



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

# **Tauriųjų metalų koloidinių tirpalų formavimas ultratrumpais lazerio impulsais iš metalų taikinių vandeniniuose tirpaluose**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Jaunius Mykolaitis**

Projekto autorius

**Dr. Asta Tamulevičienė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

# **Tauriųjų metalų koloidinių tirpalų formavimas ultratrumpais lazerio impulsais iš metalų taikinių vandeniniuose tirpaluose**

Baigiamasis magistro projektas  
Medžiagų fizika (6213CX001)

---

**Jaunius Mykolaitis**

Projekto autorius

**Dr. Asta Tamulevičienė**

Vadovė

**Dr. Teresa Moskaliuvienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Jaunius Mykolaitis

## **Tauriųjų metalų koloidinių tirpalų formavimas ultratrumpais lazerio impulsais iš metalų taikinių vandeniniuose tirpaluose**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Jaunius Mykolaitis

*Patvirtinta elektroniniu būdu*

Mykolaitis, Jaunius. Tauriųjų metalų koloidinių tirpalų formavimas ultratrumpais lazerio impulsais iš metalų taikinių vandeniniuose tirpaluose. Magistro baigiamasis projektas / vadovė Dr. Asta Tamulevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Fizika, Fiziniai mokslai

Reikšminiai žodžiai: nanodalelės, lazerinė abliacija skystyje, fotošvitinimas, halogenų druskos.

Kaunas, 2022. 65 p.

## Santrauka

Pastaraisiais metais stebimas itin gausus susidomėjimas metalų nanodalelėmis. Tai lemia unikalios nanodalelių optinės, elektrinės, cheminės ir mechaninės savybės. Gebėjimas šias savybes suprasti ir valdyti suteikia galimybę panaudoti metalų nanodaleles praktiškai kuriant pažangesnes technologijas. Jau dabar nanodalelės plačiai naudojamos medicinoje, detektoriuose, katalizėje ir kitur. Siekiant pritaikyti metalų nanodaleles skirtingose srityse, jos turi pasižymėti cheminiu stabilumu, būti monodispersinės, tam tikros formos, o kartais ir be cheminių apvalkalų, kurie gali trukdyti vykti gretutinėms biocheminėms reakcijoms. Lazerinės abliacijos skystyje metodas šiuo metu yra laikomas vienu efektyviausių ir geriausių rezultatus užtikrinančių nanodalelių formavimo būdų. Šiuo metodu suformuotos nanodalelės yra itin mažo dydžio, ypatingai švarios, o keičiant aplinkos terpės rūšį kontroliuojama dalelių morfologija. Šiame darbe, naudojant 1030 nm bangos ilgio femtosekundinį lazerį, susintetintos aukso ir sidabro metalų nanodalelės. Nustatyti optimalūs lazerio parametrai metalų nanodalelių formavimui: 1,30 W lazerio galia, 200 kHz impulsų pasikartojimų dažnis, 10 000 imp/mm impulsų tankis ir 20 mm/s lazerio spindulio skenavimo greitis. Suformuoti koloidiniai tirpalai pasižymėjo aukso ir sidabro nanodariniams būdinga tirpalo spalva atitinkamai raudona ir geltona. Išmatavus aukso ir sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrus nustatyta, kad jie atitinka šių metalų nanodarinių lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonansą. Suformuotų koloidų sugerties smailių vertės kinta nuo 513 nm iki 547 nm auksui ir nuo 398 nm iki 425 nm sidabru. Su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu įvertintas metalų nanodalelių dydis ir forma. Nustatyta, kad nanodalelės, susintetintos dejonizuotame vandenyje, yra sferinės formos, kurių dydis yra  $36 \pm 21$  nm auksui ir  $25 \pm 16$  nm sidabru. Aukso ir sidabro nanodalelės, suformuotos skirtingos koncentracijos paviršiaus aktyvios medžiagos Tween 80 tirpaluose, yra sferinės formos, kurių vidutinis dydis yra 20 – 40 nm auksui ir 50 – 70 nm sidabru. Natrio citrate suformuotos aukso nanodalelės pasižymi sferine forma, o jų vidutinis dydis yra 15 – 35 nm intervale. Aukso ir sidabro nanodalelės, susintetintos halogenų druskų tirpaluose, pasižymi unikaliomis trikampėmis, penkiakampėmis, kubinėmis ir kitų formų nanostruktūromis, kurių dydis svyruoja 24 – 54 nm intervale. Nustatyta, jog metalų nanodalelės halogenų druskų tirpaluose nėra stabilios, nes tirpalo spalva pasikeičia po 2 mėnesių ir formuojasi didesni nanodariniai. Taigi galima teigti, kad parinkus abliavimo terpę ir ultratrumpų impulsų lazerio parametrus, galima keisti formuojamų metalų nanodalelių dydį ir morfologiją.

Mykolaitis, Jaunius. Formation of precious metals colloids by ultrashort laser pulses from metal targets in aqueous solutions. Master's Final Degree Project / supervisor Dr. Asta Tamulevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physics, Physical science

Keywords: nanoparticles, laser ablation in liquid, photoirradiation, halogen salts.

Kaunas, 2022. 65 pages.

### **Summary**

In recent years, there has been a tremendous amount of interest and attention in metal nanoparticles. This is due to the unique optical, electrical, chemical and mechanical properties of the nanoparticles. The ability to understand and manage these properties allows the use of metal nanoparticles in the practical development of more advanced new technologies. Nanoparticles are already widely used in medicine, sensors, catalysis and elsewhere. In order to be suitable for the application of metal nanoparticles in many different fields, they must have a certain chemical stability, be monodisperse, have a certain shape, but at the same time to be clean and do not interfere with adjacent biochemical reactions. Laser ablation in liquid method is currently considered to be one of the most efficient and best – performing methods for the formation of nanoparticles. The nanoparticles produced by this method are extremely small, pure, and the morphology of the particles can be controlled by changing the type of medium in which the process takes place. In this work gold and silver metal nanoparticles were produced using 1030 nm wavelength femtosecond laser. Optimal laser parameters for the formation of metal nanoparticles were determined: 1,30 W laser power, 200 kHz repetition rate, 10 000 imp/mm pulse density and 20 mm/s laser beam scanning speed. The formation of metal nanoparticles was proved by coloring of the deionized water by red and yellow color for gold and silver respectively. By measuring the absorption spectra of colloidal solutions of gold and silver nanoparticles, it was found that they correspond to the localized surface plasmons resonance of these metal nanostructures. The plasmon resonance peaks for gold nanoparticle colloids were in a range from 513 nm to 547 nm, and for silver colloids it vary from 398 nm to 425 nm. The size and shape of the metal nanoparticles were evaluated with a scanning electron microscope. Nanoparticles fabricated in deionized water were found to have spherical shape, and the size of nanoparticles were  $36 \pm 21$  nm and  $25 \pm 16$  nm for gold and silver respectively. Metal nanoparticles formed in solutions of different concentrations of Tween 80 surfactant are in spherical shape, which size ranges between 20 – 40 nm for gold and 50 – 70 nm for silver. Gold nanoparticles synthesized in sodium citrate solutions are spherical with the size between 15 – 35 nm range. Gold and silver nanoparticles synthesized in halogen salt solutions appears in more complex morphology like triangular, pentagonal, cubic and other nanostructures, which size is in a range from 24 nm to 54 nm. It was observed that silver nanoparticles in halogen salt solutions are not stable and morphology changes over time as the color of these solutions has changed as well as size of the structures. Thus, it can be summarized that the selection of ablation media and ultrashort pulsed laser parameters determines the size and morphology of the synthesized metal nanoparticles.

## Turinys

<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>7</b>
<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrupų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Teorinė dalis.....</b>	<b>12</b>
1.1 Plazmonika .....	12
1.2 Plazmoninės medžiagos.....	12
1.3 Metalų optinės savybės.....	13
1.4 Paviršiaus plazmonai poliaritonai.....	15
1.5 Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas .....	16
1.6 Nanomedžiagų sintezė.....	23
1.7 Nanodalelių formavimas lazerine abliacija skystyje .....	24
1.8 Apibendrinimas .....	30
<b>2. Medžiagos ir tyrimų metodai .....</b>	<b>31</b>
2.1 Metalų nanodalelių sintezė femtosekundiniu lazeriu .....	31
2.2 Nanodalelių koloidinių tirpalų optinių savybių įvertinimas .....	33
2.3 Teorinis metalų nanodalelių dydžių įvertinimas .....	35
2.4 Metalų nanodalelių analizė su skenuojančiu elektronų mikroskopu .....	35
2.5 Nanodalelių dydžio skirstinių nustatymas.....	37
<b>3 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>39</b>
3.1 Lazerio parametrų parinkimas nanodalelių sintezei .....	39
3.2 Nanodalelių formavimas skirtingose terpėse.....	45
<b>Išvados .....</b>	<b>60</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>61</b>

## Paveikslų sąrašas

1 pav. Paviršiaus plazmonų rezonansas ant metalo-dielektriko sąsajos. Kairėje pusėje pavaizduotas krūvio tankio pasiskirstymas, t. y. paviršiaus plazmonai poliaritonai. Dešinėje pusėje vaizduojamas erdvinis elektrinio lauko kitimas [15].....	15
2 pav. Lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso susidarymas nanodalelės išorėje (a) ir sužadintų plazmonų linijų pasiskirstymas nanodalelės viduje ir išorėje (b) [6] .....	18
3 pav. Vidutinis elektrinio lauko stiprinimas aplink sidabro nanokubą vandenyje, kurio briaunos ilgis 120 nm, kaip atstumo $d$ nuo kubo funkcija. Apskaičiuotas naudojant FDTD simuliaciją [25] .....	18
4 pav. Sidabro nanodalelės, kurios matmenys daug mažesni už bangos ilgį, poliarizuotumo $\alpha$ absoliučios vertės ir fazės priklausomybė nuo elektromagnetinio lauko dažnio (pateikta eV vienetais) [12] .....	19
5 pav. Sferinės aukso nanodalelės normalizuotas ekstinkcijos spektras, kai nanodalelė patalpinta skirtingose terpėse su skirtinga dielektrinės konstantos verte [26] .....	20
6 pav. Sidabro nanostrypų optinių savybių tyrimas: (a) nanostrypų ekstinkcijos spektras, (b) sidabro nanostrypų SEM mikrofotografijos ir jų atitinkami normalizuoti sklaidos spektrai, (c) ir (d) grafikai vaizduoja sidabro nanostrypo, kurio ilgis 150 nm, plotis 55 nm, aukštis 50 nm, santykinio elektrinio lauko stiprinimo amplitudę ir jo pasiskirstymą esant dviem rezonanso dažniams [30] .....	22
7 pav. Sidabro nanodalelių formos įtaka plazmonų rezonansui: (a) nanodalelės ir jų spalvos, stebimos naudojant tamsaus lauko spektroskopiją, (b) sklaidos priklausomybė nuo nanodalelių formos. Virš spektrų pateikti atitinkami TEM vaizdai, (c) plazmonų rezonanso smailių padėties priklausomybė nuo dalelių dydžio ir formos, (d) trikampių nanodalelių spektro kitimas, keičiant dalelių formą [31] ...	23
8 pav. Lazerinės abliacijos skystyje schema. Lazerio spindulio ir medžiagos sąveikos metu yra sukuriama plazma ir kavitacinis burbulas, kuriame pradeda formuotis nanodalelės. Sprogus kavitaciniam burbului nanodalelės pasklinda į skystį [37].....	26
9 pav. LAL metodu formuojamų vario nanodalelių kiekio priklausomybė nuo lazerio pasikartojimų dažnio, kai įtėkis pastovus (0,4 J/cm <sup>2</sup> ) (a) ir nuo įtėkio, kai keičiamas pasikartojimų dažnis nuo 1,2 MHz iki 10,1 MHz (b). Juodas apskritimas rodo įtėkio ribinę vertę [62] .....	28
10 pav. Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės suformuotos LAL metodu vandeniniuose Tween 20 (a), Tween 40 (b) ir Tween 80 (c) tirpaluose [69] .....	30
11 pav. Sidabro koloidas suformuotas lazerinės abliacijos būdu .....	31
12 pav. Lazerinės sistemos stendo schema ir pagrindiniai jos elementai: 1 – femtosekundinis lazeris; 2 – atenuatorius; 3 – spindulio plėstuvai; 4 – galvo skaneryje esantys motorai; 5 – galvo skaneryje esantys veidrodžiai, reguliuojantys lazerio spindulį x ir y kryptimis; 6 – $f$ – Theta lęšis; 7 – metalo taikinyje Petri lėkštelėje su dejonizuotu vandeniu.....	32
13 pav. Trys galimi taikinio paviršiaus skenavimo lazeriu būdai: a) skenuojamas visas plotas iš apačios į viršų po vieną liniją, b) skenuojami keturi mažesni plotai atskirai, c) skenuojama viena linija visą ciklą skaičių, pabaigus peršokama į antrą liniją.....	33
14 pav. Avantes spektrometro principinė schema [47] .....	35
15 pav. SEM principinė schema [52] .....	37
16 pav. SEM mikrofotografijų apdorojimo procesas su “Ilastik” programine įranga. Algoritmas apmokomas aptikti ir identifikuoti pažymėtus objektus, kurie vėliau yra klasifikuojami į grupes jau pačios programos.....	38
17 pav. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų optinės sugerties spektrai (b), priklausomai nuo naudotos lazerio galios .....	40

18 pav. Paskaičiuotas teorinis aukso (a) ir sidabro (b) metalų nanodalelių dydžio ir LSPR smailės padėties sąryšis. Grafikuose esanti teorinė kreivė skirta rezultatų tendencijai sekti.....	40
19 pav. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų optiniai sugerties spektrai (a) ir koloidų optinio tankio kitimas (b), priklausomai nuo naudoto lazerio impulsų pasikartojimų dažnio.....	41
20 pav. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų optiniai sugerties spektrai (b), priklausomai nuo taikinio paviršiaus skenavimo greičio .....	42
21 pav. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų sugerties spektrai (b), priklausomai nuo taikinio skenuojamo paviršiaus ploto tipo .....	43
22 pav. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų sugerties spektrai (b) suformuoti skirtingose terpėse.....	46
23 pav. Sidabro nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų sugerties spektrai (b) suformuoti skirtingose terpėse.....	47
24 pav. Aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos dejonizuotame vandenyje ir halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KCl, NaCl bei KI, NaI) tirpaluose. Histogramoje pateiktas aukso nanodalelių, suformuotų dejonizuotame vandenyje, dydžių skirstinys. ....	48
25 pav. Aukso nanodalelių, suformuotų skirtingose terpėse, dydžių skirstiniai .....	49
26 pav. Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos dejonizuotame vandenyje ir halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KCl, NaCl bei KI, NaI) tirpaluose. Histogramoje pateiktas sidabro nanodalelių, suformuotų dejonizuotame vandenyje, dydžių skirstinys .....	50
27 pav. Sidabro nanodalelių, suformuotų skirtingose terpėse, dydžių skirstiniai .....	51
28 pav. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a), suformuoti skirtingos koncentracijos natrio citrato tirpaluose, ir jų sugerties spektrai (b) .....	52
29 pav. Aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos skirtingos koncentracijos natrio citrato tirpaluose .....	53
30 pav. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a), suformuoti skirtingos koncentracijos Tween 80 tirpaluose, ir jų sugerties spektrai (b) .....	54
31 pav. Sidabro nanodalelių koloidiniai tirpalai (a), suformuoti skirtingos koncentracijos Tween 80 tirpaluose, ir jų sugerties spektrai (b) .....	55
32 pav. Aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos skirtingos koncentracijos paviršiaus aktyvios medžiagos Tween 80 tirpaluose .....	56
33 pav. Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos skirtingos koncentracijos paviršiaus aktyvios medžiagos Tween 80 tirpaluose .....	56
34 pav. Aukso (a) ir sidabro (b) nanodalelių koloidinių tirpalų, suformuotų skirtingose terpėse, pakartotiniai optinės sugerties spektrai, atlikti po 2 mėnesių nuo koloidinių tirpalų suformavimo. ....	58
35 pav. Aukso nanodalelių pakartotinos SEM mikrofotografijos, atliktos po 2 mėnesių laikotarpio nuo nanodalelių koloidinių tirpalų suformavimo. Nanodalelės susintetintos halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KCl ir KI) tirpaluose .....	59
36 pav. Sidabro nanodalelių pakartotinos SEM mikrofotografijos, atliktos po 2 mėnesių laikotarpio nuo nanodalelių koloidinių tirpalų suformavimo. Nanodalelės susintetintos halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KI ir NaI) tirpaluose. ....	59



## Lentelių sąrašas

1 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo naudotos lazerio galios .....	40
2 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo naudoto lazerio impulsų pasikartojimų dažnio .....	41
3 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo taikinio paviršiaus skenavimo greičio .....	42
4 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo taikinio paviršiaus ploto skenavimo tipo .....	44
5 lentelė. Lazerinės abliacijos eksperimentuose naudoti lazerinės sistemos parametrai.....	44
6 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo formavimo terpės .....	46
7 lentelė. Sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo formavimo terpės .....	47
8 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo natrio citrato koncentracijos tirpale .....	52
9 lentelė. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo Tween 80 koncentracijos vandeniniame tirpale .....	54
10 lentelė. Sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo Tween 80 koncentracijos vandeniniame tirpale .....	55
11 lentelė. Aukso ir sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo formavimo terpės .....	58

## Santrupų sąrašas

CCD – krūvio sąsajos įtaisas (angl. *charged – coupled device*);

CMOS – papildomas metalo oksido puslaidininkis (angl. *complementary metal – oxide semiconductor*);

FDTD – ribinio skirtumo laiko srities metodas (angl. *finite – difference time – domain method*);

FWHM – spektrinis juostos pusplotis (angl. *full width at half maximum*);

LAL – lazerinė abliacija skystyje (angl. *laser ablation in liquid*);

LSPP – lokalizuotas paviršiaus plazmonų poliaritonai (angl. *localized surface plasmon polaritons*);

LSPR – lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas (angl. *localized surface plasmon resonance*);

SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas (angl. *scanning electron microscope*);

SERS – paviršiuje stiprinama Ramano sklaidos spektroskopija (angl. *surface – enhanced Raman spectroscopy*);

SP – paviršiaus plazmonai (angl. *surface plasmons*);

SPP – paviršiaus plazmonai poliaritonai (angl. *surface plasmon polaritons*);

SPR – paviršiaus plazmonų rezonansas (angl. *surface plasmon resonance*);

TEM – peršviečiamoji elektronų mikroskopija (angl. *transmission electron microscopy*);

TM – skersinių magnetinių bangų moda (angl. *transverse magnetic*);

UV-VIS-NIR – ultravioletinis, regimasis ir artimas infraraudonasis diapazonai (angl. *ultraviolet - visible - near infrared*).

## Ivadas

Plazmonika yra palyginti dar nauja tyrimų ir mokslo sritis, tačiau sparčiai besivystanti ir jungianti kitas fundamentines tyrimų ir pritaikymų sritis nuo fizikos iki inžinerijos, chemijos, biologijos, medicinos, maisto ir aplinkos mokslų. Ji taip pat išskiriama kaip fotonikos ir nano-optikos atšaka. Plazmonikos atsiradimas siejamas su paviršiaus plazmonų poliaritonų atradimu šeštajame dešimtmetyje ir yra svarbus įrankis tiriant elektronų svyravimus metalinėse nanostruktūrose ir nanodalelėse. Šis reiškinys atsiranda, kai šviesa sąveikauja su laisvaisiais elektronais, metalo-dielektriko sąsajoje. Tam tikromis sąlygomis fotonai perduoda savo energiją medžiagos laisviesiems elektronams, taip jie sužadunami ir gaunamas kolektyvus elektronų svyravimas ties metalo-dielektriko sąlytyje. Kai šviesa sąveikauja su dalele, kurios dydis yra daug mažesnis nei krintančios šviesos bangos ilgis, atsiranda lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas, svyruojantis aplink nanodalelę tam tikru dažniu. Tokių plazmonų generavimas ir moduliavimas yra vienas iš įdomiausių šios srities aspektų, nes veikimo ir galimybių spektras tarsi jungia elektroninius ir fotoninius prietaisus [1]. Paviršiaus plazmonai yra jautrūs supančiai aplinkai ir medžiagų savybėms, ant kurių jie sklinda. Tai lemia, kad paviršiaus plazmonų rezonansas gali būti nesunkiai kontroliuojamas keičiant pačios medžiagos rūšį, jos dydį, formą, periodiškumą. Spartus dabartinių technologijų progresas atveria tyrėjams galimybes kurti naujas plazmonikos sistemas ir išsamiau suprasti jų optines savybes. Plazmonikos prietaisai yra daug jautresni ir tikslesni nei elektroniniai ar fotonikos prietaisų atitikmenys ir dažniausiai pritaikomi biojutikliuose, saulės elementų moduluose, optiniuose detektoriuose, nanojutikliuose ar kvantinės optikos sistemose [2, 3]. Sidabras, auksas ir varis yra laikomi tradicinėmis ir labiausiai tinkamomis plazmonikai medžiagomis, nes jie turi didelį laisvųjų krūvininkų tankį. Vis dėlto yra atrandama naujų medžiagų, pritaikomos ir puslaidininkinės medžiagos [4], kurioms taip pat būdingos plazmoninės savybės.

Kaip jau minėta, nanodalelėms turi būti būdingos tam tikros savybės, kad būtų tinkamos pritaikyti plazmonikoje. Nanodalelių sintezė šiuo atveju tampa ypač aktualus klausimas, siekiant gauti stabilias, apibrėžto dydžio ar formos nanodaleles. Lazerinė abliacija skystyje yra laikoma vienu geriausių ir sparčiu metodu nanodalelių formavimui. Užtenka vos kelių minučių, kad lazerio ir medžiagos sąveikos metu, būtų gautas pakankamai didelis kiekis nanodalelių, kurių forma ar dydis gali būti kontroliuojami keičiant lazerio ir aplinkos parametrus. Didžiausias šio metodo privalumas, kad gaunamos nanodalelės yra švarios ir neužterštos cheminiais reagentais [5].

Šio projekto tikslas – lazerinės abliacijos skystyje būdu suformuoti sidabro ir aukso metalų nanodalelių koloidinius tirpalus ir ištirti kaip jų forma ir dydis kinta naudojant skirtingas abliavimo terpes.

Projekto uždaviniai:

- 1) ištirti femtosekundinės trukmės impulsų lazerio parametrų įtaką nanodalelių morfologijai ir optinėms savybėms;
- 2) įvertinti terpės, kurioje vyksta abliacija, įtaką formuojamų nanodalelių dydžiui ir formai;
- 3) apibūdinti metalo nanodalelių koloidinių tirpalų optines savybes;
- 4) įvertinti suformuotų nanodalelių dydžių skirstinius priklausomai nuo formavimo sąlygų ir palyginti su teoriniais skaičiavimais.

