus. Trečia, tiriant sugeneruotų aukso nanodalelių optines savybes, parodyta, kad ~50 nm ir ~90 nm vidutinių skersmenų nanodalelės pasižymi paviršiaus plazmonų rezonansu, kai žadinančios spinduliuotės bangos ilgis yra, atitinkamai, 540 nm ir 570 nm. Galiausiai, suformuoti du, skirtingų matmenų aukso nanodalelėmis padengti ITO elektrodai, kurie buvo charakterizuojami tiriant askorbo rūgšties elektrocheminį aktyvumą ciklinės voltametrijos metodu. Atlikti tyrimai parodė, kad naudojant ~90 nm vidutinio skersmens nanodalelėmis padengtą ITO elektrodą, askorbo rūgšties oksidacija sustiprėja ir gaunamas didesnis bei spartesnis srovės stiprio atsakas negu naudojant ~220 nm vidutinio skersmens nanodalelėmis padengtą elektrodą. Manoma, kad taip yra dėl mažesnėms nanodalelėms būdingo didesnio paviršiaus ploto ir tūrio santykio, todėl gaunamas tiriamosios medžiagos sąlyčio su elektrodu plotas, kurio paviršiuje vyksta elektrocheminės reakcijos, yra didesnis, kai naudojamos mažesnės nanodalelės. Taip pat nustatyta, kad aukso oksidacijos metu atsirandantis srovės stiprio maksimumas tiesiškai priklauso nuo askorbo rūgšties kiekio. Gautos askorbo rūgšties aptikimo jautrumo vertės yra ~2,4 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ir ~0,6 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, atitinkamai, ~90 nm ir ~220 nm vidutinių skersmenų nanodalelėmis modifikuotiems elektrodams. Apibendrinant, šio darbo rezultatai rodo, kad ITO elektrodo modifikavimas aukso nanodalelėmis, kurios generuojamos nanosekundinio lazerio impulsais veikiant plonas aukso dangas, gali pagerinti elektrodo charakteristikas, todėl šis metodas yra perspektyvus kuriant dideliu jautrumu pasižyminčius elektrocheminius jutiklius.

Summary

Generation of Gold Nanoparticles by Nanosecond Laser Pulses and Their Application in Electrochemical Sensing

Mantas Garliauskas

The aim of this Master thesis was to fabricate gold nanoparticle modified indium tin oxide (ITO) electrode and evaluate its applicability in electrochemical sensing. Gold nanoparticles were generated by nanosecond laser pulse irradiation of thin, 3–30 nm thick, gold films. Firstly, it was found that diameters and the number of generated nanoparticles per unit area (area density) strongly depends on the thickness of the gold film when it is less than 10 nm. Measured average nanoparticle diameters were ~ 50 nm for nanoparticles generated in 3 nm thick gold film, and ~ 90 nm for nanoparticles generated in 5 nm thick gold film. Furthermore, experiments have shown that size, its distribution and area density of generated nanoparticles does not depend on the laser pulse energy and pulse number. Also, it was demonstrated that generated gold nanoparticles exhibit surface plasmon resonance at excitation wavelength of 540 nm and 570 nm for ~ 50 nm and ~ 90 nm average diameter nanoparticles, respectively. Finally, two ITO electrodes were modified by different size gold nanoparticles and were characterized by studying the electrochemical activity of the ascorbic acid by cyclic voltammetry method. The study results has shown that ~ 90 nm average diameter gold nanoparticles significantly enhance the oxidation of the ascorbic acid, which implies higher and faster current response than using electrode modified with ~ 220 nm average diameter nanoparticles. It is explained by higher surface-to-volume ratio of smaller nanoparticles, which results in higher interface area between the electrode and the analyte, therefore the usage factor of the analyte is higher when electrode is modified with smaller nanoparticles. Moreover, the analysis of the oxidation current peak revealed a linear dependence on the amount of the ascorbic acid. The measured detection sensitivity values were $\sim 2,4 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ and $\sim 0,6 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ for the electrodes modified with ~ 90 nm and ~ 220 nm average diameter gold nanoparticles, respectively. In conclusion, the results of this work show that ITO electrode modification with gold nanoparticles, which were generated by nanosecond laser irradiation of thin gold films, can improve the electrochemical sensing performance, and thus it is expected that this approach will generate new opportunities for the development of highly sensitive electrochemical sensors.