## 1. Teorinė dalis

### 1.1 Plazmonika

Natūralu, kad regimoji šviesa negali sklisti per tankias ir labai laidžias terpes, tokias kaip metalai. Kai šviesos spindulys kerta tokios medžiagos ribą, jo intensyvumas staigiai sumažėja trumpame atstume, žinomu kaip skverbties gylis, kuris gali būti gerokai mažesnis už bangos ilgį. Metalinis paviršius dažniausiai veikia kaip veidrodis, nuo kurio šviesa yra visiškai atspindima atgal į dielektrinę terpę, iš kur ir atėjo. Vis dėlto, tam tikromis sąlygomis metalai ne tik atspindi šviesą, kaip paprasti veidrodžiai, bet jie turi savybę palaikyti šviesos bangas, t. y. šviesa gali sklisti metalo – dielektriko paviršiaus riboje. Tokį fenomeną paaiškina su tuo susijusi mokslo sritis – plazmonika, kuri būtent ir tiria šviesos ir metalo laisvųjų elektronų sąveiką. Šiuo atveju yra peržengiama difrakcijos riba tam, kad šviesa metalo paviršiuje būtų lokalizuota ir stiprinama. Toks principas leidžia galvoti ir kurti naujus prietaisus, skirtus naudoti lustinėje optikoje, jutikliuose, kaupiant energiją, gydymo terapijoje ir kt. Vienas iš įdomiausių plazmonikos aspektų yra tai, kad ji sujungia fotonikos ir elektronikos sritis, nes tam tikros energijos ir impulso fotonai sąveikauja su laisvaisiais metalo elektronais, kurie po sąveikos pradeda kolektyviai svyruoti [6, 7]. Šie svyravimai, žinomi kaip plazmonai, lokalizuoja šviesą ant metalo paviršiaus arba ant nanostruktūrų, taip yra stiprinama šviesos-medžiagos sąveika. Plazmonai gali sklisti išilgai medžiagos paviršiumi, o tai leidžia kurti nano dydžio įvairius lustus ar jungtis, taip pat egzistuoja plazmonai, kurie lokalizuojasi ant nanostruktūrų paviršiaus ir tai suteikia galimybę kurti optines nanoantenas, ypač mažus optinius detektorius, pažangius jutiklius, duomenų saugojimo ir energijos surinkimo įrenginius [8]. Pastaraisiais metais plazmonikos taikymo sritis vis labiau plečiasi, o tai susiję su naujų sričių įtraukimu, kaip kad metamedžiagos ir transformacijos optika [9, 10]. Šioms sritims vėlgi būdingos naujos ir unikalios optinės savybės, jų pritaikymas yra įvairus, pradedant nano dydžio optiniais bangolaidžiais ir nano-lazeriais, bet taip pat apimant medžiagas su „egzotinėmis“ lūžio rodiklio vertėmis, kurios, pavyzdžiui, gali būti neigiamos ar artimos nuliui, pritaikomos hiperlęšiams (angl. *hyperlens*) su galimybe užlenkti šviesą [9]. Vis dėlto paversti plazmonikos ir metamedžiagų idėjas ir koncepcijas į realius prietaisus yra ganėtinai sudėtinga, todėl medžiagų mokslo ir technologijų specialistai yra būtent tie žmonės, kurių darbas ypač svarbus kuriant ir konstruojant šias inovatyvias technologijas [11].

Tam, kad būtų pasiektas pagrindinis plazmonikos tikslas – nukreipti ir manipuluoti šviesą nanoskalės ribose, yra keliami tam tikri reikalavimai metalams, kad jų optinės savybės būtų tinkamos juos pritaikyti kuriant išskirtinio efektyvumo optinius prietaisus. Be to, prietaisai turi būti palyginti nebrangūs, tvirti, patikimi, lengvai gaminami ir integruojami, kad būtų naudingi ir pritaikomi realiame pasaulyje. Taigi šie reikalavimai nustato, kokios savybės metaliniams komponentams turi būti būdingos, tačiau šių medžiagų optimizavimas kuriant plazmoninius įrenginius ir yra vienas iš sudėtingiausių projektavimo uždavinių. Siekiant idealaus sprendimo, problema gali būti išspręsta įvairiais būdais, tačiau prieš tai verta detaliau suformuluoti tam tikrus terminus ir apibrėžti plazmoninę medžiagą.

### 1.2 Plazmoninės medžiagos

Bet kurios medžiagos optinės savybės gali būti nusakomos dviem dydžiais: dielektrine skvarba ( $\epsilon$ ) ir magnetine skvarba ( $\mu$ ). Optinių dažnių diapazone magnetinė sąveika su natūraliomis medžiagomis yra labai silpna, todėl magnetinė skvarba yra lygi arba artima vienetui. Taigi dielektrinė skvarba, taip pat dar vadinama dielektrine funkcija arba dielektrine konstanta, yra dydis, kuris apibūdina natūralių

medžiagų optines savybes. Skvarba yra kompleksinis dydis, kurio realioji dalis ( $\epsilon'$  arba  $\epsilon_1$ ) reiškia poliarizacijos atsaką, o menamoji dalis ( $\epsilon''$  arba  $\epsilon_2$ ) žymi optinius nuostolius. Priklausomai nuo dielektrinės konstantos realiosios dalies ženklo, medžiagos skirstomos į dielektrikus ir metalus. Dielektrinėms medžiagoms būdinga teigiama realioji dalis, tuo tarpu metalams atvirkščiai – dielektrinės konstantos realioji dalis yra neigiama [12]. Menamoji dielektrinės konstantos dalis reiškia optinius nuostolius medžiagoje, kurie gali atsirasti dėl įvairių priežasčių, kaip kad elektronų svyravimas medžiagoje, taip pat dėl netinkamos fotonų energijos, kurią sugeria elektronas, bet tos energijos nepakanka, kad įvyktų elektrono perėjimas į aukštesnį energetinį lygmenį. Taigi, kuo didesni optiniai nuostoliai, tuo didesnė dielektrinės konstantos menamosios dalies vertė. Plazmonikai dažniausiai renkamos tos medžiagos, kurių dielektrinės konstantos menamoji dalis būtų kuo mažesnė, siekiant sumažinti optinius nuostolius. Vadinasi geros plazmoninės medžiagos yra tos, kurių dielektrinės konstantos realioji dalis yra neigiama, o menamoji dalis turi būti mažiausia, kokia tik gali būti [13]. Tuo tarpu idealios plazmoninės medžiagos dielektrinės konstantos menamoji dalis turi būti lygi nuliui, tai reiškia, kad turėsime ir nulinius optinius nuostolius. Dielektrikų skvarbos menamoji dalis gali būti praktiškai lygi nuliui, tačiau su metalais yra atvirkščiai, nes metaluose dėl elektronų judėjimo atsiranda optiniai nuostoliai. Be didelių reikalavimų medžiagos optinėms savybėms, plazmoninė medžiaga taip pat turi pasižymėti cheminiu stabilumu, būti mechaniškai tvirta, lengvai pagaminama ir integruojama su jau egzistuojančiais prietaisais [14]. Rasti tokias medžiagas, kurios atitiktų minėtus reikalavimus, nėra jau tokia paprasta užduotis, tačiau yra ne vienas metodas, kuris padeda ne tik ieškant, bet ir vėliau kuriant geras plazmonines medžiagas ir įrenginius.

### 1.3 Metalų optinės savybės

Poliarizacija apibūdina medžiagos sąveiką su elektromagnetine spinduliuote. Elektrinio lauko poliarizacija gali būti apibūdinama medžiagos kompleksine dielektrine skvarba arba dielektrine funkcija, kuri kaip jau minėta turi realiąją dalį ( $\epsilon_1$ ), apibūdinančią poliarizacijos stiprumą, sukeltą išorinio elektrinio lauko, ir menamąją dalį ( $\epsilon_2$ ), kuri apibūdina nuostolius, patiriamus poliarizuojant medžiagą. Taigi tik mažų nuostolių medžiagos gali būti susijusios su mažomis  $\epsilon_2$  vertėmis.

Nuostolių mechanizmai, vykstantys infraraudonojo, artimo infraraudonojo, regimojo ir ultravioletinio dažnių diapazonuose (angl. *infrared* (IR) – *near infrared* (NIR) – *visible* (VIS) – *ultraviolet* (UV)), gali pasireikšti dėl tokių egzistuojančių priežasčių kaip elektronai ir jų judėjimas bei dėl gardelės virpėjimo ir fononų. Laikoma, kad fononų nuostoliai kietose medžiagose yra keliomis eilėmis mažesni nei elektronų sukelti nuostoliai, kurie taip pat dar gali būti skirstomi į vidinius ir išorinius nuostolius [17]. Vidiniai nuostoliai atsiranda dėl laidumo juostos elektronų. Laidumo elektronų sąveika su elektromagnetiniu lauku gali būti aprašoma Drude teorija [7, 12]. Ši teorija aprašo medžiagos dielektrinę konstantą ir sieja ją su medžiagos laidumo elektronais:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{(\omega^2 + \gamma^2)\omega} \quad (1a)$$

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (1b)$$

čia (1a) formulėje  $\epsilon_b$  yra poliarizacijos atsakas iš šerdies elektronų (angl. *core electrons*),  $\omega_p$  – plazmos dažnis, o  $\gamma$  yra Drude relaksacijos greitis (angl. *relaxation rate*). Plazmos dažnis pateiktas (1b) formulėje, kur  $n$  yra elektronų tankis,  $m^*$  – laidumo elektronų efektyvioji masė.  $\epsilon_0$  – priklauso

nuo bangos ilgio, tačiau kai kuriuose spektriniuose diapazonuose jis gali būti laikomas ir kaip konstanta [17]. Be to  $\gamma$  gali priklausyti nuo plazmoninės dalelės dydžio.

Vadinamieji išoriniai elektriniai nuostoliai atsiranda, kai elektronas sugeria krintančio fotono energiją ir bando peršokti į aukštesnius energinius lygmenis. Metaluose elektronai gavę fotonų energiją iš žemesnio energinio lygmens pereina į aukštesnį. Šis procesas sukelia nemažus optinių dažnių nuostolius. Panašiai vyksta puslaidininkiuose ir dielektrikuose, kur valentiniai elektronai sugėrę fotono energiją pereina į laidumo juostą, o tai lemia taip pat didelius nuostolius. Nuostoliai pasireiškia didėjant menamosios dalies  $\epsilon''$  vertei ir aprašomi Lorencio svyravimo modeliu. Dviejų lygių sugerties procesas gali būti pavaizduotas supaprastinta (2) Lorencio modelio lygtimi [18]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \frac{\omega_{p,12}^2}{(\omega_{12}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_{12})} \quad (2)$$

čia  $\omega_{12}$  yra energijos skirtumas tarp 2 ir 1 lygmenų,  $\gamma_{12}$  – rezonanso slopimo koeficientas,  $\omega_{p,12}$  yra rezonanso stiprumas,  $\omega_{p,12}^2$  – rezonanso stiprumas proporcingas osciliatorių tankiui vienetiniame tūryje. Jeigu egzistuoja daugiau tokių sąveikaujančių energetinių lygmenų, juos reikia tiesiog sudėti. Taigi iš to, kas išdėstyta, galima sudaryti Drude-Lorencio modelį, kuris yra populiarus ir naudojamas apibūdinti metalų dielektrinę funkciją [18]. Kadangi metalai pasižymi dideliu plazmos dažniu ir geru elektriniu laidumu, jie yra laikomi tradicinėmis plazmoninėmis medžiagomis.

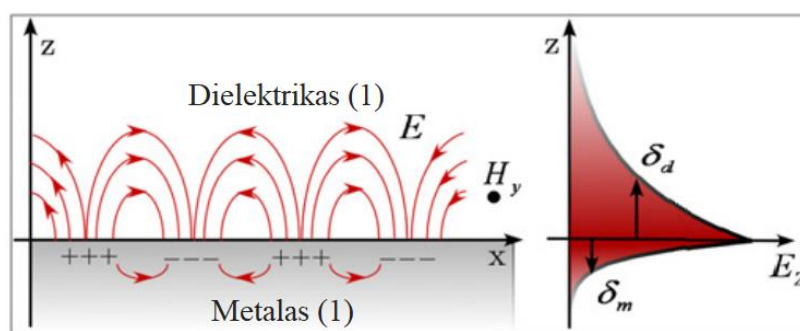
Sidabras yra laikomas kone geriausia medžiaga naudoti plazmonikai, nes jo optiniai nuostoliai VIS ir NIR spektro dalyse yra mažiausi. Vis dėlto šis metalas laikui bėgant gali oksiduotis, o dėl atsiradusio paviršiaus šiurkštumo atsiranda papildomi ir nereikalingi nuostoliai. Auksas taip pat yra tinkamas, naudoti plazmonikai. Jis yra lygiai toks pat populiarus kaip sidabras, nes plazmonų rezonanso spektras vėlgi yra VIS ir NIR spektro dalyse, be to, auksas pasižymi dideliu cheminiu stabilumu ir nesioksiduoja kaip daugelis kitų metalų. Kadangi sidabras ir auksas yra nepigūs metalai, tai varis ir aliuminis gali tapti jų alternatyvomis. Deja, šie du metalai įprastomis sąlygomis yra chemiškai nestabilūs, todėl jų praktinis panaudojimas vis dar yra ribotas. Šarminiai metalai taip pat pasižymi plazmoninėmis savybėmis, tačiau jie yra ypač aktyvūs ore ir vandenyje, todėl turi būti laikomi vakuume arba inertinėse dujose. Todėl šarminių metalų panaudojimas plazmonikoje yra labai retas atvejis. Paladis ir platina, kurie plačiai naudojami atliekant katalizę ir stipriai sugeria regimąją šviesą, tačiau kol kas jų panaudojimas plazmonikoje nėra platus. Metalų lydiniai gali tapti alternatyva gryniems metalams. Šie lydiniai suteikia galimybę kontroliuoti plazmonų rezonanso vertes (sugerties smailių padėtį), keičiant atitinkamų metalų kiekį tame lydinyje. Pavyzdžiui, aukso ir sidabro lydinyje keičiant atitinkamo metalo molinę dalį galima koreguoti plazmonų rezonanso vertę tiek į ilgesnių tiek į trumpesnių bangos ilgių pusę. Kitas labai svarbus plazmoninių parametrų valdymo aspektas yra metalų nanodalelių dydžio ir formos manipuliavimas. Dalelių dydis ir forma turi didelės įtakos plazmonų rezonanso vertei. Nanodalelių struktūros valdymas, tinkamas jos parinkimas lemia geresnį ir stipresnį elektromagnetinio lauko stiprinimą. Taikant praktiškai (fluorescencija, Ramano sklaida, signalų aptikimas) toks lauko stiprinimas yra labai reikalingas [32, 33].

Verta paminėti, kad be taip plačiai plazmonikoje naudojamų metalų puslaidininkiai pastaraisiais metais taip pat sulaukia vis daugiau dėmesio. Smarkiai legiruotos puslaidininkinės medžiagos, kai krūvininkų tankis medžiagoje yra labai didelis, pasižymi metalų savybėmis, o tai leidžia panaudoti jas plazmonikoje. Pavyzdžiui, renio trioksidas ( $\text{ReO}_3$ ), teluridų ar nitridų medžiagos pasižymi plazmoninėmis savybėmis VIS ir NIR spektro dalyje. Puslaidininkių plazmoninės savybės, panašiai

kaip ir metalų, gali būti lengvai moduluojamos keičiant medžiagos dydį, formą, bet tuo pačiu keičiant priemaišų koncentraciją ar jų pasiskirstymą medžiagoje. Lyginant puslaidininkių ir metalų plazmonines savybes pastebimi tam tikri skirtumai. Smarkiai legiruotų puslaidininkių vienas iš pranašumų tas, kad jie pasižymi santykinai mažesniais nuostoliais. Tarkime, cinko oksidas ar indžio oksidas lengvai legiruojami net iki  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  eilės, o jų nuostoliai artimo infraraudonojo spektro riboje yra net keturis kartus mažesni nei sidabro. Didinant puslaidininkių legiravimo koncentraciją, plazmonų rezonanso dažnis slenka aukštesnės energijos link. Be to, daugelis puslaidininkių turi specifinį anizotropinį kristališkumą, todėl skirtingose kristalo ašyse generuojamas plazmonas turės kitokias optines savybes [33, 34].

#### 1.4 Paviršiaus plazmonai poliaritonai

Metalo-dielektriko riba laikoma bangolaidžiu, kuriuo sklinda optinės bangos. Tokia paviršinė banga yra žinoma kaip paviršiaus plazmonas poliaritonas (angl. *surface plasmon polaritons* (SPP)), dažnai dar trumpinama tiesiog paviršiaus plazmonais (angl. *surface plasmons* (SP)). SPP vaizduoja elektromagnetinio lauko sužadimą dėl kolektyvaus elektronų svyravimo, tokiu būdu sudarydami dvimates surištas bangas, sklindančias metalo-dielektriko riboje ir eksponentiškai nykstančias į gretimas terpes. Jeigu sužadintų ir kolektyviai svyruojančių laisvųjų elektronų impulsas sutampa su krantinčios bangos energija ir impulsu, tuomet turėsime paviršiaus plazmonų rezonansą (angl. *surface plasmon resonance* (SPR)). Taigi daroma tokia išvada, kad SPR atitinka krūvio tankio svyravimus, atsiradusius dėl fotonų, o SPP apibūdina tiesiog fotonų ir laisvųjų elektronų sąveiką dviejų terpių sąlytyje [15]. 1 paveikslas vaizduoja SPR susidarymą ir SPP sklidimą išilgai ant dviejų pusiau begalinių plokštumų sąlyčio, kuri taip pat eksponentiškai nyksta kaimyninėse terpėse. Dielektriko srityje plazmonų svyravimo aukštis  $z > 0$ , o dielektrinė konstanta  $\epsilon_d$ . Metalų srityje plazmonų svyravimas yra  $z < 0$ , kurio dielektrinė konstanta  $\epsilon_m$ . Svarbi sąlyga, kodėl sklinda bangos metalo-dielektriko riboje ir SPP gali egzistuoti, yra ta, kad vyksta skersinių magnetinių (angl. *transverse magnetic* (TM)) bangų poliarizacija [12].



**1 pav.** Paviršiaus plazmonų rezonansas ant metalo-dielektriko sąsajos. Kairėje pusėje pavaizduotas krūvio tankio pasiskirstymas, t. y. paviršiaus plazmonai poliaritonai. Dešinėje pusėje vaizduojamas erdvinis elektrinio lauko kitimas [15]

Svarbiausi parametrai, kurie aprašo SPP sklidimą metalo-dielektriko riboje, yra banginis skaičius  $k_x$ , nykimo ilgis  $\sigma_{SPP}$ , lauko prasiskverbimo gylis į metalą  $\delta_m$  bei lauko ilgis dielektrinėje terpėje  $\delta_d$ . Šie visi dydžiai yra išreiškiami taip [33]:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3a)$$

$$\sigma_{SPP} = \frac{1}{2k_x''} = \lambda_0 \frac{(\varepsilon_m')^2}{2\pi\varepsilon_m''} \left( \frac{\varepsilon_m' + \varepsilon_d}{\varepsilon_m' \varepsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3b)$$

$$\delta_m = \frac{1}{k_0} \left| \frac{\varepsilon_m' + \varepsilon_d}{\varepsilon_d^2} \right|^{\frac{1}{2}}, \delta_d = \frac{1}{k_0} \left| \frac{\varepsilon_m' + \varepsilon_d}{(\varepsilon_m')^2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3c)$$

čia  $\omega$  yra krantinčios šviesos kampinis dažnis,  $c$  – šviesos greitis. SPP normalės banginio vektoriaus komponentas  $i$  – ojoje terpėje ( $i = 1, 2$ ) išreiškiamas [16]:

$$k_{zi} = \left[ \varepsilon_d \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\varepsilon_d^2}{\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Taigi šis banginis vektorius turi būti tik menamas ir teigiamas. Tokiu atveju galima paaiškinti, kodėl SPP elektromagnetinis laukas eksponentiškai mažėja medžiagoje, kai atstumas didėja, taip kaip pavaizduota 1 pav.. Eksponentinis elektromagnetinio lauko mažėjimas  $z$  kryptimi pateiktas (5) lygtyje:

$$E_z \sim e^{-kz} \quad (5)$$

Kad taip būtų,  $\varepsilon_d + \varepsilon_m$  vertė turi būti neigiama. Kadangi dielektrinės medžiagos dielektrinė konstanta yra teigiama, tai reiškia, kad metalo dielektrinė konstanta turi būti neigiama ir daug didesnė už  $\varepsilon_d$ .

Metalo dielektrinė konstanta yra kompleksinis dydis, išreiškiamas  $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_m' + i\varepsilon_m''$ , todėl banginis skaičius  $k_x$  taip pat tampa kompleksiniu  $k_x = k_x' + ik_x''$ , todėl iš (3a) formulės galima išreikšti [16]:

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m'}{\varepsilon_d + \varepsilon_m'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6a)$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m'}{\varepsilon_d + \varepsilon_m'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon_d}{2\varepsilon_m'(\varepsilon_d + \varepsilon_m')} \varepsilon_m'' \quad (6b)$$

Menamoji  $k_x$  dalis yra teigiama, net jeigu  $\varepsilon_m'$  yra neigiamas, nes  $|\varepsilon_m'| > \varepsilon_d$ . Su banginiu skaičiumi taip pat galima apibūdinti SPP energijos sklidimo ilgį sąsajos riboje:

$$\Delta = (2k_x'')^{-1} \quad (7)$$

Šiuo atveju  $k_{zi}$  vėlgi turi būti kompleksinis dydis, o jos menamoji dalis teigiama, tik tokiu atveju galės egzistuoti SPP paviršinės bangos [7].

Remiantis (3) formulėmis galima lengvai įvertinti ir palyginti skirtingų plazmoninių medžiagų, skirtingų struktūrų SPP savybes. Pastebėta, kad VIS ir NIR spektre, daugeliui metalų, tame tarpe aukso ir sidabro, SPP lauko nykimo ilgis  $\sigma_{SPP}$  yra vos keletu mikrometrų arba geriausiai atveju iki kelių dešimčių mikrometrų. Toks apribojimas parodo sistemos sudėtingumą, konstruojant didesnio mastelio optinius prietaisus [33].

### 1.5 Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas

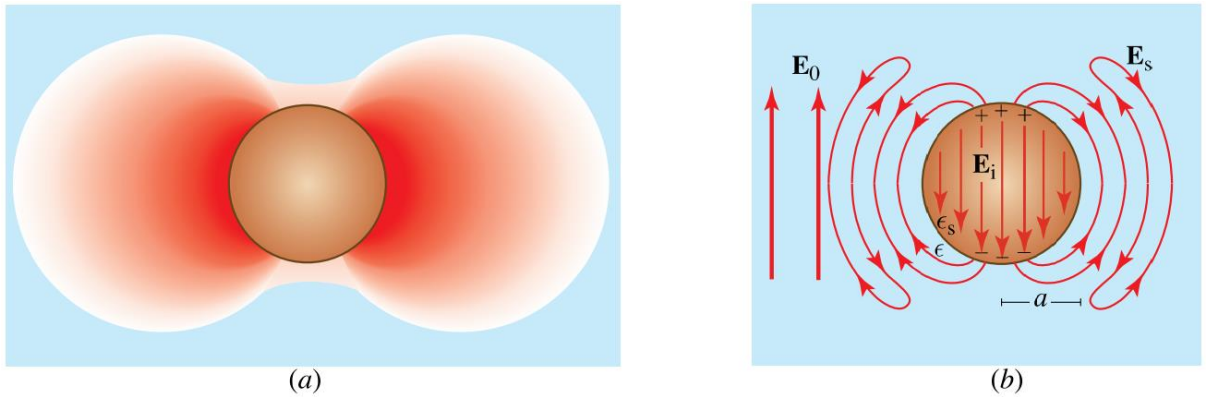
Metalinės struktūros, kurių dydis yra daug mažesnės už bangos ilgį, pasižymi plazmonų svyravimu struktūros viduje ir išorėje. Tokios metalinės struktūros gali būti nanosferos, nanodiskai ar kitos formos nanodalelės. Šie svyravimai yra žinomi kaip lokalizuoti paviršiaus plazmonai poliaritonai



(angl. *localized surface plasmon polaritons* (LSPP)). Kada sužadavimo dažnis sutampa su struktūros rezonanso dažniu, gausime lokalizuotą paviršiaus plazmonų rezonansą (angl. *localized surface plasmon resonance* (LSPR)). Praeitame skyriuje minėta, kad SPP yra sklindančios elektromagnetinės bangos, susijusios su laidininko elektronų plazma, metalo ir dielektriko sąlyčiu. Tačiau LSPP atveju elektromagnetinės bangos nesklinda, o tiesiog svyruoja nanostruktūros paviršiaus riboje. Dar vienas LSPR pranašumas tas, kad plazmonų rezonansas gali būti sužadintas tiesioginiu šviesos apšvietimu, tuo tarpu SPP reikalingos tam tikros sąlygos, kad tai būtų įgyvendinta. Aukso ir sidabro nanodalelių plazmonų rezonanso dažnis patenka į regimojo spektro dalį. Todėl šviesai sąveikaujant su šių metalų nanodalelėmis, bus sužadintas jų LSPR ir to pasekoje stebėsime ryškias dalelių spalvas tiek pralaidume, tiek atspindyje, kadangi dėl rezonanso sustiprinama šviesos sugertis ir sklaida [6].

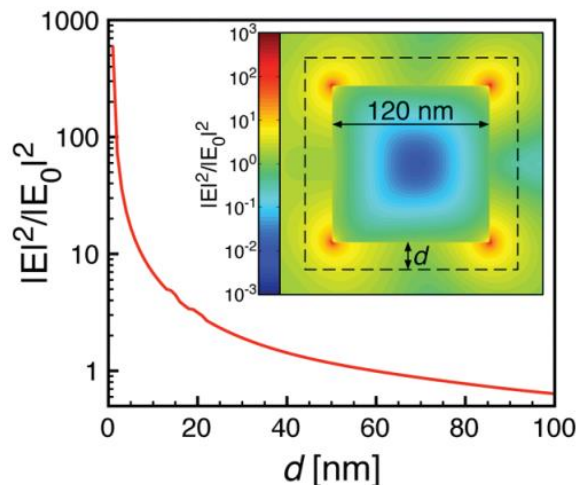
Metallų nanodalelių LSPR reiškiniai buvo pritaikomi ilgus metus. Jau Romos laikais metallų nanodalelės buvo panaudojamos ir to žinomiausias pavyzdys yra Lycurgus taurė. Šios taurės stiklė yra aukso ir sidabro nanodalelių, taigi apšvietus ją šviesa bus selektyviai sugerama ir išsklaidoma raudonais ir žalsvais atspalviais. LSPR savybes pirmasis moksliskai pradėjo tirti Michael'is Faraday 1857 metais. 1908 metais Gustav'as Mie sugebėjo paaiškinti neįprastus optinius reiškinius, pastebėtus M. Faraday ir Romos laikų stiklių, bei skaitiškai pateikti sprendinius spinduliuotės sugerties ir sklaidos reiškiniams paaiškinti, kurie yra sukelti sferinių nanodalelių [12]. Šiais laikais plazmonikos mokslas detaliam tiri šiuos metallų nanodalelių reiškinius. Metallinių nanostruktūrų manipuliavimas leidžia moduluoti ir kontroliuoti šviesą, o tai atveria potencialias galimybes naujiems ir tikslesniems įrenginiams vystyti. LSPR gali būti pritaikomas biologinėse sistemose matuoti atstumą tarp nanodalelių, taip pat atskirų molekulių aptikimui, naudojant paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos spektroskopiją (angl. *surface – enhanced Raman scattering spectroscopy* (SERS)) ir kt. [19, 20]. Metallų nanodalelių LSPR spektras, kaip ir sklaida bei sugertis, stipriai priklauso nuo dalelių morfologijos, jų dydžio, sudėties, dielektrinės aplinkos [21]. Be to LSPR yra ganėtinai jautrus, kai šalia yra kitų metallo nanodalelių, kurios laikomos kaip papildomas trikdys. Kai tarkime dvi dalelės yra kelių nanometrų atstumu viena nuo kitos, šviesos sužadinti dalelių dipolių impulsai susijungia vienas su kitu, lemiančiu drastiškus sugerties ir sklaidos skerspjūvių pokyčius. Toks plazmonų jungimasis tarp dalelių leidžia kontroliuoti sistemos optines savybes. Plazmonų sujungimas teoriškai yra traktuojamas kaip optinis molekulių hibridizavimas arba pačių sąveikaujančių dalelių hibridizavimas sutampančia arba nesutampančia faze [22, 23].

Sąveika tarp dalelės, kurios dydis  $d$ , su elektromagnetiniu lauku gali būti analizuojama naudojant kvazistatinę aproksimaciją, jeigu  $d \ll \lambda$  t. y. dalelė turi būti daug mažesnė nei šviesos bangos ilgis. Daugeliu atvejų dalelės matmenys turi būti mažesni nei 100 nm. Atitinkant šias sąlygas susidarys LSPR, kuris vaizduojamas 2 paveiksle.



**2 pav.** Lokalizavimo paviršiaus plazmonų rezonanso susidarymas nanodalelės išorėje (a) ir sužadintų plazmonų linijų pasiskirstymas nanodalelės viduje ir išorėje (b) [6]

Metalo nanodalelės laidumo juostos elektronai pradės kolektyviai svyruoti tam tikru dažniu po sąveikos su elektromagnetiniu lauku. Šio proceso metu laisvųjų elektronų debesis poliarizuojasi, jis susikaupia ir sukuria neigiamo krūvio centrą, tuo tarpu teigiamas branduolio krūvis lieka kitame dalelės krašte, o toks krūvių pasiskirstymas lemia elektrinio dipolio sukūrimą (žr. 2 pav. (b)). Lenktas nanodalelių paviršius veikia laisvuosius elektronus grįžtamąja jėga (angl. *restoring force*), o tai lemia rezonanso atsiradimą ir artimojo lauko stiprinimą [24]. Įdomu tai, kad elektromagnetinio lauko stiprinimas ant nanodalelės paviršiaus yra keliomis eilėmis didesnis nei ateinančio fotono energija, būtent ir skirta sužadinti metalines nanostruktūras. Suformuotas laukas yra erdviškai nehomogeniškas, jo didžiausias intensyvumas egzistuoja ties nanodalelės paviršiumi ir eksponentiškai mažėja jau nutolus nuo dalelės paviršiaus 20 – 30 nm atstumu. To pavyzdys yra pateiktas 3 paveiksle, kur sidabro kubas su 120 nm briauna yra modeliuojamas pasitelkiant ribinio skirtumo laiko srities metodą (angl. *finite – difference time – domain method* (FDTD)). Šioje simuliacijoje metalo nanodalelė yra sužadinama, o jos elektromagnetinio lauko stiprinimas yra netgi tris kartus didesnis nei plazmoninio sužadavimo vertė [25].



**3 pav.** Vidutinis elektrinio lauko stiprinimas aplink sidabro nanokubą vandenyje, kurio briaunos ilgis 120 nm, kaip atstumo  $d$  nuo kubo funkcija. Apskaičiuotas naudojant FDTD simuliaciją [25]

Krūvių pasiskirstymas metalo nanodalelės viduje ir dipolio susiformavimas gali būti apibūdinamas jos poliarizuotumu  $\alpha$  [26]:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (8)$$

čia  $a$  – nanosferos spindulys,  $\varepsilon$  – metalo nanodalelės kompleksinė dielektrinė konstanta,  $\varepsilon_m$  – homogeninės aplinkos, kurioje yra nanodalelė, dielektrinė konstanta. Iš (8) formulės akivaizdu, kad poliarizuotumas ir dalelės rezonansas bus didžiausias, kai  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$  bus mažiausia. (9) formulė yra Fröhlich'o sąlyga, kuri būtent apibendrina ir parodo didžiausią metalo nanodalelės poliarizuotumą ir dipolio paviršiaus plazmoną. Čia realioji metalo dielektrinės konstantos dalis turi būti artima arba lygi dielektrinės aplinkos priešingo ženklo dielektrinei konstantai [12].

$$Re[\varepsilon(\omega)] \approx -2\varepsilon_m \quad (9)$$

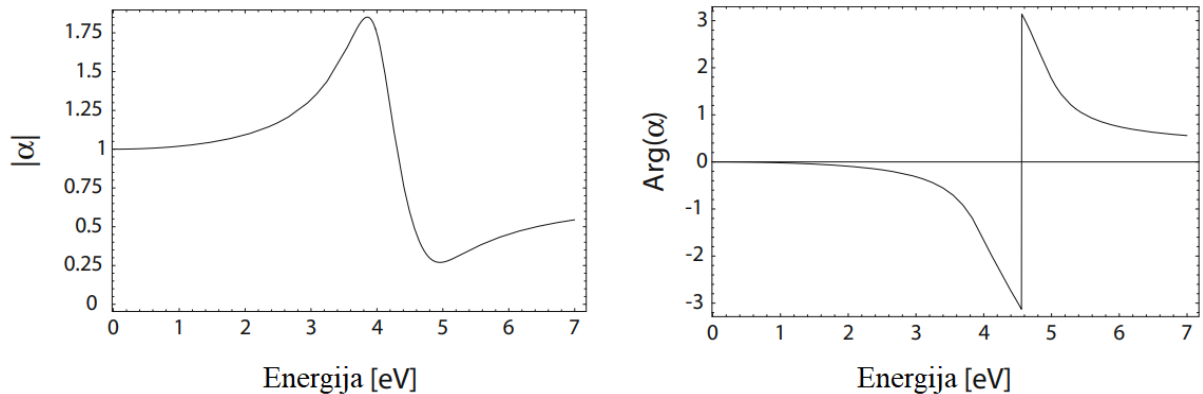
Be viso šito dar galima užrašyti ir elektrinio lauko pasiskirstymą sferinės dalelės viduje  $E_{in}$  ir dalelės išorėje  $E_{out}$  [28]:

$$E_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 \quad (10a)$$

$$E_{out} = E_0 + \frac{3n(n \cdot p) - p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \left(\frac{1}{r}\right)^3 \quad (10b)$$

čia  $p$  yra dipolio impulsas. Taigi poliarizacija  $\alpha$  lemia elektrinio lauko ir rezonanso stiprinimą nanodalelės viduje ir išorėje, o tai yra ypač naudinga savybė pritaikant nanodaleles įvairiuose optiniuose prietaisuose.

4 paveiksle vaizduojama sidabro poliarizuotumo absoliuti vertė ir fazė, kai dielektrinė konstanta priklauso nuo dažnio  $\varepsilon(\omega)$  (pateikta energijos vienetais) [27].



**4 pav.** Sidabro nanodalelės, kurios matmenys daug mažesni už bangos ilgį, poliarizuotumo  $\alpha$  absoliučios vertės ir fazės priklausomybė nuo elektromagnetinio lauko dažnio (pateikta eV vienetais) [12]

Žvelgiant iš optikos pusės metalo nanodalelės poliarizacija, sukelta rezonanso, tuo pačiu lemia šviesos sugerties ir sklaidos stiprinimą. Taigi, kai išpildoma Fröhlich'o sąlyga ((9) formulė), ekstinkcija taip pat yra rezonansiškai stiprinama, nes ji yra sklaidos ir sugerties suma ((11d) formulė). Sferinei metalo nanodalelei, kurios tūris  $V$ , o dielektrinė funkcija  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , atitinkant kvazistatinius limitus, galima formulėmis išreikšti ekstinkcijos, sklaidos ir sugerties skerspjūvio dydžius, atitinkamai [28]:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (11a)$$

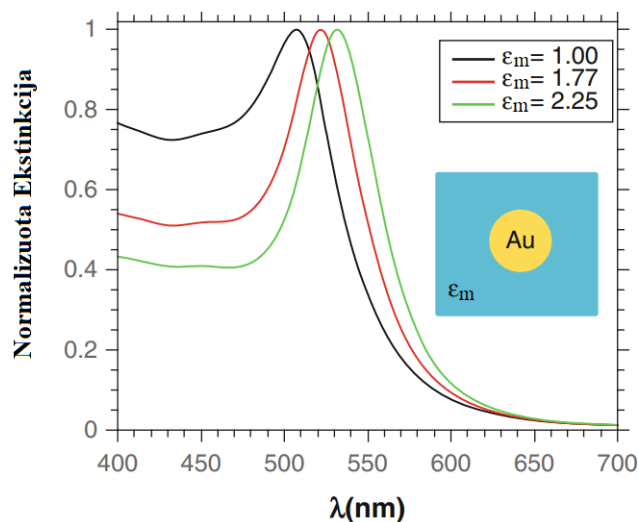
$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (11b)$$

$$C_{abs} = k\text{Im}(\alpha) = 4\pi k a^3 \text{Im} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (11c)$$

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (11d)$$

čia  $k = 2\pi / \lambda$ ,  $\varepsilon_m$  – aplinkos dielektrinė konstanta,  $a$  – nanodalelės matmenys.

LSPR dažnis stipriai priklauso nuo skirtingų parametrų, kaip kad dalelės dydis, forma, aplinkos terpė, kurioje yra nanodalelė ar kita, o visa tai lemia dažnio kitimą į ilgesnių ar trumpesnių bangos ilgių pusę. 5 paveiksle vaizduojamas sferinės aukso nanodalelės normalizuotas ekstinkcijos spektras. Metalo nanodalelė yra patalpinta skirtingose terpėse, t. y. ore, kurios dielektrinė funkcija  $\varepsilon_m = 1,00$ , vandenyje  $\varepsilon_m = 1,77$  ir silicio dioksido  $\varepsilon_m = 2,25$ . Kadangi keičiasi aplinkos terpė tuo pačiu keičiasi ir lūžio rodiklis. Tai gali būti paaiškinta aplinkos dielektrinės konstantos priklausomybe nuo lūžio rodiklio išraiška  $\varepsilon_m = n^2$ . Todėl bet koks supančios aplinkos pasikeitimas, kuris lemia lūžio rodiklio pokytį, turės įtakos metalo nanodalelės LSPR dažnio kitimui ir poslinkiui. 5 paveikslo pavyzdyje matyti, kad kai terpės dielektrinės konstantos vertė didėja, LSPR padėtis labiau slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę [26].



5 pav. Sferinės aukso nanodalelės normalizuotas ekstinkcijos spektras, kai nanodalelė patalpinta skirtingose terpėse su skirtinga dielektrinės konstantos verte [26]

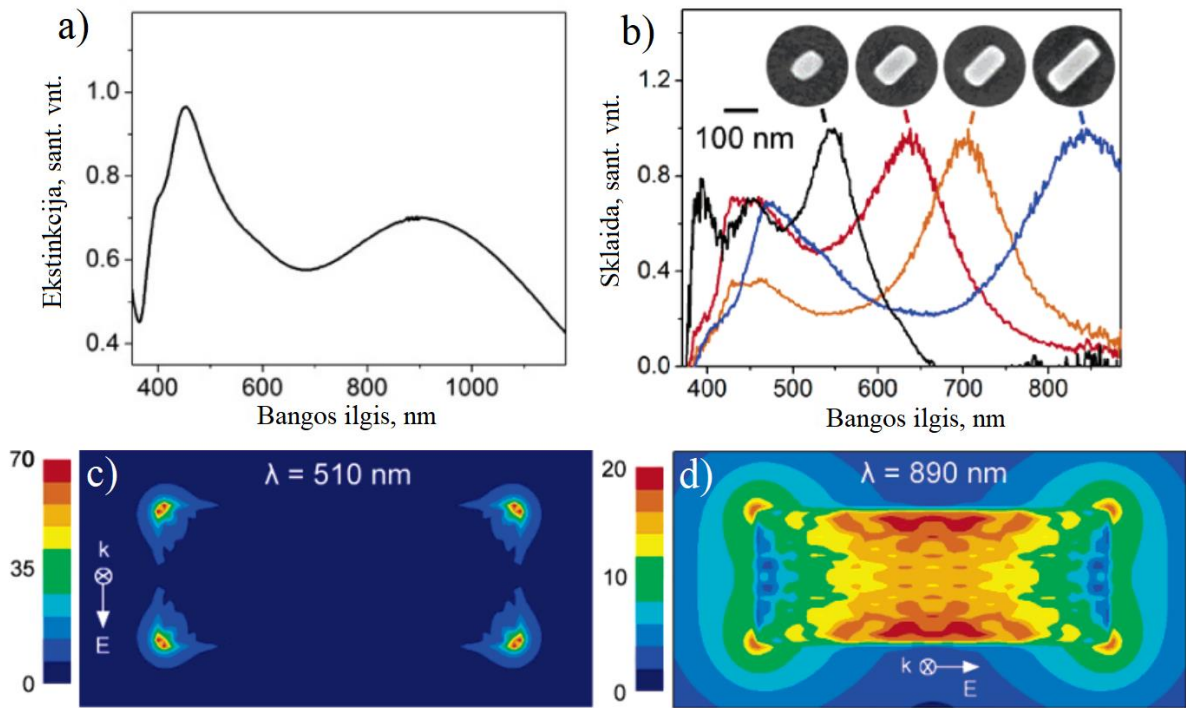
Kaip LSPR padėtis, taip ir LSPR smailės plotis priklauso nuo dalelės dydžio, formos ir aplinkos sąlygų. LSPR plotis matuojamas rezonanso smailės spektriniame juostos pusplotyje (angl. *full width at half maximum* (FWHM)). FWHM siaurėjimą ar plėtėjimą gali lemti elektronų-paviršiaus sklaida bei spinduliavimo slopinimas. Paprastai elektronų-paviršiaus sklaida pritaikoma mažų matmenų nanodalelėms, o spinduliavimo slopinimas dominuoja didesnių matmenų dalelėms. Siekiant praplėsti ir turėti daugiau galimybių kontroliuojant metalų nanodalelių optines savybes, didelę įtaką tam turi nanodalelių dydis ir forma. Keičiant dalelių struktūros simetriškumą, galima išgauti ne vieną LSPR smailę. Pavyzdžiui nanostrypai pasižymi išilginiu ir skersiniu LSPR svyravimu dalelės struktūros atitinkamai ilgojoje ir trumpojoje ašyse. Mažinant formos simetriškumą, galima keisti susidarancio elektrinio lauko ant nanodalelės padėtį, taip vadinamus „karštuosius taškus“ (angl. „hot spots“). Nesferinėms dalelėms, keičiant krintančios šviesos poliarizaciją, galima taip pat keisti „karštuosius taškus“, jų padėtį ant nanodalelės. Kitaip tariant nanodalelė turės vieną pagrindinį dipolinį rezonansą ir bent jau antrą silpnesnį kvadrupolinį rezonansą. LSPR padėčių kontrolė ant nanodalelės yra ypač tinkami naudoti aptinkant molekules, populiariausias to pavyzdys yra SERS metodas. Kita LSPR

padėties kitimo priežastis gali būti siejama su didesniu krūvio kaupimu nanodalelių aštriuose kampuose ar briaunose. Didesnis krūvis mažina grįžtamąją jėgą, kuri veikia elektronų svyravimus. Pastebėta, kad nanodalelės su mažiau smailiais kampais, lemia rezonanso plėtėjimą [29].

B. J. Wiley' o ir kiti [30] stebėjo, kokiomis optinėmis savybėmis pasižymi sidabro nanostrypai. Tai pirmiausia remiantis ekstinkcijos spektru, tyrėjai pamatė, kad sidabro nanostrypai turi dvi rezonanso smailes, viena yra regimojo spektro dalyje ties 460 nm, o antra rezonanso smailė yra artimo infraraudonojo spektro dalyje ties 900 nm (žr. 6 pav. (a)). Plazmonų rezonansas regimojo spektro dalyje atsiranda dėl nanostrypų skersinės poliarizacijos (išilgai nanostrypo trumposios ašies), o plazmonų rezonansas artimo infraraudonojo spektro dalyje atsiranda dėl nanostrypų išilginės poliarizacijos (išilgai nanostrypo ilgosios ašies). Abi rezonanso linijos yra palyginti plačios dėl nanostrypų ilgio ir pločio įvairovės [30].

Kitas eksperimentas buvo skirtas patikrinti, kokią įtaką optinėms savybėms turi skirtingas nanodalelių dydis. Pasirinkta tirti keletą skirtingo dydžio sidabro nanostrypus. Kadangi nanodalelių plotis visais atvejais išlieka beveik toks pat, jų skersinė poliarizacija nekinta, tuo tarpu nanostrypų ilgis smarkiai didėja tai tuo pačiu jų išilginio rezonanso smailės padėtis slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę. Surinkti individualių sidabro nanostrypų normalizuoti sklaidos spektro rezultatai parodė, jog keičiant nanostrypo ilgį nuo 100 nm iki 200 nm, LSPR smailė slenka per 300 nm į ilgesnių bangos ilgių pusę (žr. 6 pav. (b)) [30].

Iš ekstinkcijos grafiko buvo aiškiai parodyta, kad nanostrypai gali sklaidyti šviesą VIS ir NIR spektro srityse atitinkamai, kai plazmonų rezonansas susidaro skersai arba išilgai nanodalelės ašies, tačiau neaišku, kaip vyksta elektronų svyravimas ir koks jų pasiskirstymas nanostrype, esant šiems rezonanso dažniams. Taigi tie patys tyrėjai pabandė šią problemą patikrinti. 6 paveikslo (c) ir (d) dalyse yra pateiktas sidabro nanostrypas, kuris yra apie 150 nm ilgio, 55 nm pločio ir 50 nm aukščio, sužadintas atitinkamai savo dviem plazmos rezonanso dažniais. Grafikai parodo santykinę lauko amplitudę  $\frac{|E|}{|E_0|}$ , kur  $|E|$  yra nanodalelės amplitudė ir  $|E_0|$  yra krintančio lauko amplitudė. Kai nanostrypas yra apšviečiamas 510 nm bangos ilgio šviesa, įvyksta nanostrypo poliarizacija, labiausiai pastebima dalelės kampuose ir galuose (6 pav. (c)). Šis elektrinio lauko pasiskirstymo paveikslas parodo, kad krūvis labiausiai kaupiasi dalelės kampuose, o maksimali santykinė lauko amplitudė yra lygi 70. Visai kitoks reiškinys įvyksta, kai dalelė yra apšviečiama 890 nm šviesa (6 pav. (d)). Šiuo atveju elektrinis laukas pasiskirsto išilgai nanostrypo ašies. Nors čia maksimali santykinio lauko amplitudė yra 20, tačiau kuo platesnis krūvio pasiskirstymas, tuo didesnis vidutinio lauko stiprinimas. Apskaičiavus 6336  $|E|$  dydžio taškų vidurkį 1 nm atstumu nuo nanostrypo paviršiaus buvo gauta, kad vidutinis plazmonų rezonanso stiprinimas yra 9,7, kai ties 890 nm vyksta elektrinio lauko poliarizacija išilgai nanostrypo ašies, ir 4,8, kai ties 510 nm vyksta elektrinio lauko poliarizacija skersai nanostrypo ašies [30].

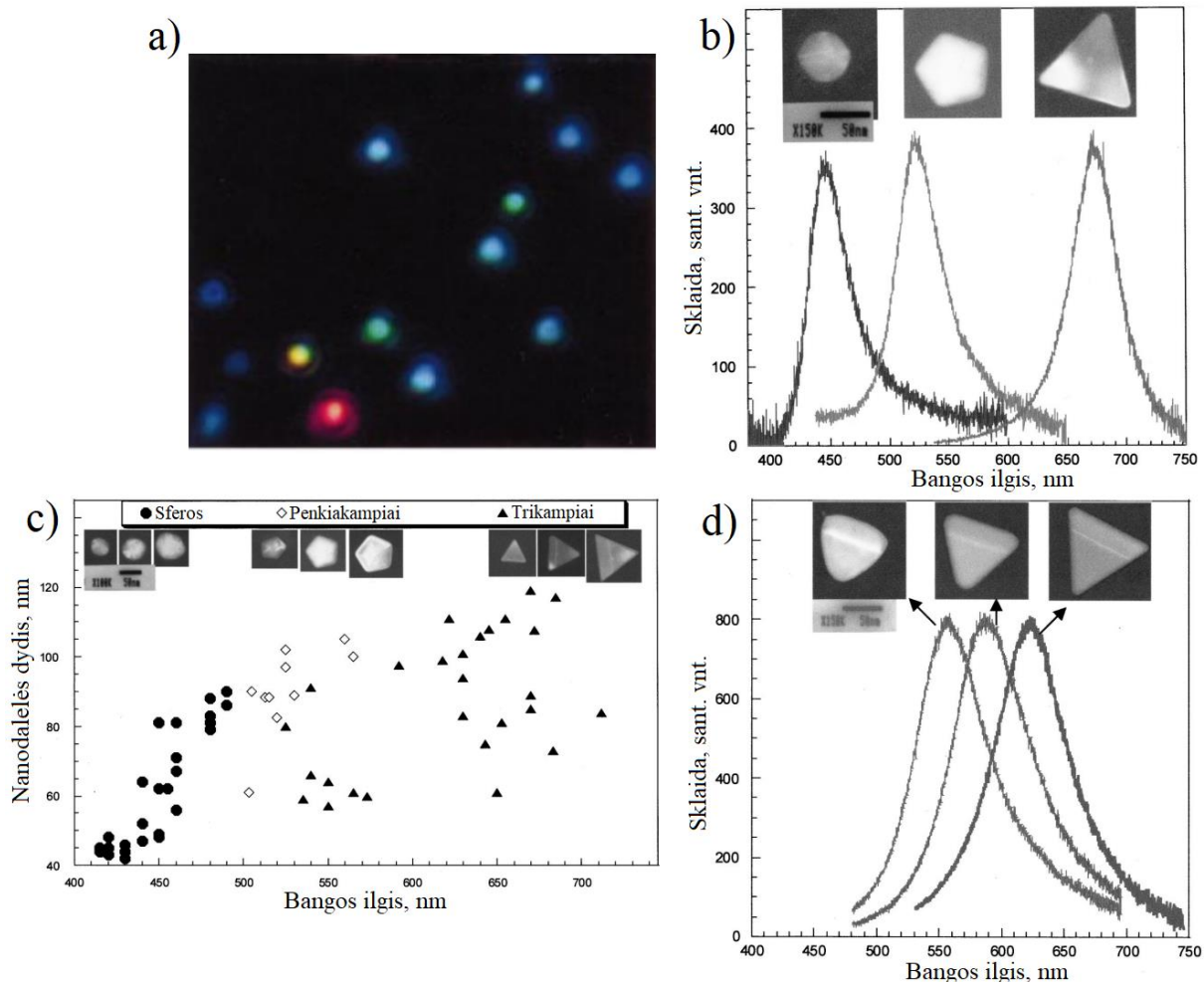


**6 pav.** Sidabro nanostrypų optinių savybių tyrimas: (a) nanostrypų ekstinkcijos spektras, (b) sidabro nanostrypų SEM mikrofotografijos ir jų atitinkami normalizuoti sklaidos spektrai, (c) ir (d) grafikai vaizduoja sidabro nanostrypo, kurio ilgis 150 nm, plotis 55 nm, aukštis 50 nm, santykinio elektrinio lauko stiprinimo amplitudę ir jo pasiskirstymą esant dviem rezonanso dažniams [30]

Sidabro nanodaleles ir jų formos įtaką plazmonų rezonansui tyrė J. J. Mock'as ir kiti [31]. Susintetintos skirtingos formos ir dydžio sidabro nanodalelės, kurių matmenys kinta nuo 40 nm iki 120 nm, tiriamos kiekviena atskirai, pasitelkus optinį mikroskopą, skirtą būtent naudoti atskiros dalelės spektroskopijai. Tam, kad sužadinti nanodaleles ir gauti jų plazmonų rezonanso spektrą, dalelės yra apšviečiamos naudojant tamsaus lauko apšvietimą (angl. *dark field illumination*). 7 paveikslo (a) dalyje matyti šios spektroskopijos rezultatas ir kiekvienos sidabro nanodalelės spalvotas atvaizdas. Vidutiniškas spalvų pasiskirstymo procentas yra toks: 85 % dalelių yra mėlynos spalvos, 5 % yra raudonos spalvos, 5 % - žalios spalvos, o likę 5 % dalelių turi plačią arba dvigubą smailę spektre, todėl konkreti spalva nebuvo identifikuota. Naudojantis peršviečiamąja elektronų mikroskopija (angl. *transmission electron microscopy (TEM)*), gauti aukštos raiškos nanodalelių atvaizdai. Iš šių rezultatų nustatyta, jog trikampės formos nanodalelės pasižymėjo raudona spalva, penkiakampės dalelės yra žalios spalvos, o sferinės nanodalelės yra mėlynos spalvos. 7 paveikslo (b) dalyje kaip tik ir yra pavaizduota raudonos, žalios ir mėlynos dalelių sklaidos spektriniai rezultatai bei atitinkami jų TEM mikrofotografijos vaizdai [31].

Siekiant nustatyti detalesnę ryšį tarp sidabro nanodalelių dydžio, formos ir spalvos, papildomai buvo paruoštas didesnis kiekis skirtingo dydžio nanodalelių. Tyrėjai pastebėjo, kad didinant nanodalelės dydį, atitinkamai keičiasi plazmonų rezonanso spektras, jis slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę. 7 paveikslo (c) dalyje matyti, kaip nanodalelių rezonanso spektras priklauso nuo nanodalelių dydžio ir formos. Papildomai įžvalgai ir supratimui apie nanodalelių formos įtaką optiniam spektrui buvo atlikti sidabro nanodalelių kontroliuojamo kaitinimo eksperimentai. Pastebėta, kad kaitinant trikampės formos nanodaleles, keičiasi dalelių morfologija ir rezonanso spektras. 7 paveikslo (d) dalyje vaizduojama tokio eksperimento rezultatai. Pradinės trikampės nanodalelės sklaidos spektro smailės

padėtis yra ties 625 nm. Pirmą kartą pakaitinus nanodalelę 30 minučių 200 °C temperatūroje pasikeitė dalelės forma, nanotrikampio kampai tapo mažiau aštrūs. Rezonanso spektre smailės padėtis pasislinko į trumpesnių bangos ilgių pusę ties 585 nm, o dalelės spalva tapo labiau oranžinė. Papildomas nanodalelės kaitinimas 20 minučių lėmė trikampės nanodalelės kampų dar didesnę apvalinimą. Dabar dalelės smailė vėl pasislinko spektre į 555 nm padėtį, o jos spalva tapo gelsvai žalia. Pasak tyrėjų tokia metalų nanodalelių plazmonų rezonanso spektro kontrolė gali būti panaudojama atskirų molekulių žymėjime, tinkami biologiniams tyrimams atlikti [31].



**7 pav.** Sidabro nanodalelių formos įtaka plazmonų rezonansui: (a) nanodalelės ir jų spalvos, stebimos naudojant tamsaus lauko spektroskopiją, (b) sklaidos priklausomybė nuo nanodalelių formos. Virš spektrų pateikti atitinkami TEM vaizdai, (c) plazmonų rezonanso smailių padėties priklausomybė nuo dalelių dydžio ir formos, (d) trikampių nanodalelių spektro kitimas, keičiant dalelių formą [31]

## 1.6 Nanomedžiagų sintezė

Nanodalelės išsiskiria savo unikaliomis savybėmis, kurios nėra būdingos tų pačių medžiagų tūriniam atitikmenims. Netgi fundamentinės savybės, tokios kaip elektrinės, optinės, magnetinės, mechaninės ar kitos, stipriai priklauso nuo nanodalelių dydžio ar formos. Sferinių nanodalelių paviršiaus ploto / tūrio santykis yra atvirkščiai proporcingas dalelės spinduliui, todėl bet koks esminis dalelės dydžio sumažėjimas lemia smarkų paviršiaus ploto padidėjimą. Šis padidėjęs paviršiaus ploto ir tūrio santykis turi didelės įtakos atsirasti ar pakisti nanodalelių specifinėms fizinėms savybėms.

Nanodalelių platus savybių spektras leidžia jas panaudoti įvairiose srityse, įvairiems tikslams, tame tarpe elektronikoje, jutikliuose, saulės elementuose, dažuose, medicinoje ir t. t. [35].

Nanomedžiagų sintezės būdų ir metodų yra tikrai ne vienas. Vieni populiariesnių yra pritaikant „iš apačios į viršų“ metodą (angl. *bottom – up*) skystyje (tame tarpe zolių – gelių ir cheminės redukcijos procesai) arba garų fazėje (tokie kaip fizikinis / cheminis nusodinimas iš garų fazės arba liepsnos sintezė). Kiekvienas iš šių metodų turi savų privalumų ir trūkumų. Skystyje atliekami nanodalelių sintezės būdai, pavyzdžiui cheminės redukcijos atveju, yra tinkami siekiant kontroliuoti nanodalelių dydį ar formą. Keičiant paviršiaus aktyvių medžiagų (angl. *surfactants*) ar kitų cheminių reagentų rūšį ar koncentraciją galima lengvai reguliuoti gaunamų medžiagų dydį ar jų formą. Tačiau šis metodas yra pakankamai brangus, be to reikalingas papildomas nanodalelių išgryninimas ir valymas nuo likutinių cheminių medžiagų. Garų fazės procesai išsiskiria tuo, kad jų metu gaunamos nanodalelės yra ypatingai aukšto grynumo. Minėtuose procesuose abiem atvejais nanodalelės paruošiamos pirmiausiai suformuojant jų branduolius ir tik po to jos auginamos [36].

Pastaraisiais metais lazerinė abliacija skystyje (angl. *laser ablation in liquid (LAL)*) atsiranda vis didesniame dėmesio centre. Ji išsivystė tiek, kad tapo tarsi nauja nanomokslo šaka, skirta nanomedžiagų sintezei. LAL išsiskiria savo ypatingomis savybėmis, dėl ko kartais nukonkuruoja kitus sintezės metodus. Lazerinės abliacijos metodo svarbiausias įrankis yra lazeris, kuris tarsi didelės energijos šaltinis naudojamas abliuoti kietų medžiagų paviršių. Šio proceso metu aukštos energijos lazerio spindulys yra sufokusuojamas į tašką ant taikinio paviršiaus, tam kad išgarintų šviesą sugėrusią medžiagą. Abliacijos sąvoka nurodo paviršiaus atomų pašalinimą nuo medžiagos ir įtraukia du skirtingus procesus: vieno fotono procesas, kai suardomas cheminis medžiagos atomų ryšys, bei daugiafotoninis sužadinimas, t. y. terminis medžiagos išgarinimas. Lazerinės abliacijos metu gaunamos nanodalelės yra ypatingai aukšto grynumo, nes tas grynumas priklauso tik nuo taikinio kokybės ir aplinkos sąlygų (dujų arba skysčio). Proceso metu nėra naudojami jokie cheminiai reagentai, kurie galėtų užteršti reakcijos metu gaunamas nanodaleles. Vis dėlto lazerinės abliacijos metu sunku kontroliuoti nanodalelių dydį, jų formą, aglomeraciją ar kristalinę struktūrą, kadangi dalelės formuojamos atsitiktiniu (Brownian‘o) molekulių judėjimu. Tačiau šitai problemai išspręsti yra atrasta ne viena LAL technika, kuri padeda valdyti formuojamų nanodalelių morfologiją [37].

### **1.7 Nanodalelių formavimas lazerine abliacija skystyje**

Nors LAL yra lengvai atliekama technika, tačiau fizikiniai ir cheminiai reiškiniai, vykstantys jos metu, yra ganėtinai komplikuoti. Šie reiškiniai atsiranda dėl lazerio ir medžiagos sąveikos, elektronų sužadinimo, gardelės kaitinimo ar jos irimo, plazmos ir kavitacinių burbulų formavimo skirtingais laiko momentais. Sufokusuotas ir intensyvus lazerio spindulys formuoja plazmą ant taikinio paviršiaus. Plazma sukuria ekstremaliai aukštos temperatūros ir slėgio sąlygas, kurių užtenka, kad taikinio medžiaga būtų suardyta, kaip ir aplinkos terpės skysčio molekulės būtų išskaidytos. Jau plazmos fazėje prasideda sudėtingos cheminės reakcijos, dėl kurių formuojasi dalelių branduoliai. Skysčio molekulių skilimą dažnai lydi kavitacinio burbulo susidarymas, kurio viduje yra didelis kiekis susintetintų dalelių. Kavitacinis burbulas yra dujinės fazės, užpildytas  $H_2$  ir  $O_2$  dujomis tuo atveju, jei LAL vyksta vandenyje. Skysčio molekulių skilimo greitis priklauso nuo abliuojamos medžiagos. Dujų burbuliukai tarsi ekranuoja lazerio spindulį, dėl ko abliacija tampa neveiksminga. Tai taip pat koreliuoja su išgaunamų dalelių koncentracija. Kai kavitacinis burbulas sprogs, jame esančios dalelės pasklinda po skystį, prasideda dalelių spontaninis augimas ir formavimas. Eilė tokių



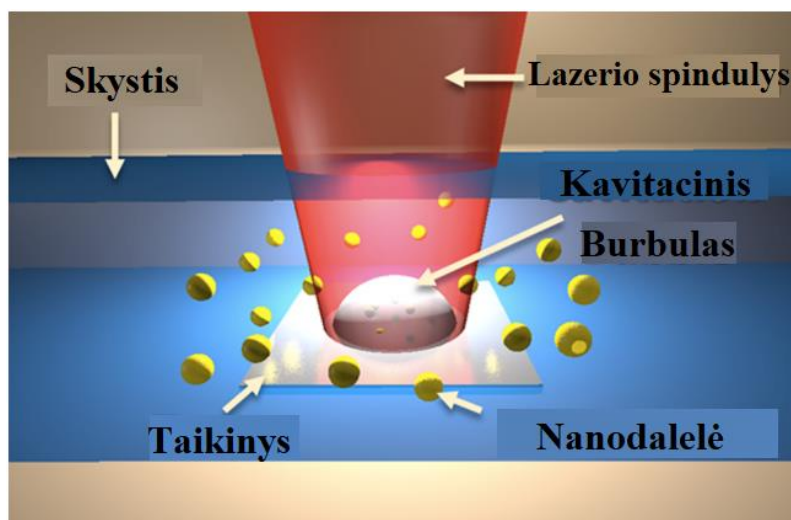
reiškinių, atsirandančių LAL proceso metu, padaro šį metodą kartais sunkiai suvaldomu, o gaunamas nanodaleles sunku įvertinti [39].

Lazeriu susintetintos nanomedžiagos pasižymi švairiu ir neužterštu paviršiumi. Siekiant kontroliuoti nanomedžiagų augimą ir jų formavimą, į skystį, kuriame yra šviežiai gaunamos nanomedžiagos, pridedama funkcinės grupės, anijonų ar kitų rūšių priemaišų. Remiantis eksperimentiniais duomenimis, pasiūlyti šeši nanomedžiagų augimo mechanizmai: LaMer'o tipo augimo kreivė, koalescencija, Ostwald'o koaguliacija, dalelių prijungimas, adsorbento sukeltas augimas, aktyvių reakcijų sukeltas augimas. LAL susintetintos nanomedžiagos turi išskirtines augimo kreives, kurios skiriasi nuo tradicinių cheminės sintezės LaMer'o kreivių, kurių metu užuomazgos pradeda augti ir formuoti nanodaleles, kai užuomazgų koncentracija pasiekia kritinę vertę. Augimas sustoja, kai užuomazgų koncentracija yra nepakankama tolimesniam dalelių augimui. Tuo tarpu LAL atveju, kiekvienas lazerio spindulys abliacijos metu generuoja užuomazgas, t. y. iš taikinio paviršiaus išmušami medžiagos atomai ir klasteriai, todėl teoriškai nanodalelės gali augti nuolatos, neatsižvelgiant į spindulio sunaudojimą ir išsklaidymą koloide. Realiomis sąlygomis, kai didėja jau suformuotų nanodalelių kiekis ir naujai formuojamų užuomazgų skaičius, didėja koloido koncentracija, o tai turi įtakos lazerio spindulio sugėrimui ir sklaidai koloide, kur smarkiai sunaudojama energija. Kada lazerio įtėkis sumažėja žemiau abliacijos slenksčio, LAL sustoja, nors spindulys vis dar šviečia į koloidą. Tai paaiškina, kodėl LAL produktyvumas mažėja ilgėjant proceso trukmei [37, 39].

Mažų dalelių koalescencija į didesnes ir Ostwald'o koaguliacija, apibūdinanti didelių dalelių augimo procesą, kai mažesnės dalelės susilieja į didesnes, yra plačiai paplitę LAL susintetintų nanomedžiagų augimo principai. Pradinėje dalelių augimo stadijoje koalescencija dominuoja, bet kai didesnės nanodalelės jau pradeda formotis, tiek koalescencija, tiek ir Ostwald'o koaguliacija pradeda veikti kartu, toliau didindami nanodaleles. Dalelių prijungimas yra bendras augimo mechanizmas, skirtas formuoti nesferines nanomedžiagas, tokias kaip nanopluoštai ar nanoplokštės. Adsorbentai, tokie kaip paviršiaus aktyvumo medžiagos ir druskos jonai, prisijungia prie dalelių paviršiaus, skatindami orientuotą jų augimą. Pavyzdžiui halogenų druskų jonai yra vieni iš dažniausiai naudojamų medžiagų, skirtų sintetinti daugiakampes tauriųjų metalų nanostruktūras. Šie halogenai kaip tik tinkami naudoti LAL metu sintetiniams nanomedžiagoms formuoti. Tokį eksperimentą padarė H. Kwon'as ir kiti [38], kurie LAL metu gautus aukso nanodalelių koloidinius tirpalus sumaišė su NaI druskos tirpalu ir po 24 valandų koloido senėjimo pastebėjo, kad susiformuoja aukso nanotrikampiai. Naudojant reaktyvų LAL metodą, dažniausiai keičiamas skysčio pH, kuris padeda valdyti sintetinamų dalelių sudėtį ir morfologiją. LAL proceso metu papildomai galima įdėti skirtingų rūšių jonų tam, kad būtų suformuoti nanodalelių lydiniai ar metalų oksidai, kurių metu vyksta dalelių redukcijos ar jų nusodinimo mechanizmai [39].

Dalelių augimas dažniausiai nėra pageidaujamas, nes tai komplikuoja tikslią nanomedžiagų savybių kontrolę. Sintetinamų dalelių kiekis ir pačios sistemos produktyvumas yra kitas svarbus LAL faktorius. Todėl siekiant išvengti dalelių augimo LAL metu ir užtikrinti didelį gaunamų dalelių skaičių, svarbu tinkamai parinkti lazerio parametrus bei aplinkos terpę. LAL produktyvumui įtakos turi daugelis priežasčių, tame tarpe lazerio įtėkis, bangos ilgis, skenavimo greitis, impulsų pasikartojimų skaičius, spindulio fokuso padėtis, impulsų trukmė, skysčio parametrai ir kita. Bendru atveju LAL produktyvumas didėja didėjant lazerio įtėkiui arba galiai, tačiau kai tik koloide atsiras didesnis dalelių skaičius, lazerio spindulys bus išsklaidomas ir sugeriamas dalelių, dėl ko

produktyvumas staigiai sumažėja. Kitu atveju, jeigu LAL vyksta vandenyje, o lazerio įtėkis yra parinktas neteisingai, gali būti peržengiama vandens skilimo riba. Dėl šios priežasties pradės formuotis burbulai, kurie blokuos ir sklaidys lazerio spindulį, smarkiai kris proceso produktyvumas. Šiai problemai spręsti dažnai tiesiog yra didinamas lazerio skenavimo greitis, kuris gali siekti m/s, arba pritaikomas skysčių judėjimas. Tinkamas skysčio judėjimas, jo tiksliai parinktas greitis pašalina nuo taikinio paviršiaus susidarančius burbulus, dėl ko LAL produktyvumas palaikomas ganėtinai aukštas [40, 41]. Skysčio sudėtis ir prigimtis yra kitas svarbus faktorius lemiantis LAL produktyvumą. Pastaruoju metu plačiai naudojamos dvi pagrindinės skysčių kategorijos, t. y. vanduo ir organiniai tirpalai. Kaip jau minėta, vanduo ir jo molekulės lazerinės abliacijos metu yra linkę skilti ir formuoti burbulus, tačiau organiniai tirpalai ne išmitis, nes jie taip pat skyla, tik šiuo atveju į anglį ir angliavandenilius. Todėl lyginant šias dvi skysčių rūšis nustatyta, kad didesnis LAL produktyvumas yra gaunamas procesą atliekant vandenyje [42]. Vyraujančios lazerinės sistemos, naudojamos LAL, yra skirstomos pagal impulsų trukmę: mikrosekundiniai (ms), nanosekundiniai (ns), pikosekundiniai (ps) ir femtosekundiniai (fs) lazeriai. Skirtingos trukmės impulsiniai lazeriai pasižymi skirtingais abliacijos mechanizmais, kurie turi didelės įtakos koloidinių tirpalų savybėms. Naudojant ilgų impulsų trukmės lazerius, kaip kad ms ir ns lazerius, LAL proceso metu dominuos šiluminiai efektai, tuo tarpu naudojant ps ir fs lazerius dominuos Kulono ir fazių virsmo mechanizmai, sukurdami daug šaltesnius procesus. Naudojant trumpesnių impulsų lazerius, gausime šaltesnį LAL procesą, kurio metu susidarys mažesnių matmenų nanodalelės, kurios bus žymiai naudingesnės praktiniams pritaikymams [43].



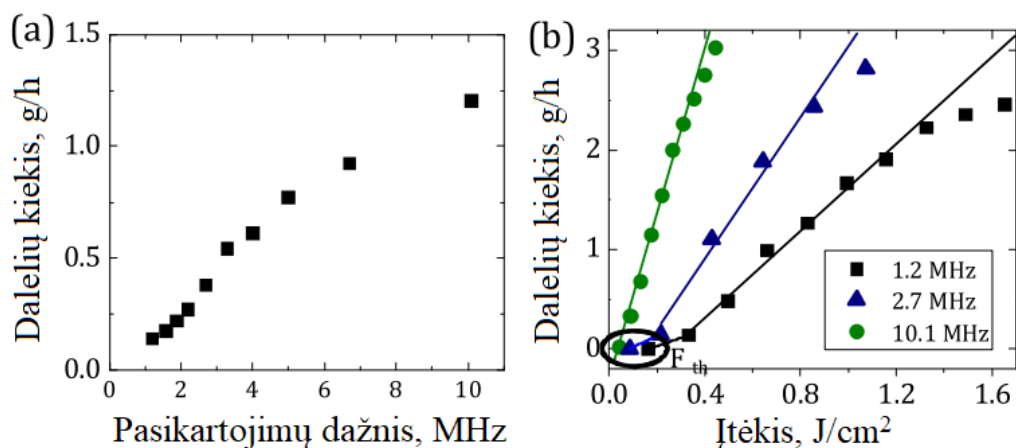
**8 pav.** Lazerinės abliacijos skystyje schema. Lazerio spindulio ir medžiagos sąveikos metu yra sukuriama plazma ir kavitacinis burbulas, kuriame pradeda formuotis nanodalelės. Sprogus kavitaciniam burbului nanodalelės pasklinda į skystį [37]

Kadangi LAL metodas yra dar palyginti naujas nanodalelių sintezės procesas, tai siekiant išsiaiškinti, kokios sąlygos ar parametrai lemia didžiausią nanodalelių kiekį, jų formos ar dydžio kontrolę, atliekami gausūs ir išsamūs tyrimai. Pavyzdžiui N. V. Tarasenko darbe [57] pristatomas aukso nanodalelių formavimas lazerinės abliacijos metodu. Eksperimentai atliekami distiliuotame vandenyje, naudojant nanosekundinį antros harmonikos 532 nm bangos ilgio lazerį, kurio pasikartojimų dažnis yra pastovus 10 Hz ir keičiamas tik lazerio įtėkis nuo  $10 \text{ J/cm}^2$  iki  $250 \text{ J/cm}^2$ . Rezultatai parodė, kad aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugertis, priklausomai nuo naudoto lazerio įtėkio, kinta nuo 525 nm iki 535 nm, o dalelių dydis siekia apie 30 nm. Autorius pastebėjo,

kad LSPR smailių aukštis ir plotis akivaizdžiai priklauso nuo naudojamo lazerio įtėkio. Esant mažesniai įtėkiui sugerties smailės intensyvumas yra kur kas žemesnis ir platesnis negu lyginant su didesnio įtėkio LSPR smaile. Nanodalelės, kurių sugerties smailės buvo plačios, yra linkusios viena su kita sulipti ir sudaryti didesnius nanodarinius. Naudojant didesnę įtėkį formuojasi mažesnės nanodalelės, tačiau pasiekus tam tikrą įtėkio vertę nanodalelių formavimasis ir jų kiekis koloide nustoja augti. Taigi neįmanoma toliau didinti lazerio įtėkio vertės virš tam tikros jau maksimalios ribos, siekiant didinti abliacijos spartą ir nanodalelių kiekį. Viena iš proceso ribojimo priežasčių aiškina dėl nanodalelių fragmentavimo, kurios pakliūna lazerio spindulio kelyje ir blokuoja tiesioginę lazerio ir medžiagos sąveiką [57]. D. Riabinina atliko panašų tyrimą [58], kurio metu susintetintos aukso nanodalelės su 800 nm bangos ilgio lazeriu, veikiant pastoviu 100 Hz dažniu ir keičiant impulsų energiją 1 – 5 mJ diapazone. Koloidinių tirpalų sugerties smailė yra ties 520 nm, nesvarbu kokia naudojama lazerio energija. Gautų nanodalelių dydis taip pat mažai skiriasi ir yra  $3,5 \pm 1$  nm su 1 mJ impulsų energija ir  $4,3 \pm 2$  nm su 5 mJ impulsų energija. Turbūt svarbiausias rezultatas didinant impulsų energiją yra didėjantis sugerties smailės intensyvumas ir didesnis išgaunamas nanodalelių kiekis. Padidinus impulsų energiją nuo 1 mJ iki 5 mJ, nanodalelių koncentracija koloide padidėja iki 100 kartų [58].

Literatūroje pateikiami du pagrindiniai LAL produktyvumą lemiantys veiksniai, tai pirmas yra susintetintos nanodalelės, kurios pasklinda aplinkoje, o pakliuvusios lazerio spindulio kelyje tuos lazerio impulsus blokuoja. Kita, bet daug sudėtingesnė problema, yra plazmos sukurtas kavitacinis burbulas, kuris atsiranda dėl lazerio ir medžiagos sąveikos. Nors kavitaciniame burbule ir prasideda visas nanodalelių formavimasis, tačiau jis gali sugerti, sklaidyti, atspindėti lazerio spindulį. Burbulo gyvavimo trukmė ir jo dydis priklauso nuo naudojamų lazerio parametrų ir aplinkos savybių. Kavitacinis burbulas ant taikinio paviršiaus gali išsilaikyti iki kelių šimtų mikrosekundžių, o dydis siekti apie 100  $\mu$ m. Kadangi visiškai išvengti kavitacinio burbulo susidarymo yra neįmanoma, tačiau galima jį apeiti laiku arba erdve. Laikinis burbulų apėjimas įmanomas naudojant lazerius su pasikartojimų dažniu trumpesniu už burbulo gyvavimo trukmę ( $< 10$  kHz). Tačiau toks apėjimas apriboja proceso spartą ir nanodalelių išėigą. Erdvėje burbulų galima išvengti naudojant didelio dažnio lazerius ( $> 1$  MHz), tačiau reikalingas didelis paviršiaus skenavimo greitis [59]. Kavitacinių burbulų apėjimo mechanizmą tyrė Wagener'is ir kiti [60]. Darbo metu naudotas pikosekundinis 515 nm bangos ilgio lazeris, pasikartojimų dažnis keičiamas nuo 1 kHz iki 200 kHz, o kaip taikinytis naudojama cinko plokštelė. Iš rezultatų pastebėta, kad abliacijos efektyvumas eksponentiškai kyla, kai lazerio dažnis mažesnis nei 5 kHz. Tačiau didinant dažnio vertę virš 5 kHz, nanodalelių formavimas tampa nebe toks spartus, kol galiausiai abliacijos efektyvumas stabilizuojasi. Autorių duomenimis maksimali pasikartojimų dažnio vertė, su kuria galima apeiti susidariusius burbulus ir gauti didžiausią nanodalelių kiekį, yra 10 kHz, kai galvo skanerio valdomas spindulys juda 3,75 m/s greičiu [60]. J. Schille [61] atliko tyrimą, kuriame stebėjo, kokią įtaką vario nanodalelių sintezei turi kintamas lazerio pasikartojimų dažnis. Darbe naudojamas femtosekundinis 1030 nm bangos ilgio lazeris, kurio impulsų energija yra tarp 1 – 50  $\mu$ J, o impulsų pasikartojimų dažnis keičiamas tarp 200 kHz ir 20 MHz. Taikinytis skenuojamas su galvo skaneriu, kur spindulio judėjimo greitis yra 17 m/s. Iš rezultatų matyti, kad didinant lazerio pasikartojimų dažnį, didėja ir abliacijos efektyvumas. Išsiaiškinta, kad su didesniu dažniu išvengiama ilgas taikinio paviršiaus kaitinimas, bet taip pat sumažėja lazerio spindulio sklaida nuo pasklidusių terpėje nanodalelių. Tačiau naudojant didelio dažnio vertes, lazerinės abliacijos efektyvumas pradeda mažėti, nes mažėja impulsų energijos ir įtėkio vertės, kurios būtent koreliuoja su pasikartojimų dažniu. Didžiausias medžiagos pašalinimo nuo taikinio greitis siekė 6,3  $\text{mm}^3/\text{min}$ , naudojant 4,9  $\mu$ J impulsų energijos lazerį ir 6,4 MHz

pasikartojimų dažnį [61]. R. Streubel ataskaitoje [62] pateikiama platinos, aukso, sidabro, vario ir kitų metalų nanodalelių lazerinė sintezė, kurios metu gaunamas 4 g/h nanodalelių produktyvumas. Proceso efektyvumas yra didinamas naudojant didelį pasikartojimų dažnį ir taikinio skenavimo greitį, kuris gali siekti net iki 500 m/s. Eksperimentams naudojamas pikosekundinis 1030 nm bangos ilgio lazeris, su 500 W galia, dažnis kinta nuo 1,2 MHz iki 10,1 MHz, o skenavimo greitis siekia 484 m/s. Bandymų metu gauti rezultatai parodė, kad didinant pasikartojimų dažnį lazerinės abliacijos efektyvumas tiesiškai didėja, autorius tai paaiškino kaip laikiną kavitacinių burbulų apėjimą. Esant mažesniai pasikartojimų dažniui (1,2 MHz), impulsų energija ir įtėkis yra didesni, todėl lemia didesnio kavitacinio burbulo susidarymą (burbulo skersmuo 80  $\mu\text{m}$ ). Atvirkščiai gaunasi, kai dažnis yra didesnis (10,1 MHz), tada impulsų energija ir įtėkis bus mažesni ir susidarys mažesnis kavitacinis burbulas, kurio skersmuo 30  $\mu\text{m}$ . Naudojant didelio greičio (484 m/s) taikinio skenavimą, erdviškai apeinami susidarantys burbulai, todėl proceso efektyvumas išlaikomas aukščiausiam lygmenyje. Formuojamų vario nanodalelių ir jų kiekio priklausomybė nuo lazerio pasikartojimų dažnio ir įtėkio verčių pateikti 9 paveiksle [62].

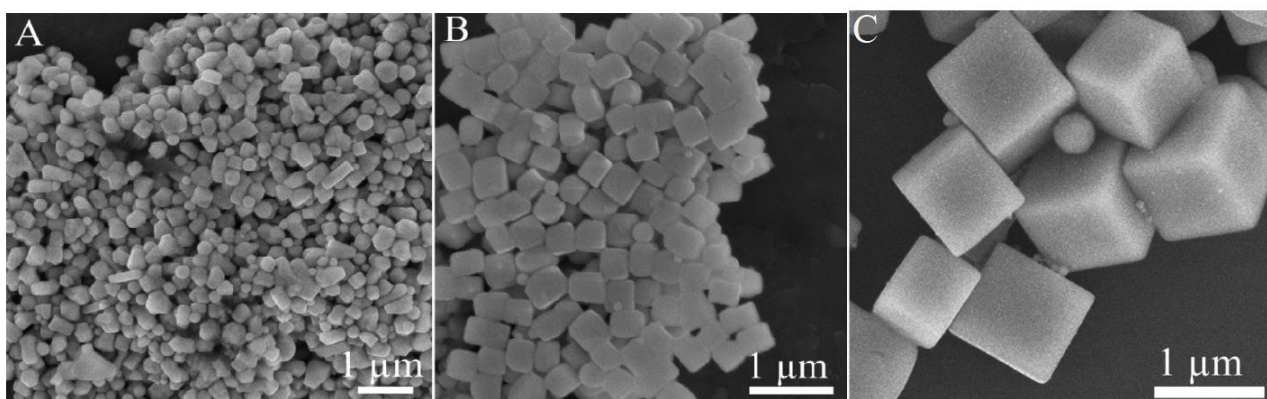


**9 pav.** LAL metodu formuojamų vario nanodalelių kiekio priklausomybė nuo lazerio pasikartojimų dažnio, kai įtėkis pastovus (0,4 J/cm<sup>2</sup>) (a) ir nuo įtėkio, kai keičiamas pasikartojimų dažnis nuo 1,2 MHz iki 10,1 MHz (b). Juodas apskritimas rodo įtėkio ribinę vertę [62]

Nanodalelių dydis ar jų morfologija LAL proceso metu dažnu atveju yra bandoma kontroliuoti keičiant aplinkos terpės rūšį. Halogenų druskų panaudojimas, formuojant įvairių formų metalų nanostruktūras lazerinės abliacijos skystyje metodu, yra viena iš dažniausiai minimų morfologijos keitimo priemonių. S. Koenig'o [64] nagrinėjo nanodalelių morfologijos kitimą jodidų tirpaluose. 3 nm dydžio sferinių aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai sumaišyti su CH<sub>3</sub>I tirpalu lėmė nanodalelių formos kitimą, bet tuo pačiu dalelių dydis išaugo iki 50 nm. Toks nanodalelių pasikeitimas aiškinamas aukso ėsdinimu jodidų jonais [64]. T. Tsuji tyrė fotošvitinimo ir halogenų ėsdinimo įtaką sidabro nanodalelių formai [65]. Iš pradžių sidabro nanodalelės buvo susintetintos 1064 nm bangos ilgio lazeriu vandenyje, kurios pasižymėjo sferine forma, o dydis siekė 16 nm. Plazmonų rezonanso smailės padėtis atitinka 400 nm. Atlikus lazerinę abliaciją NaCl ir NaI tirpaluose gautos nanodalelės buvo nanotrikampių ir nanokubų formos. Autoriaus teigimu jodidų jonai yra daug stipresni ėsdinant metalų nanodaleles nei chloridų jonai, nes susintetintos nanodalelės jodiduose pasižymėjo ryškesniu morfologiniu pokyčiu. Formuojant nanodaleles, halogenų ėsdinimas (angl. *halogen etching*) yra laikoma viena svarbiausių proceso dalių. Metalų nanodalelės halogenų terpėje patiria ėsdinimą, kuris lemia nanodalelės redukavimą ir metalo jonų formavimą, kaip kad AgI<sub>2</sub><sup>-</sup> ir AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Įvertinta, kad sidabras yra geriausias laidininkas, kuris turi didžiausią kiekį laisvųjų elektronų,

todėl halogenų ėsdinimas ir elektronų perdavimo reakcijos geriausiai vyksta su šiuo metalu. Tikėtina, jog sidabro nanodalelių morfologinis virsmas gali būti didžiausias. Antras svarbus nanodalelių formavimo įrankis yra fotošvitinimas (angl. *photoirradiation*). Šiuo atveju lazerio spinduliuotė, kuri naudojama abliuojant nanodaleles nuo metalo taikinio paviršiaus, taip pat veikia nanodaleles pasklidusias aplinkos terpėje. Teigiama, kad lazerio spinduliuotė sužadina metalo nanodalelių paviršiuje plazmonų rezonanso svyravimus, kuris lemia elektrinio lauko atsiradimą virš nanodalelės. Šis elektrinis laukas pritraukia terpėje esančius metalų atomus ir halogenų suformuotus metalų jonus, kurie yra kaupiami ir taip galiausiai formuojamos skirtingų formų nanodalelės [66]. Taigi šiais dviem halogenų ėsdinimo ir fotošvitinimo principais yra aiškinamas nanostruktūrų formavimas lazerinės abliacijos skystyje metodu [65]. Tuo tarpu H. Tan'as [67] atliko sidabro taikinio lazerinę abliaciją, kurios metu į vandeninę terpę papildomai įlašinta paviršiaus aktyvios medžiagos su jodu. Pastebėta, kad optinės sugerties spektras vandenyje yra ties 400 nm, tačiau koloidas su jodo priemaiša pasislenka į ilgesnių bangos ilgių pusę iki 420 nm. TEM analizė parodė, kad gautos nanodalelės yra sferinės formos, kurių dydis  $8 \pm 3$  nm. Taip pat pastebėta, kad dalis gautų suformuotų sidabro nanodalelių yra Ag@AgI šerdies – apvalkalo struktūros, kas kartais nėra priimtina, siekiant panaudoti daleles praktiškai (pavyzdžiui katalizėje) [67].

Paviršiaus aktyvių medžiagų panaudojimas lazerinės abliacijos metu, sintetinant metalų nanostruktūras, šiuo metu yra labai aktyviai tiriamas. Siekiama išsiaiškinti, kokios įtakos šios medžiagos turi formuojamų nanodalelių dydžiui ir formai. Z. Yan'as atliko tyrimą [69] kurio metu, naudojant sidabro taikinio lazerinę abliaciją polisorbato, taip pat žinomų komerciniu Tween 80, Tween 40 ir Tween 20 pavadinimu, tirpaluose, buvo sintetintos sidabro ir sidabro oksido ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) nanodalelės. Autorius pastebėjo, kad šios paviršiaus aktyvios medžiagos yra tinkamos formuojant sidabro ir sidabro oksido nanostruktūras, kaip kad nanokubai, trikampiai, plokštės, strypai, kurių dydis kinta nuo 400 nm iki 1000 nm. Naudojamas nanosekundinis 248 nm bangos ilgio lazeris, kurio pasikartojimų dažnis 10 Hz, įtėkis  $8,8 \text{ J/cm}^2$ , fabrikuojamos sidabro nanodalelės polisorbato tirpaluose, kurių koncentracija kinta nuo 0,01 % iki 1,25 %. Geriausi rezultatai gaunami su 0,05 % koncentracijos tirpalu, nes gaunamas didžiausias nanodalelių kiekis. Pastebėta, kad nemaža dalis suformuotų nanodalelių yra oksidavusios, nes paveikus jas elektronų spinduliuote, SEM ar TEM analizės metu, dalelės linkusios susiskaidyti į mažesnius sidabro nanodarinius. Dėl elektronų spinduliuotės sukkelto kaitinimo, sidabro oksido nanodalelės tampa nestabilios ir skyla į sidabro nanodaleles. Metalų nanodalelių oksidacija, lazerinės abliacijos metu, atsiranda dėl vandenyje ištirpusio deguonies. Tween molekulė turi karbonilo grupę ( $>\text{C}=\text{O}$ ) ir deguonies atomus polietileno grupėje, todėl šios paviršiaus aktyvios medžiagos micelės, pasklidusios vandeninėje terpėje, jungiasi su sidabro nanodalelėmis ir formuoja sidabro oksidą. Toks sidabro oksido formavimasis ir augimas lemia nanodalelių kristalizaciją ir naujų nanostruktūrų, kaip nanokubai ar nanotrikampiai, atsiradimą [69]. Sidabro nanodalelių morfologijos kitimo priklausomybė nuo naudojamo Tween tirpalo pateikti 10 paveiksle.



**10 pav.** Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės suformuotos LAL metodu vandeniniuose Tween 20 (a), Tween 40 (b) ir Tween 80 (c) tirpaluose [69]

### 1.8 Apibendrinimas

Taigi viską apibendrinus matyti, kad nanomedžiagos ir nanotechnologijos yra neatsiejami nuo šiuolaikinės ir modernios visuomenės. Plazmonika neabejotinai keičia optoelektroniką. Koncentruojant optinę energiją ant metalinių struktūrų, sumažiname atotrūkį tarp fotonikos ir elektronikos. Tai atveria plačias galimybes kuriant nanodidžio įrenginius, skirtus informacijos apdorojimui ir perdavimui. Plazmonikoje optinio lauko stiprinimas pritaikomas įvairiose srityse, kaip pavyzdžiui paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos spektroskopijoje, antrosios harmonikos generacijai, netiesiniams efektams, jutikliams, medicinoje ir kitur. Optinės nanostruktūrų savybės stipriai priklauso nuo nanodalelių dydžio, morfologijos. Lazerinės abliacijos skystyje metodas yra vienas iš efektyvių nanodalelių formavimo būdų. LAL suteikia galimybę gauti itin aukšto grynumo nanodaleles, kurių dydis svyruoja kelių nanometrų diapazone. Aišku, nors LAL metodu sudėtinga gauti skirtingos morfologijos nanodaleles, tačiau ši problema greitai sprendžiama, atrandant papildomus įrankius kaip kontroliuoti ir gauti norimas nanodaleles. Todėl lazerinė abliacija yra daug žadantis metodas, o jo metu susintetintos nanodalelės išsiskiria unikaliomis savybėmis, kurios gali būti pritaikomos inovatyvioms technologijoms kurti. Iki šiol daug tyrimų lazerinės abliacijos srityje atlikta naudojant ilgesnės impulsų trukmės lazerius, tokius kaip nanosekundinius ir pikosekundinius, o femtosekundinės trukmės impulsai dar nėra plačiai ištirti šiam taikymui, todėl šiame projekte atlikti tyrimai yra svarbūs šios srities tolesniam vystymui.

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

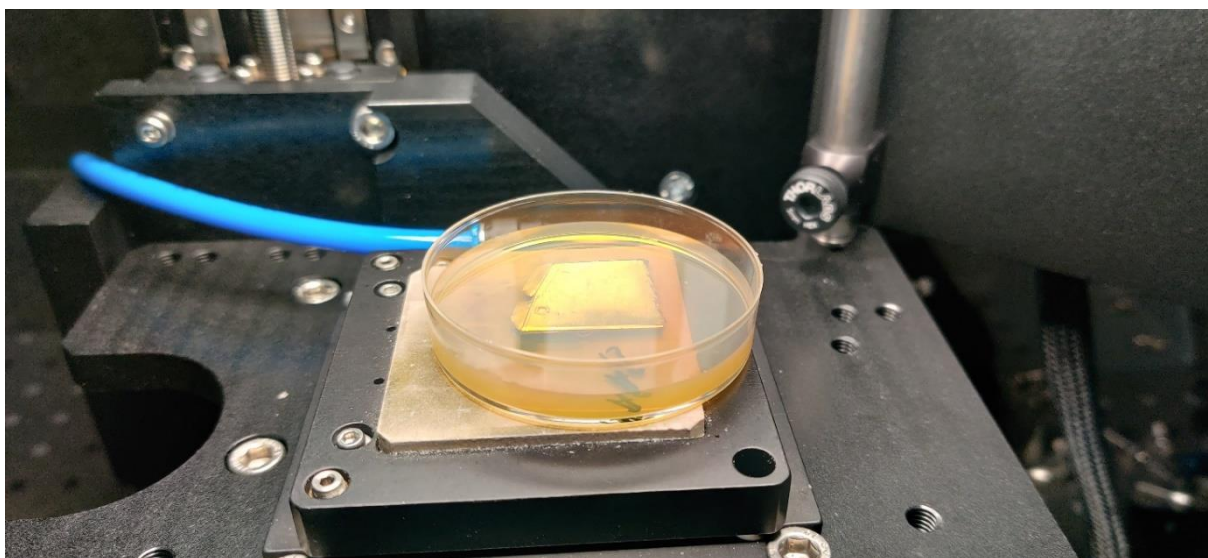
### 2.1 Metalo nanodalelių sintezė femtosekundiniu lazeriu

Šiame darbe, metalų nanodalelių formavimui, pritaikomas lazerinės abliacijos skystyje metodas. Abliacijos taikiniai yra sidabro ir aukso plokštelės, kurių grynumas siekia 99,9 %. Plokštelės įsigytos Lietuvos monetų kalykloje. Šie metalų taikiniai yra patalpinami į plastikinę Petri lėkštelę. Į lėkštelę su taikiniu įpilama 10 ml kambario temperatūros dejonizuoto vandens taip, kad taikinytis būtų užsemtas 4 mm aukščio vandens lygiu. Lazerinės abliacijos vykdymas skystyje turi daugiau pranašumų negu jos atlikimas ore, nes proceso metu visos susintetintos nanodalelės pasklinda skystyje, nereikia papildomai naudoti vakuuminių siurblių ar kitos įrangos pasklidusių dalelių surinkimui, be to yra mažesnė rizika eksperimentą atliekančiam žmogui tiesiogiai įkvėpti ar kitaip sąveikauti su galimai toksiškėmis nanodalelėmis [37].

Siekiant įvertinti terpės įtaką dalelių formavimui, eksperimentai atliekami skirtingose terpėse:

- polisorbatas 80, taip pat žinomas Tween 80 pavadinimu ( $C_{64}H_{124}O_{26}$ ,  $M = 1310$  g/mol,  $\rho = 1,06$  g/cm<sup>3</sup>, Sigma – Aldrich, Merck KGaA Group);
- jodidai: NaI (grynumas  $\geq 99$  %,  $M = 149,89$  g/mol, Sigma – Aldrich, Merck KGaA Group); KI (grynumas  $\geq 99$  %,  $M = 166,00$  g/mol, Sigma – Aldrich, Merck KGaA Group);
- chloridai: NaCl (grynumas  $\geq 99$  %,  $M = 58,44$  g/mol, Sigma – Aldrich, Merck KGaA Group); KCl (grynumas  $\geq 99$  %,  $M = 74,55$  g/mol, Sigma – Aldrich, Merck KGaA Group);
- natrio citratas ( $Na_3C_6H_5O_7$ ,  $M = 258,06$  g/mol,  $\rho = 1,7$  g/cm<sup>3</sup>, Sigma – Aldrich, Merck KGaA Group).

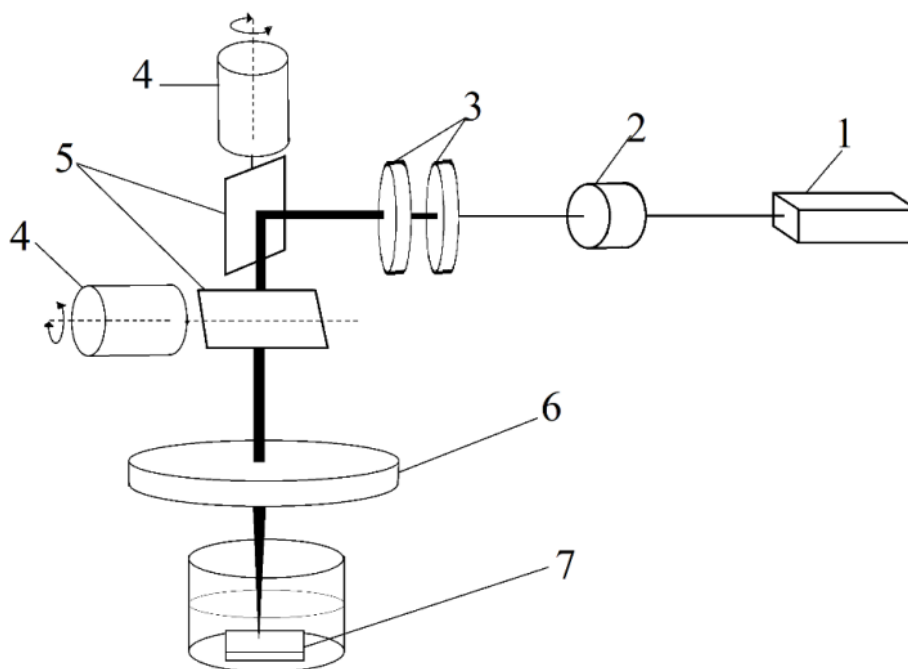
Halogenų druskos yra ištirpinamos dejonizuotame vandenyje, kad galutinė tirpalų koncentracija būtų 0,2 mM. Polisorbatas 80 taip pat yra ištirpinamas vandenyje tik šiuo atveju jo koncentracija dejonizuotame vandenyje keičiama taip: 0,01 %, 0,05 %, 0,25 %, 1,25 %. Natrio citrato koncentracija dejonizuotame vandenyje: 0,002 mM, 0,02 mM, 0,2 mM, 2 mM.



11 pav. Sidabro koloidas suformuotas lazerinės abliacijos būdu

Eksperimentuose naudojama femtosekundinė Yb:KGW lazerio sistema (Pharos, Light Conversion) [44]. Lazeris veikia 270 fs trukmės impulsais, nustatytas bangos ilgis yra pirmos harmonikos 1030 nm, parinktas 200 kHz pasikartojimų dažnis. Lazerio spinduliu veikiamas paviršiaus plotas yra apibrėžtas 1,5 mm x 1,5 mm plote. Paruoštas metalo taikiny yra padedamas ant kontroliuojamo aukščio stalelio, kurio judėjimo greitis galimas iki 300 mm/s. Lazerio spindulys sufokusuojamas ant skenuojamo bandinio paviršiaus keičiant stalelio aukštį  $z$  ašimi. Lazerio spindulio padėtis ant taikinio  $x$  ir  $y$  kryptimis yra kontroliuojama galvo skaneryje (SCANcube III 14 (ScanLab)) esančiais veidrodžiais, o įrenginio pozicionavimo tikslumas galimas net iki 300 nm [44].

Lazerinėje sistemoje naudojamas  $f$  – Theta lęšis (Sill Optics) [45]. Tokio tipo lęšis yra pritaikytas naudoti kartu su  $XY$  galvo skanerio sistema.  $f$  – Theta lęšių pagrindinis privalumas, lyginant su kitais standartiniais lęšiais, yra tas, kad su jais galima fokusuoti lazerio spindulį tam tikrame apibrėžtame plokštumos plote ir išlaikyti nekintantį spindulio fokusą visame lazeriu skenuojamame plote. Toks lęšio pranašumas leidžia jį naudoti ne tik atliekant mokslinius tyrimus, bet ir pramonėje, pavyzdžiui medžiagų apdirbime, gręžime, suvirinime, pjovime ir kitur. Darbe naudojamas lęšis yra pritaikytas lazeriui, kurio bangos ilgis yra tarp 915 nm ir 1070 nm. Lazeris, su tokia bangos ilgio šviesa, yra išnaudojamas maksimaliai, išvengiama spinduliuotės nuostolių. Paviršiaus skenavimas galimas 90 mm x 90 mm plote. Lęšio šviesos pralaidumas yra didesnis nei 97 %, židinio nuotolis – 163 mm, o sufokusuoto lazerio šviesos dėmės skersmuo lygus 20  $\mu$ m [45]. Lazerinės abliacijos metu naudoti esminiai sistemos elementai ir bendras stendo vaizdas pateiktas 12 paveiksle.



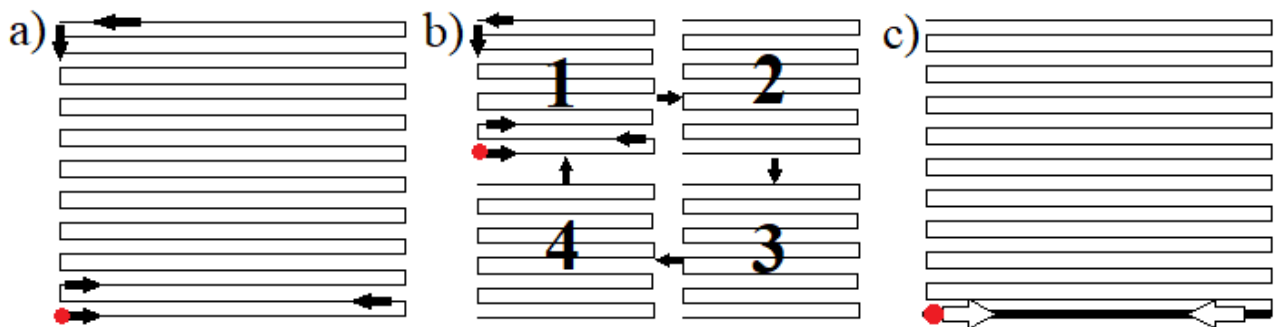
**12 pav.** Lazerinės sistemos stendo schema ir pagrindiniai jos elementai: 1 – femtosekundinis lazeris; 2 – atenuatorius; 3 – spindulio plėstuvai; 4 – galvo skaneryje esantys motorai; 5 – galvo skaneryje esantys veidrodžiai, reguliuojantys lazerio spindulį  $x$  ir  $y$  kryptimis; 6 –  $f$  – Theta lęšis; 7 – metalo taikiny Petri lėkštelėje su dejonizuotu vandeniu

Siekiant pasirinkti optimaliausius lazerio parametrus, kurių metu gautų koloidinių tirpalų optinis tankis būtų didžiausias, atliekami tam tikri papildomi eksperimentai:



- 1) Lazero galios įtaka dalelių formavimui. Eksperimento metu buvo keičiama lazero galia ir patikrintos šios vertės: 0,86 W, 1,30 W, 1,74 W;
- 2) Lazero impulsų pasikartojimo dažnio įtaka dalelių formavimui. Pasikartojimo dažnis buvo keičiamas tam tikru žingsniu ir patikrintos šios vertės: 40 kHz, 120 kHz, 200 kHz, 240 kHz, 280 kHz;
- 3) Impulsų tankio įtaka dalelių formavimui. Šiuo atveju impulsų tankis keistas iš 10 000 imp/mm į 100 000 imp/mm, to pasekoje pasikeičia lazero spindulio skenavimo greitis atitinkamai iš 20 mm/s į 2 mm/s;
- 4) Įvertintas lazero skenavimo būdas (13 pav.). Atliekamos trys skirtingos variacijos: a) skenuojamas vienas plotas po vieną liniją, kol pereinama per visą plotą, po to grįžtama į pirmą liniją ir ciklas kartojamas; b) tas pats principas kaip a) atveju tik dabar visas plotas padalinamas į keturis mažesnius plotus ir pasibaigus vieno mažo ploto skenavimui peršokama į kitą, kol apeinami visi keturi abliuojami plotai, po to ciklas kartojamas iš naujo; c) skenuojamas vienas didelis plotas, bet procesas vyksta veikiant po vieną liniją iš karto 300 kartų ir tik po to pereinant į kitą aukščiau esančią liniją, kurioje vėl linija veikiama 300 kartų, ciklas kartojamas, kol pasiekiamą paskutinę skenuojamo ploto liniją. Šių eksperimentų metu, plotas padidintas keturis kartus, abliacijos laikas padidėja tiek pat kartų, tačiau rezultatai leidžia pasirinkti geriausią abliacijai paviršiaus skenavimo būdą ir pritaikyti įprastam 1,5 x 1,5 mm plotui. Geriausias metodas, kuris bus panaudotas tolimesniuose eksperimentuose, pasirenkamas pagal koloidų sugerties optinio tankio vertę.

Abliacijos komandos, lazero ir galvo skanerio parametrai yra valdomi per „SCA“ (Altechna R&D) programinę įrangą.



**13 pav.** Trys galimi taikinio paviršiaus skenavimo lazeriu būdai: a) skenuojamas visas plotas iš apačios į viršų po vieną liniją, b) skenuojami keturi mažesni plotai atskirai, c) skenuojama viena linija visą ciklą skaičių, pabaigus peršokama į antrą liniją

## 2.2 Nanodalelių koloidinių tirpalų optinių savybių įvertinimas

Optinė spektroskopija yra metodas skirtas matuoti šviesos intensyvumą elektromagnetinio spektro UV–VIS–IR bangos ilgių dalyse. Spektroskopija taip pat tiria medžiagos savybę sugerti arba spinduliuoti šviesą. Nagrinėjama sąveika tarp dalelių, kaip pavyzdžiui elektronų, protonų ar jonų. Spektroskopiniai matavimai pritaikomi daugelyje sričių, tame tarpe spalvų matavime, cheminių komponentų koncentracijos nustatyme, elektromagnetinės spinduliuotės analizei. Naudojant UV-VIS spektroskopiją galima gauti daug informacijos apie nanodalelių plazmonų rezonansą. Analizuojant

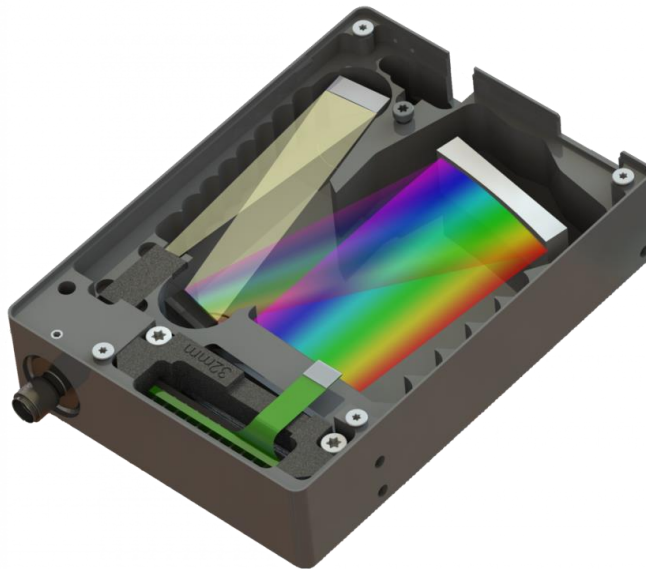
nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrą galima apibūdinti nanodalelių formavimąsi, plazmonines savybes, apytikslį jų dydį, galimą formą, jų koncentraciją koloide [46].

Spektrometras yra prietaisas, skirtas matuoti fizikinių parametų kitimą tam tikrame analizuojamame diapazone. Spektrometrai matuoja tiriamos medžiagos emituojamą dažnį. Iš esmės kiekviena medžiaga šviesą sugeria arba praleidžia, o dažnis, matuojamas po šviesos ir medžiagos sąveikos, parodo tiriamos medžiagos sudėtį ar kitokią svarbią informaciją [47].

Optiniai spektrometrai dažniausiai turi šiuos pagrindinius elementus: šviesos įėjimo plyšį, kolimatorių, gardelė arba prizmė yra dispersinis elementas, fokusavimo optiką ir detektorių. Mikroelektronikos vystymosi metais buvo sukurti optiniai detektoriai, kaip krūvio sąsajos įtaisas (angl. *charged – coupled device* (CCD)) ir papildomas metalo oksido puslaidininkis (angl. *complementary metal – oxide semiconductor* (CMOS)). CCD ir CMOS įrenginiai užtikrino patikimų ir nebrangių detektorių gamybą, kurie naudojami optiniuose spektrometruose, be to užtikrinamas greitas spektro nuskaitymas, nenaudojant jokių judančių elementų. Silicio dioksido šviesolaidžiai yra naudojami spektroskopijoje pernešti spinduliuotę į spektrometro įrenginį. Šviesolaidžiai išsiskiria savybe mažai sugerti šviesą, be to yra lankstūs ir lengvai jungiami, todėl spektroskopinės sistemos montavimas, sujungiant šviesos šaltinį su bandinio laikikliu ir spektrometru, tampa itin paprastas [47].

Šio projekto metu metalų nanodalelių koloidinių tirpalų optinio spektro analizei naudotas šviesolaidinis spektrometras AvaSpec – 2048 (Avantes) [48]. Prietaisas tinkamas matuoti skystų ir kietų bandinių sugertį ir pralaidumą bei neskaidrių bandinių atspindį plačiame UV–VIS–NIR spektro diapazone. Spektrometro matavimų intervalas yra 172 – 1100 nm. Jame įmontuotas 2048 pikselių CCD detektorius, skiriamoji geba 1,4 nm [48]. Spektrometro principinė schema pateikta 14 paveiksle.

Koloidinių tirpalų matavimai atlikti polimerinėse 1 cm optinio kelio PMMA kiuvetėse. Pirmiausiai išmatuojama kiuvetė su dejonizuotu vandeniu ir atliekami jų sugerties matavimai, kurių įtaka bandinio spektrui bus vėliau įvertinta. Tai yra atliekama todėl, kad tiek kiuvetė, tiek ir skystis, kuriame formuojamos nanodalelės, turi tam tikrą šviesos sugertį, todėl šiuos dydžius reikia įvertinti. Atėmus šias vertes iš bendros koloido sugerties vertės, prietaisas matuos tik tą skirtumą, kuris parodo vien tik nanodalelių optines savybes. Šiuos matavimus reikia atlikti su visomis kiuvetėmis ir skysčiais, kuriuose yra disperguotos matuojamos nanodalelės. Po tokio prietaiso paruošimo į bandinio laikiklį įdedama kiuvetė su nanodalelių koloidiniu tirpalu. Šviesa praėjusi pro bandinį toliau šviesolaidžiu keliauja į spektrometrą, kuriame šviesa išsklaidoma į spektrą ir nukreipiama į detektorių. Gautus matavimų rezultatus greitai ir kokybiškai apdoroja programinė įranga „Avasoft“. Grafiškai įvertinamas medžiagos optinis tankis, jos savybė sugerti ir praleisti šviesą. Jeigu plazmonų rezonanso smailė rezultatuose yra triukšminga, matavimai kartojami su 1 mm storio kvarcine kiuvete, kuri tinkama matuoti 200 – 2500 nm bangos ilgio diapazone. Skaičiavimuose 1 mm kiuvetės rezultatai yra padauginami iš 10, tam kad būtų galima sulyginti su rezultatais, išmatuotais 1 cm optinio kelio kiuvetėje. Verta paminėti, jog LSPR padėties ir smailių FWHM nustatymui kreivės buvo sunormuotos, atimant kreivių atskaitos liniją (angl. *baseline*).



14 pav. Avantes spektrometro principinė schema [47]

### 2.3 Teorinis metalų nanodalelių dydžių įvertinimas

Šiame darbe buvo naudojama „MiePlot“ programinė įranga analizuoti teorinius nanodalelių spektrinius rezultatus [49]. Ši programa naudoja Mie ir Debajaus teorijas sferinių nanodalelių optiniams skerspjūviams apskaičiuoti. Programos sugeneruotas pilnutinis ekstinkcijos skerspjūvis yra proporcingas realaus koloidinio tirpalo optiniam tankiui, pamatuotam su standartiniu UV-VIS spektrometru. Skaičiuoklė taip pat parodo informaciją, kaip dalelių sklaida ir sugertis atitinka bendrą ekstinkcijos vertę. Norint paskaičiuoti ir nupiešti ekstinkcijos, sklaidos ir sugerties skerspjūvius reikia pasirinkti tiriamos nanodalelės medžiagos rūšį, jos matmenis, dalelę supančios aplinkos lūžio rodiklį ir analizuojamo bangos ilgio spektro pradžios ir pabaigos diapazoną. Programos duomenų bazėje yra daug informacijos apie skirtingų medžiagų ir aplinkų optines savybes. Todėl naudojant „MiePlot“ paketą galima greitai, patogiai ir tiksliai atlikti matematinės simuliacijas. Šiame darbe analizuojama kaip sidabro ir aukso sferinių nanodalelių vandenyje sugerties spektrai priklauso nuo dalelių dydžio.

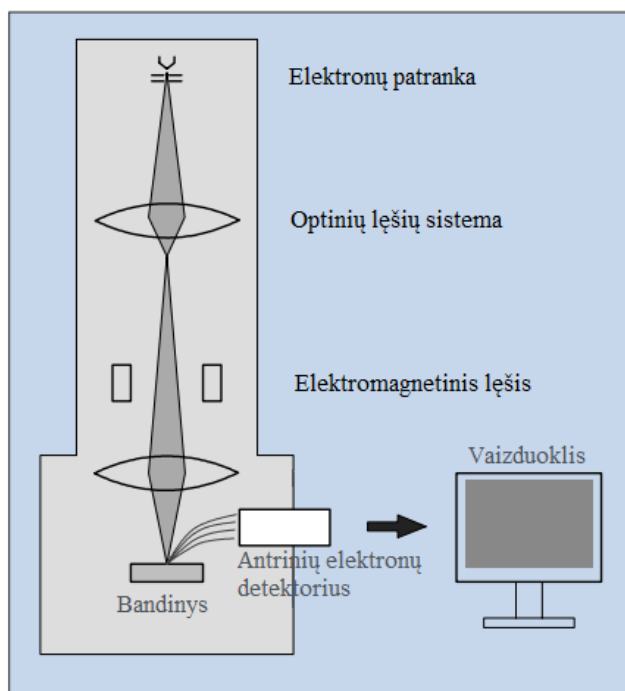
### 2.4 Metalų nanodalelių analizė su skenuojančiu elektronų mikroskopu

Skenuojantis elektronų mikroskopas (angl. *scanning electron microscope* (SEM)) yra elektroninio tipo mikroskopas, plačiai naudojamas bandinių paviršiaus analizei atlikti. Kai bandinys yra apšviečiamas ir veikiamas elektronų spinduliu, nuo bandinio paviršiaus yra emituojami antriniai elektronai, kurie ir yra detektuojami. Proceso metu naudojamas dvimatis (rastrinis) elektronų spindulio skenavimo tipas, o emituojamų antrinių elektronų detektavimas suteikia gausios informacijos apie bandinio paviršiaus topografiją. Pagrindiniai SEM konstrukciniai elementai yra Šotki tipo elektronų patranka, bandinio stalelis, signalų detektorius, lęšių ir skenavimo sistemos. Elektronų patrankoje katodas yra kaitinamas sąlyginai žemos 1800 K temperatūros, kuris pradeda emituoti elektronus. Emituojamas elektronų pluoštas gali būti pasirenkamos energijos, tačiau su nedideliu erdviniu plėtimusi. Žemiau elektronų patrankos yra sukonstruojami dviejų tipų optiniai lęšiai, t. y. kondensatorius ir objektyvas (angl. *condenser and objective lenses*). Ši optinė sistema suteikia galimybę fokusuoti ir keisti elektronų spindulio skersmenį. Elektronų spindulio

pozicionavimas ant bandinio paviršiaus yra valdomas elektromagnetiniais lęšiais. Toks lęšis sudarytas iš ritės, per kurią leidžiant elektros srovę, galima reguliuoti magnetinio lęšio stiprumą, kas būtų neįmanoma atlikti su optiniais lęšiais. SEM sistemoje privalomas tam tikro lygio vakuumas. Vakuomo sąlygomis elektronų spindulys ir elektronai, sugeneruoti po sąveikos tarp elektronų spindulio ir bandinio, bus nukreipti ir detektuojami aukščiausiu tikslumu, nes optinė sistema ir bandinio kamera nebus užteršta ore pasklidusiomis dalelėmis [51, 52]. Principinė SEM schema pateikta 15 paveiksle.

Sufokusuotas ir nukreiptas į bandinį elektronų spindulys sąveikauja su bandinio paviršiuje esančiais atomais ir generuoja trijų tipų signalus: rentgeno spindulius, elektronus ir fotonus. SEM detektavimo sistema surenka tik elektronus. Tie signalai yra sustiprinami, konvertuojami į elektrinę įtampą, kuri perduodama į vaizduoklį jau suprantamu ir apdorotu bandinio vaizdiniu. Kai elektronas krenta į bandinį su tam tikra energija, jis prasiskverbia pro bandinio paviršiu ir yra išsklaidomas. Elektronas ir jo energija yra sugeriami bandinio. Elektrono sklaida ir prasiskverbimo gylis priklauso nuo krintančio elektrono energijos ir bandinį sudarančių elementų atominio skaičiaus. Elektrono ir bandinio sąveikos metu yra generuojami antriniai elektronai, atgal išsklaidyti elektronai, Ožė elektronai. Kadangi antrinių elektronų energija yra labai maža, tai tie elektronai, kurie generuojami gilesniuose bandinio sluoksniuose, bus greičiau sugeriami pačio bandinio. Taigi SEM detektuoja tuos antrinius elektronus, kurie yra sugeneruoti arčiau bandinio paviršiaus ir sugebėję emituoti nuo jo. Elektronų perduotas signalas atskleidžia daug informacijos apie bandinio išorinę morfologiją, cheminę jo sudėtį, kristalinę struktūrą [51, 52].

Įvertinus koloidinių tirpalų optines savybes buvo atrinkti bandiniai, kurie pasižymėjo geromis optinėmis savybėmis, todėl atliktas jų morfologijos tyrimas. Kadangi dalelės yra disperguotos tirpale, tai jų sukonzentravimui atliekamas bandinio centrifugavimas. Tam tikslui paimama 0,5 ml suformuoto tirpalo, kuris centrifuguojamas 8000 rpm greičiu 10 min, nuosėdos disperguojamos 50  $\mu$ l dejonizuoto vandens ir 5  $\mu$ l lašas išdžiovinamas ant silicio padėklo. Su skenuojančiu elektronų mikroskopu FEI Quanta 200 FEG atliekama susintetintų metalų nanodalelių detali dydžio ir formos analizė. Šis mikroskopas tinkamas naudoti laidžių ir nelaidžių medžiagų paviršiaus vaizdinimui. Įrenginys gali veikti aukšto ir žemo vakuumo režimais (nuo  $< 6 \cdot 10^{-4}$  Pa iki 4000 Pa), o maksimali antrinių elektronų generuojama skiriamoji geba yra 1,2 nm [50].

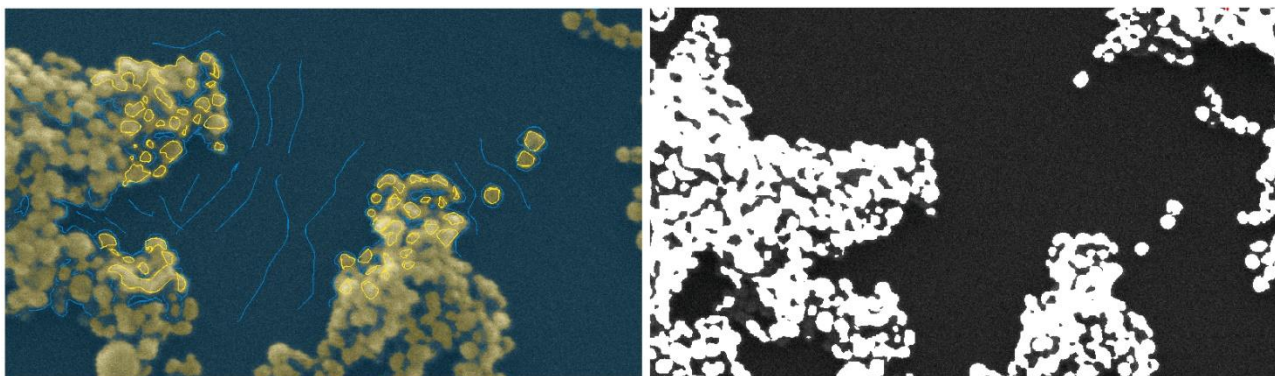


15 pav. SEM principinė schema [52]

## 2.5 Nanodalelių dydžio skirstinių nustatymas

Siekiant išanalizuoti gautų metalų nanodalelių morfologiją ir dydžių skirstinį, turimos SEM mikrofotografijos yra apdorojamos mašininio mokymo algoritmu paremta programa „Ilastik“ [53] ir atviro kodo vaizdų apdirbimo paketu „Fiji“ [54]. Visos veiklos sėkmė stipriai priklauso nuo turimų vaizdų analizės. Vaizdų apdorojimas, jų segmentavimas, objektų sekimas ir skaičiavimas reikalauja daug laiko ir atsakomybės, todėl atliekant tai rankiniu būdu dažnai įveliamos klaidos. Naudojant automatinio arba pusiau automatinio vaizdų apdorojimo programas, kaip šiuo atveju „Ilastik“, tinkamas parametrų parinkimas leidžia programai automatiškai išspręsti net ir sudėtingiausius skaičiavimų ir vaizdų apdorojimo užduotis. „Ilastik“ programoje pikselių ir objektų parametrai yra apskaičiuojami sudėtingais netiesiniais algoritmais. Remiantis teisingai vartotojo pateiktais objektų klasių priskyrimo pavyzdžiais algoritmas sukuria tuos klasių atskyrimo sprendimus, kuriuos priskiria jau viso vaizdo pikseliams ir objektams. Kitaip tariant vartotojas pateikia norimus parametrus, kad algoritmas būtų prižiūrimas ir tinkamai apmokomas. Programos parametrizavimas yra pagrindinė mašininio mokymo savybė, kuri tinkama naudoti net ir nepatyrusiam vartotojui, sutaupant daug laiko tolimesnei analizei. „Ilastik“ yra patogi ir lengvai vartotojo naudojama programa. Ji greitai ir tiksliai optimizuoja gautus mokymus grąžindama galutinį rezultatą naudotojui. Algoritmo mokymas vyksta paprastu vaizdų žymėjimu pelės paspaudimu arba brūkštelėjimu ant objektų. Jeigu vaizdų klasifikavimas ir apmokymas yra netikslus arba ne toks kokio norima, galima iš naujo apmokyti programą papildomais objektų žymėjimais. Atlikti nauji ir palikti senieji vaizdų žymėjimai padidina informacijos kiekį, kurį turi apdoroti algoritmas, tačiau tai lemia papildomą ir daug tikslenį objektų ir pikselių analizavimą bei jų klasifikavimą [53].

„Fiji“ yra kitos populiarios programinės įrangos „ImageJ“ atšaka, skirta įvairių vaizdų analizei [54]. Šis paketas kaip ir „Ilastik“ naudoja sudėtingus algoritmus, kad būtų galima greitai apdoroti pateiktus vaizdus. Šiame darbe „Fiji“ programa yra naudojama nustatyti nanodalelių dydį, jų skirstinį. Tai atliekama po SEM mikrofotografijų apdorojimo su „Ilastik“ programa.



**16 pav.** SEM mikrofotografijų apdorojimo procesas su „Ilastik“ programine įranga. Algoritmas apmokomas aptikti ir identifikuoti pažymėtus objektus, kurie vėliau yra klasifikuojami į grupes jau pačios programos

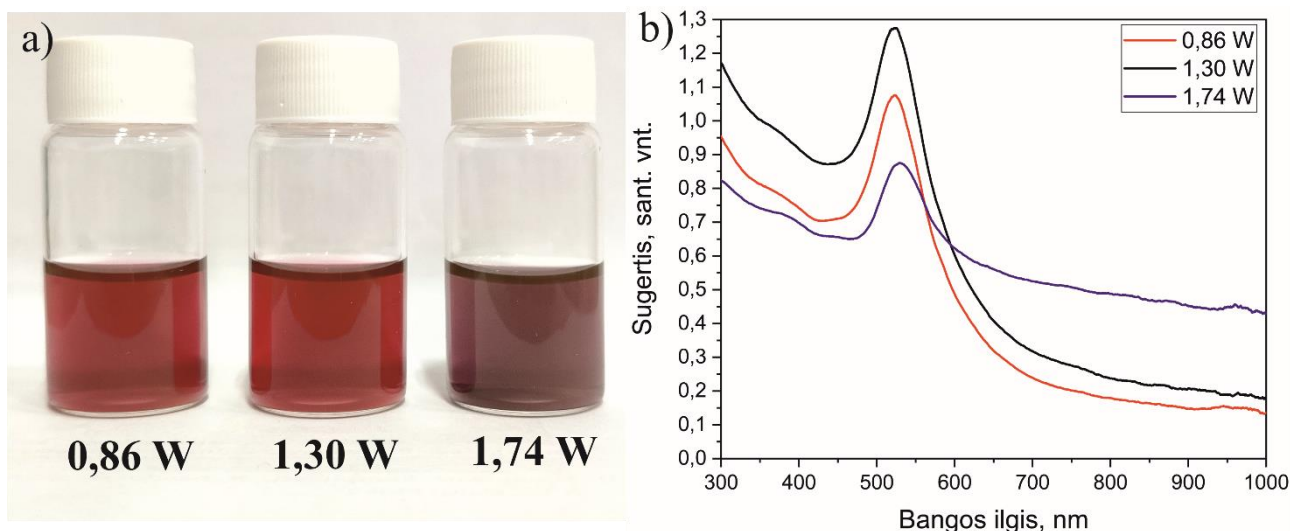
### 3 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1 Lazerio parametrų parinkimas nanodalelių sintezei

Šio darbo metu naudojant 1030 nm bangos ilgio femtosekundinį lazerį atlikti lazerinės abliacijos skystyje eksperimentai. Susintetintos sidabro bei aukso nanodalelės, kurių koloidiniai tirpalai vizualiai išsiskiria atitinkamai geltona ir raudona spalvomis. Toks koloidinių tirpalų nusidažymas atsiranda dėl LSPR, kuris lemia išskirtinę šviesos sugertį ir sklaidą [37].

LAL proceso parametrai, tokie kaip lazeris, optinė sistema, abliuojamas taikinys, skystis, kuriame yra bandinys, yra esminiai ir turintys didelės įtakos galutiniam rezultatui. Literatūroje abliacijos greitis ir nanodalelių išeiga, kurie aiškinami kaip gautas medžiagos kiekis per tam tikrą proceso laiką, priklauso nuo daugelio LAL parametrų ir naudojami apibūdinant ar lyginant proceso galimybes [55]. Taigi šiame darbe siekiant išsiaiškinti, kokios sąlygos lemia didžiausią nanodalelių išeigą, naudojant LAL metodą, buvo atlikti lazerio galios, pasikartojimo dažnio, lazerio spindulio skenavimo greičio ir taikinio paviršiaus ploto skenavimo tipo įtakos eksperimentai. Dalelių išeiga preliminariai gali būti vertinama išmatavus optinės sugerties spektrus. Matavimus atliekant vienodomis sąlygomis, t. y. dalelės disperguotos toje pačioje terpėje, vienodas optinis kelias, galima kokybiškai palyginti absorbuojančių dalelių kiekį tirpale. Didėjant dalelių kiekiui tirpale, sugerties vertė taip pat didėja. Atliekant proceso parametrų įtakos eksperimentus pagrindinis vertintas parametras buvo dalelių išeiga, kuri vertinta analizuojant optinius sugerties spektrus.

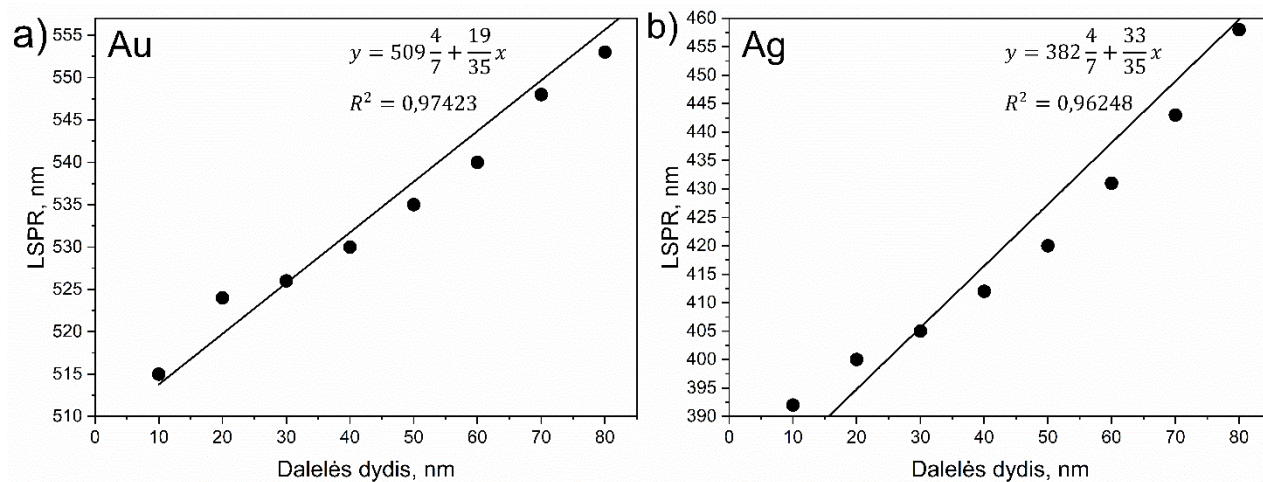
17 paveikslo a) dalyje pavaizduoti aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai ir b) dalyje atitinkami jų sugerties spektrai, gauti naudojant femtosekundinį lazerį, kurio galia yra keičiama nuo 0,86 W iki 1,74 W, tačiau išlaikomas pastovus 200 kHz impulsų pasikartojimo dažnis ir 10 000 imp/mm impulsų tankis. Iš rezultatų matyti, kad naudojant 1,30 W lazerio galią, gaunamas koloidas, kurio sugerties smailės intensyvumas ir jos plotis yra didžiausias. Tai reiškia, kad susintetinamas didelis kiekis aukso nanodalelių, o jų dydžių skirstinys turėtų būti platesnis lyginant su kitais koloidais. Pastebėta, kad koloidų sugerties smailių padėtis, didinant lazerio galią, nežymiai slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę. Kai lazerio galia yra 0,86 W, LSPR smailės padėtis yra ties 522 nm, kai galia padidinta iki 1,30 W, LSPR padėtis pasislenka iki 525 nm, o su 1,74 W lazerio galia sugerties smailė dar labiau pasislenka į ilgesnių bangos ilgių pusę iki 529 nm. Naudojant MiePlot programinę įrangą, buvo apskaičiuoti teoriniai metalų nanodalelių dydžiai, kurie palyginami su turimų koloidų LSPR vertėmis (žr. 18 pav. a)). Rezultatai parodo, kad esant mažiausiai lazerio galiai (0,84 W), vidutinis aukso nanodalelių dydis yra apie 17 nm, kai galia 1,30 W, vidutinis dalelių dydis yra apie 25 nm, o kai naudojama didžiausia galia (1,74 W) dalelių dydis siekia 38 nm. Apibendrinti gautų aukso nanodalelių dydžio, koloidų sugerties rezonanso smailės padėčių ir pusplėčio (FWHM) rezultatai, priklausomai nuo naudojamos lazerio galios, pateikti 1 lentelėje. 1,30 W lazerio galia suformuotas koloidinis tirpalas įvertinus optinius matavimus ir vizualiai buvo intensyviausios spalvos, todėl tolesniuose tyrimuose buvo pasirinkta naudoti šią galią.



**17 pav.** Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų optinės sugerties spektrai (b), priklausomai nuo naudotos lazerio galios

**1 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo naudotos lazerio galios

Lazerio galia, W	0,86	1,30	1,74
LSPR smailės padėtis, nm	522	525	529
FWHM, nm	75	83	59
Aukso nanodalelių dydis, nm	17	25	38

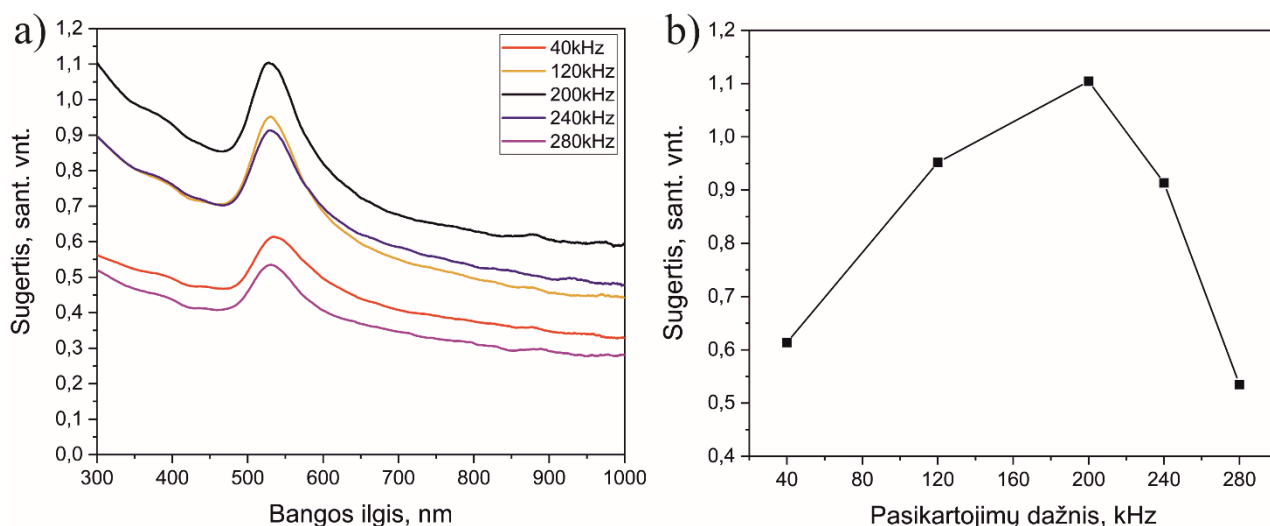


**18 pav.** Paskaičiuotas teorinis aukso (a) ir sidabro (b) metalų nanodalelių dydžio ir LSPR smailės padėties sąryšis. Grafikuose esanti teorinė kreivė skirta rezultatų tendencijai sekti

Nustačius optimalią lazerio galią (1,30 W) toliau buvo įvertinta, kokią įtaką metalo nanodalelių sintezei turi lazerio impulsų pasikartojimų dažnis. Šiuo atveju keičiamas dažnis nuo 40 kHz iki 280 kHz, lazerio galia išlaikoma pastovi 1,30 W, impulsų tankis 10 000 imp/mm. Koloidų optinės sugerties spektrai (žr. 19 pav. a)) parodo, kad esant tam tikram pasikartojimų dažniui pasiekiamas didžiausias intensyvumas, kas indikuoja didesnę nanodalelių kiekį. Pastebėta, kad didinant pasikartojimų dažnį nuo 40 kHz, koloido sugerties optinis tankis didėja. Padidinus pasikartojimų



dažnį iki 200 kHz sugerties smailė pasiekė maksimalią vertę. Toliau didinant šio parametro vertę, koloidų optinis tankis pradeda mažėti (žr. 19 pav. b)). Panašiai kinta ir sugerties smailių pusplotis. Didinant pasikartojimų dažnį, smailės plotis mažėja, kol pasiekia mažiausią vertę, o po to toliau didinant dažnio vertę, smailė pradeda platiėti. Tai reiškia, kad ties 200 kHz ir 240 kHz dalelių dydžiai skirstinys yra siauriausias. Plazmonų rezonanso smailės padėtis nežymiai kinta nuo naudoto dažnio. Kai naudojamas 40 kHz pasikartojimų dažnis, LSPR yra ties 534 nm, naudojant 200 kHz LSPR pasislenka į trumpesnių bangos ilgių pusę iki 525 nm, o toliau didinant pasikartojimų dažnį iki 280 kHz, plazmonų rezonansas pasislenka į ilgesnių bangos ilgių pusę iki 530 nm. Nustatius sugerties smailių padėtis, šios vertės lyginamos su teoriškai paskaičiuotomis vertėmis (žr. 18 pav., a)). Taip nustatomas teorinis nanodalelių dydis, priklausomai nuo naudotų parametrų. Taigi šiuo atveju vidutinis dalelių dydis gali kisti nuo 25 nm iki 48 nm. 2 lentelėje pateikta aukso nanodalelių koloidinių tirpalų plazmonų rezonanso smailės padėtis, FWHM ir teorinis nanodalelių dydis, priklausomai nuo naudoto lazerio impulsų pasikartojimų dažnio. Nustatyta, jog optimalus lazerio impulsų pasikartojimų dažnis yra 200 kHz.



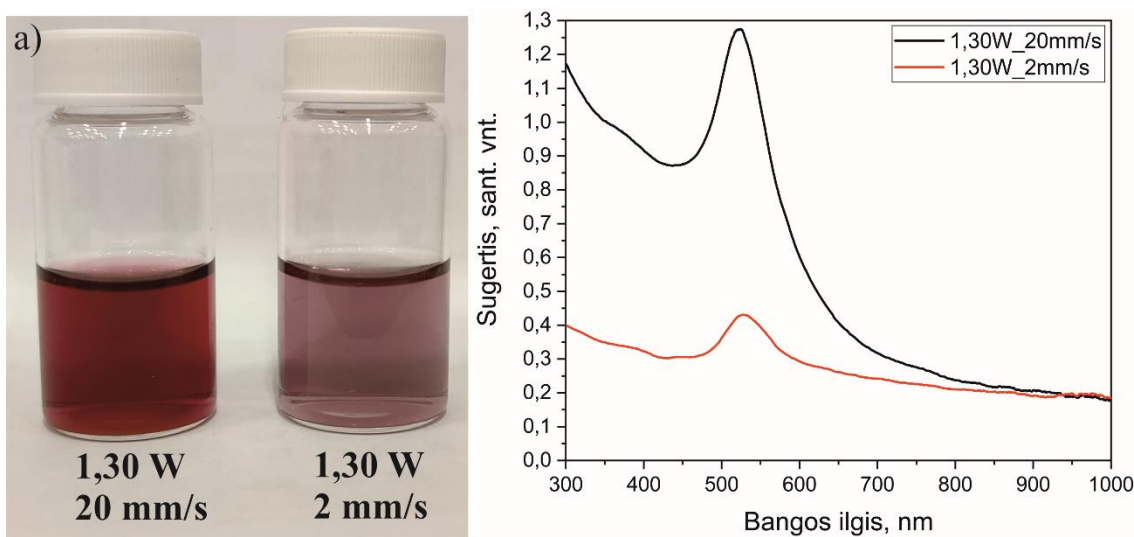
**19 pav.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų optiniai sugerties spektrai (a) ir koloidų optinio tankio kitimas (b), priklausomai nuo naudoto lazerio impulsų pasikartojimų dažnio

**2 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo naudoto lazerio impulsų pasikartojimų dažnio

Pasikartojimų dažnis, kHz	40	120	200	240	280
LSPR smailės padėtis, nm	534	530	525	529	530
FWHM, nm	106	80	77	72	83
Aukso nanodalelių dydis, nm	48	40	25	38	40

Tolimesniame etape buvo ištirta lazerio impulsų tankio vertės įtaka dalelių formavimui. Impulsų tankis buvo keistas nuo 10 000 imp/mm iki 100 000 imp/mm. Tai reiškia, kad atitinkamai keičiasi ir taikinio skenavimo greitis nuo 20 mm/s iki 2 mm/s. Eksperimentai vykdomi esant 1,30 W lazerio galiai ir 200 kHz impulsų pasikartojimų dažniui. Atliekant šiuos bandymus pastebėta, jog skenavimo greitis turi įtakos susintetinamų nanodalelių kiekiui. Esant didesniam taikinio skenavimo greičiui, gautos aukso nanodalelių koloidinių tirpalų optinio sugerties spektro smailės yra daug didesnės

intensyvumo negu atliekant eksperimentus su mažesniu skenavimo greičiu. Šiuo atveju koloidų optinis tankis skiriasi net 3 kartus. Sugerties smailių FWHM vertės kinta nežymiai. Kai naudojamas 20 mm/s skenavimo greitis, sugerties smailė plėtėja. Plazmonų rezonanso smailės padėtis nežymiai slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę nuo 525 nm iki 527 nm, priklausomai nuo skenavimo greičio, taigi ir vidutinis dalelių dydis yra 25 – 31 nm intervale. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrai ir jų priklausomybė nuo taikinio skenavimo greičio pateikti 20 paveikslo b) dalyje, o 3 lentelėje yra pateiktos LSPR smailių padėtys ir teoriniai dalelių dydžiai. Kadangi žymiai didesnio intensyvumo signalas gautas naudojant 10 000 imp/mm vertę, tolesniuose eksperimentuose buvo naudojama ši vertė.



**20 pav.** Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų optiniai sugerties spektrai (b), priklausomai nuo taikinio paviršiaus skenavimo greičio

**3 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo taikinio paviršiaus skenavimo greičio

Taikinio skenavimo greitis, mm/s	20	2
Impulsų tankis, imp/mm	10 000	100 000
LSPR smailės padėtis, nm	525	527
FWHM, nm	83	69
Aukso nanodalelių dydis, nm	25	31

Galiausiai buvo ištirta skenavimo rašto įtaka. Remiantis atliktų eksperimentų rezultatais buvo pasirinkti tolimesni lazerio parametrai: 1,30 W lazerio galia, 200 kHz impulsų pasikartojimų dažnis, 10 000 imp/mm impulsų tankis ir 20 mm/s taikinio skenavimo greitis. 13 paveiksle pateikti maketai, kaip buvo valdomas lazerio spindulys. Šio eksperimento idėja panaši su prieš tai buvusiu eksperimentu, kai keičiamas paviršiaus skenavimo greitis. Stengiamasi rasti tokį paviršiaus skenavimo raštą, kad lazerio spindulio ir medžiagos sąveika būtų maksimali, sumažinant šalutinius efektus, stabdančius abliacijos proceso efektyvumą.

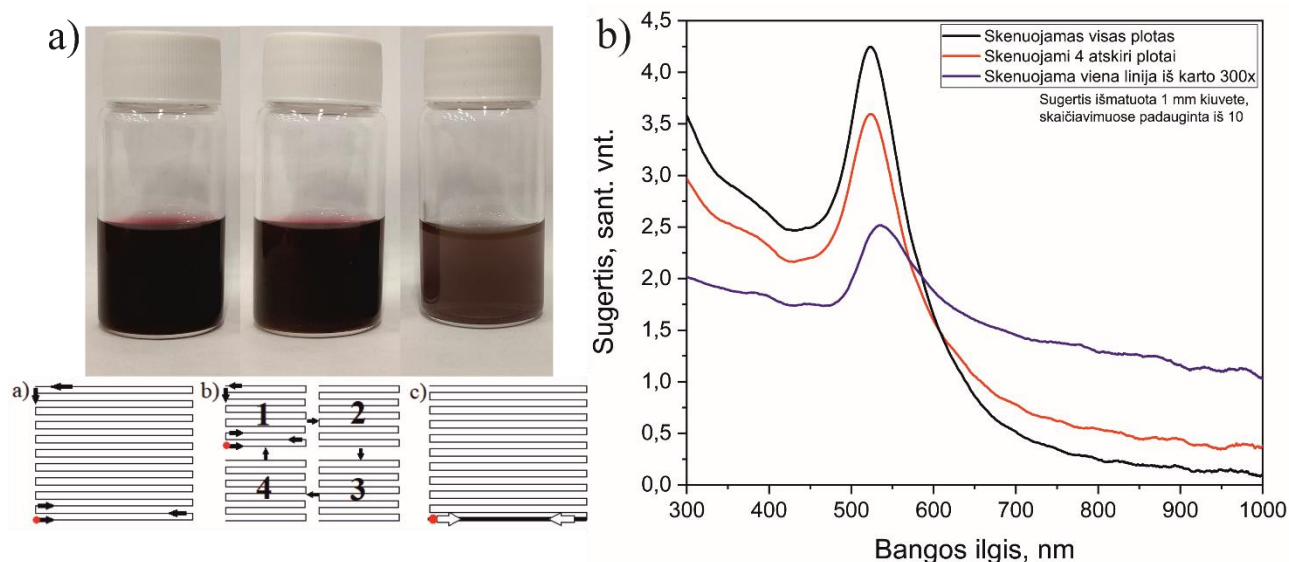
Programinėje įrangoje „SCA“ parašomas kodas, kurį vykdydamas lazerio spindulys atliks:

a) taikinio abliaciją skenuojant apibrėžtą plotą iš apašios į viršų 300 kartų;

b) keturių atskirų, bet mažesnių plotų skenavimą 300 kartų;

c) taikinio abliaciją, kai skenuojama viena linija iš karto 300 kartų (vėliau šie metodai bus minimi tiesiog a), b) ir c) trumpiniais).

Verta paminėti, kad tik šių bandymų metu abliuojamas plotas padidintas 4 kartus (3 mm x 3 mm), taigi ir proceso laikas pailgėjo taip pat 4 kartus iki 1 h 19 min. Atlikus visus tris eksperimentus gauti aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai nusidažė itin tamsiai raudona spalva, išskyrus koloidą, gautą trečiuoju būdu, kai proceso metu abliuojama viena linija 300 kartų (21 pav., a). Šis koloidas atrodo skaidresnis ir pilkesnis. 21 paveikslo a) dalyje pavaizduoti suformuoti aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai, o po jais atitinkamai priskirti abliuojamo ploto tipai. Koloidinių tirpalų sugerties spektrai pasižymi itin dideliu optiniu tankiu, kuris skiriasi net 4 kartus, lyginant su įprastomis mažesnio abliuojamo ploto ir trumpesnio proceso laiko sąlygomis. Tai reiškia, kad tokios sąlygos yra palankios sintetinti didelį kiekį metalo nanodalelių. Smalių plotis, visų rezultatų atveju, yra panašus ir kinta 77 – 80 nm riboje. Taigi dalelių dydžių skirstinys palyginti yra siauras. LSPR smalių padėtys, atlikus skenavimą a) ir b) metodais, yra labai panašios ir atitinkamai yra ties 523 nm ir 524 nm. Didėsnis skirtumas pastebimas c) skenavimo būdu atliktame koloido, kurio LSPR smailės intensyvumas yra kur kas mažesnis, o jos padėtis pasislinkusi į ilgesnių bangos ilgių pusę ties 536 nm (žr. 21 pav. b)). Taip galėjo atsitikti dėl ilgesnės lazerio ir medžiagos sąveikos tam tikrame paviršiaus plote. Kai taikiny yra kaitinamas, jis nespėja atvėsti, o taikinio paviršius dėl padidėjusios temperatūros gali būti deformuojamas ir lazerio spindulys dėl to išsklaidomas. Tuo pačiu lazerio spindulys gali būti išsklaidomas dėl sąveikos su skystyje pasklidusiomis nanodalelėmis, kurios pakliūva į spindulio kelią [37]. Taigi atlikus šiuos eksperimentus matyti, jog geriausias metodas abliuoti taikinio paviršius yra tiesiog skenuojant apibrėžtą plotą iš apačios į viršų (a skenavimo schema). Taip bus gaunamas ne tik didžiausias nanodalelių kiekis, bet ir mažiausiai pažeistas taikinio paviršius.



**21 pav.** Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų sugerties spektrai (b), priklausomai nuo taikinio skenuojamo paviršiaus ploto tipo

**4 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo taikinio paviršiaus ploto skenavimo tipo

Skenuojamo paviršiaus ploto tipas	Skenuojamas visas plotas (a)	Skenuojami 4 atskiri mažesni plotai (b)	Skenuojama viena linija iš karto 300 kartų (c)
LSPR smailės padėtis, nm	523	524	536
FWHM, nm	78	80	77
Aukso nanodalelių dydis, nm	18	20	52

Taigi iš gautų rezultatų matyti, kad metalo nanodalelių sintezė lazerinės abliacijos metodu yra efektyvus ir patikimas būdas. Atlikus eksperimentus nustatyti optimalūs lazerio parametrai aukso nanodalelių formavimui. Visi tolimesni lazerinės abliacijos eksperimentai yra atliekami išlaikant vienodas lazerio parametrų sąlygas: parinkta 1,30 W lazerio galia, 200 kHz impulsų pasikartojimų dažnis, 10 000 imp/mm impulsų tankis, taikinio paviršiaus plotas veikiamas 300 lazerio pasikartojimų ciklu. Tai reiškia, kad pilnas abliacijos ciklas vienam procesui atlikti yra 19 min ir 31 s. Tokie parametrai pasirinkti neatsitiktinai, nes jų metu gautų koloidinių tirpalų optinis tankis yra didžiausias. Apibendrinti lazerinės abliacijos eksperimentų metu naudoti sistemos parametrai pateikti 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Lazerinės abliacijos eksperimentuose naudoti lazerinės sistemos parametrai

Vidutinė lazerio galia, W	1,30
Impulsų tankis, imp/mm	10 000
Ciklų skaičius	300
Pilnos abliacijos trukmė, min : s	19 : 31
Pasikartojimų dažnis, kHz	200
Lazeriu veikiamas paviršiaus plotas, mm	1,5 x 1,5

Keičiant lazerio parametrus ar lazerio-taikinio sąveikos tipą lengvai galima moduluoti išgaunamų nanodalelių kiekį ar jų dydį. Literatūroje lazerio galia ir pasikartojimų dažnis yra laikomi vieni svarbiausių lazerinės abliacijos parametrų, kurie apibūdina išgaunamą nanodalelių kiekį proceso metu. Praktikoje dažniau vietoje šių sąvokų naudojamos impulsų energijos ir įtėkio sąvokos. Impulsų energija tai vidutinės galios ir pasikartojimų dažnio santykis. Šiame darbe, jeigu dažnis išlaikomas pastovus 200 kHz, o keičiama galia 0,86 W, 1,30 W ir 1,74 W atitinkamai turėsime impulsų energiją lygią 4,3  $\mu\text{J}$ , 6,5  $\mu\text{J}$  ir 8,7  $\mu\text{J}$ . Įtėkis yra impulsų energijos ir sufokusuoto spindulio dėmės ploto santykis, taigi šiuo atveju darbe išlaikant vėl tuos pačius lazerio naudojamus parametrus įtėkis atitinkamai yra lygus 1,4  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ , 2,1  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ir 2,8  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Taigi norint keisti lazerio įtėkio vertę užtenka pakeisti naudojamo lazerio galią, pasikartojimų dažnį ar lazerio spindulio dėmės plotą. Abliacijos metu labai svarbu tinkamai parinkti lazerio galią, nes nuo to priklausys spindulio prasiskverbimo gylis į medžiagą, energijos perdavimas iš laisvųjų elektronų į gardelę, elektronų-fononų šiluminio perdavimo laikas. Esant didelėms lazerio galioms šie procesai turi įtakos nepageidaujamos plazmos efektams susidaryti, sumažinti abliacijos tikslumą ir išgaunamų nanodalelių kiekį. Dirbant su mažos galios lazeriu gali neužtekti energijos paveikti taikinio paviršių, todėl sumažėja proceso efektyvumas. Taigi parinkus tinkamą lazerio galią abliacijos proceso metu

išvengiami nepageidaujami šalutiniai efektai ir nanodalelių produktyvumas išlaikomas didžiausias [56].

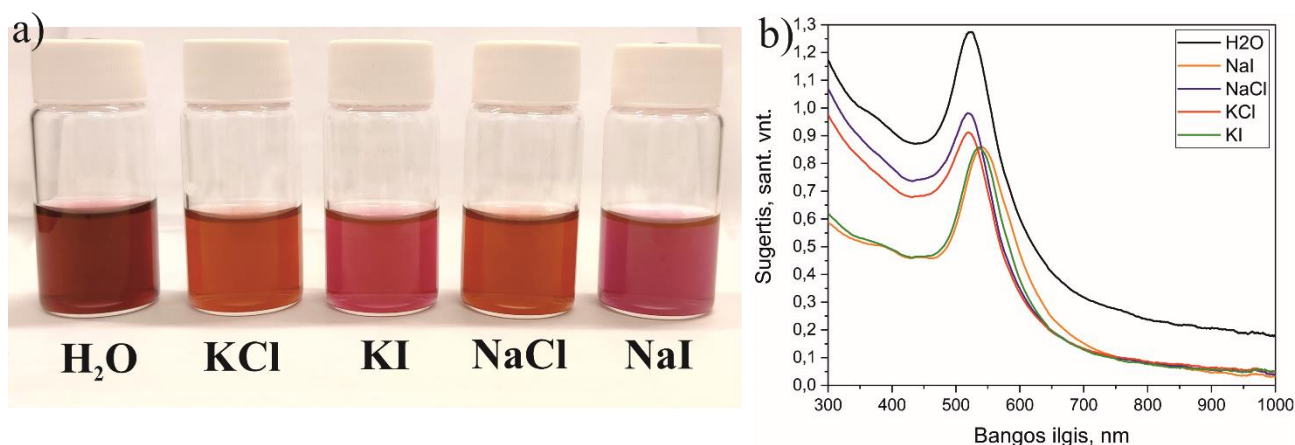
N. V. Tarasenko savo darbe [57] atliko lazerinę abliaciją su aukso taikiniu distiliuotame vandenyje. Naudojant 532 nm bangos ilgio ns trukmės impulsus ir keičiant lazerio įtėkio vertę nuo  $10 \text{ J/cm}^2$  iki  $250 \text{ J/cm}^2$  buvo susintetinti aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai, kurių optinės sugerties smailių vertės kinta nuo 525 nm iki 535 nm, o tai atitinka šiame darbe gautus rezultatus nors ir naudoti trumpesni impulsai. Autorius teigia, kad suformavo sferinės formos aukso nanodaleles, kurių dydis yra 5 – 30 nm intervale. Didžiausias nanodalelių kiekis gaunamas naudojant didžiausio lazerio įtėkio vertę [57]. Tuo tarpu R. Streubel'io [62] darbe yra formuojamos platinos, aukso, sidabro ir kitų metalų nanodalelės lazerinės abliacijos vandenyje metodu. Darbe tyrėjai keičia lazerio impulsų pasikartojimų dažnį nuo 1,2 MHz iki 10,1 MHz. Jie pastebėjo, kad didinant pasikartojimų dažnio vertę, nanodalelių abliacijos efektyvumas visą laiką didėja. Didžiausias nanodalelių formavimo kiekis pasiekiamas iki 4 g/h. Dalelės yra sferinės formos, o jų dydis siekia iki 10 nm [62]. Lyginant šių autorių ir mūsų rezultatus galima pastebėti, kad mūsų atveju abliacijos efektyvumas turi įsisotinimo vertę ir ne visada didėja iki maksimalios vertės taip kaip minėtų autorių rezultatuose.

### 3.2 Nanodalelių formavimas skirtingose terpėse

Metallų nanodalelių morfologijos kontrolė sintezės metu sulaukia itin daug dėmesio, nes dauguma nanodalelių savybių būtent priklauso nuo jų formos. Keičiant dalelių dydį ar formą atitinkamai kinta ir sugerties spektras arba net atsiranda papildomų plazmonų rezonanso modų [63]. Fotošvitinimas yra vienas iš įrankių skirtų dalelių formos valdymui. Yra atlikta eilė tyrimų, kuriuose naudojant lazerio šviesą yra apšviečiami metallų nanodalelių koloidiniai tirpalai, o tai lemia dalelių fragmentavimą arba jų lydymą, taip didinant arba mažinant nanodalelių dydį. Tokiu būdu dažniausiai gaunamos de ja tik sferinės nanodalelės. Vis dėlto yra sąlygų, kaip tas sferines nanodaleles paversti kitų formų nanodalelėmis. Tam tikslui, lazerinės abliacijos skystyje metu, papildomai į vandeninę terpę yra pridėjama įvairių paviršiaus aktyvių medžiagų, elektrolitinių tirpalų, kurie pakeičia vandens pH, jo klampą ar kitas savybes [38].

Terpės įtaka iširta formuojant sidabro ir aukso nanodaleles lazerinės abliacijos metodu, naudojant nustatytus optimalius formavimo parametrus. Tyrimų metu įvertinta terpės (vanduo, chloridų ir jodidų druskų, natrio citrato tirpalai bei polisorbata s (Tween 80)), kurioje patalpintas taikiny s, įtaka nanodalelių formai ir dydžiui. Iškart po lazerinės abliacijos proceso vizualiai galima pastebėti formavimo terpės įtaką, kadangi skiriasi suformuotų tirpalų spalva. Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai, susintetinti chloridų ir jodidų druskų tirpaluose, pateikti 22 paveikslo a) dalyje, o jų atitinkami optinės sugerties spektrai 22 paveikslo b) dalyje. Lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonansas, priklausomai kurioje terpėje yra aukso nanodalelės, kinta nuo 518 nm iki 542 nm. Teoriškai tai galėtų reikšti, kad aukso nanodalelių dydis svyruoja tarp 10 nm ir 61 nm (žr. 18 pav., a)). Lyginant koloidinių tirpalų sugertis skirtingose terpėse matyti, kad koloido sugerties padėtis de jonizuotame vandenyje yra ties 525 nm, chloridų druskų tirpaluose LSPR smailės padėtis slenka į trumpesnių bangos ilgį pusę ties 518 – 519 nm, o jodidų druskų tirpaluose plazmonų rezonanso smailė slenka į ilgesnių bangos ilgių pusę ties 536 – 542 nm. Sugerties smailių FWHM vertės visais atvejais svyruoja 81 – 89 nm riboje. Taigi aukso nanodalelių dydžių skirstinys visose terpėse yra panašus. Suformuotų aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir teorinis nanodalelių dydis, priklausomai nuo naudojamos skirtingos aplinkos terpės, pateikti 6 lentelėje. LSPR smailių intensyvumas šiuo atveju parodo, kad didžiausias optinis tankis ir didžiausias nanodalelių kiekis yra

gaunamas dejonizuotame vandenyje, šiek tiek mažiau gaunasi chloridų tirpaluose, o mažiausias koloidų sugerties intensyvumas gaunamas jodidų tirpaluose.

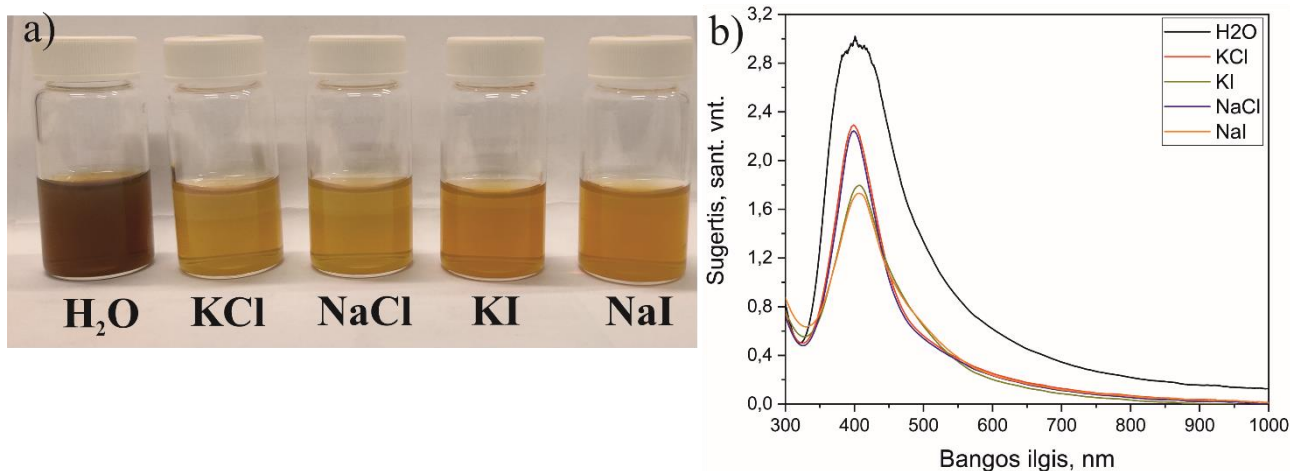


**22 pav.** Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų sugerties spektrai (b) suformuoti skirtingose terpėse

**6 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo formavimo terpės

Terpės rūšis	H <sub>2</sub> O	KCl	KI	NaCl	NaI
LSPR smailės padėtis, nm	525	519	536	518	542
FWHM, nm	83	81	89	84	82
Aukso nanodalelių dydis, nm	25	10	52	10	61

Toks pat tyrimas atliktas ir su sidabro taikiniu. Sidabro metalo nanodalelės buvo susintetintos lazerinės abliacijos metodu tokios pačios koncentracijos (0,2 mM) halogenų druskų tirpaluose. Gauti nanodalelių koloidiniai tirpalai nusidažė geltona spalva (23 pav., a)). Išmatavus suformuotų koloidų optinės sugerties spektrus pastebėta, kad jie būdingi sidabro nanodalelių LSPR vertėms [68]. Sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrai pateikti 23 paveikslo b) dalyje. Priklausomai nuo terpės, sugerties smailės padėtis kinta nuo 398 nm iki 408 nm. Šiuose eksperimentuose plazmonų rezonanso sugerties smailės padėtis kitimas yra panašus kaip ir aukso nanodalelių koloidinių tirpalų atveju. Pastebėta, kad LSPR padėtis dejonizuotame vandenyje yra ties 401 nm, chloridų druskų tirpaluose LSPR smailė slenka į trumpesnių bangos ilgių pusę iki 398 nm, o naudojant jodidų druskų tirpalus sugerties smailės padėtis pasislenka į ilgesnių bangos ilgių pusę iki 408 nm. Nanodalelių dydis lyginamas su teoriškai paskaičiuotomis dalelių dydžių ir sugerties pasiskirstymo vertėmis (žr. 18 pav. b)). Taip yra įvertintas teorinis sidabro nanodalelių dydis, kuris kinta nuo 17 nm iki 33 nm. Verta paminėti, kad nors sugerties smailių padėtis nekinta taip drastiškai, keičiant terpės rūšį, tačiau pastebimas sugerties smailių intensyvumo bei smailės pločio kitimas. Šiuo atveju galima sugrupuoti tirpalus suformuotus vandenyje, chloriduose ir jodiduose. Šie palyginimai matyti 7 lentelėje, kur pateikti sidabro nanodalelių sugerties smailių rezultatai ir vidutinis teorinis dalelių dydis.



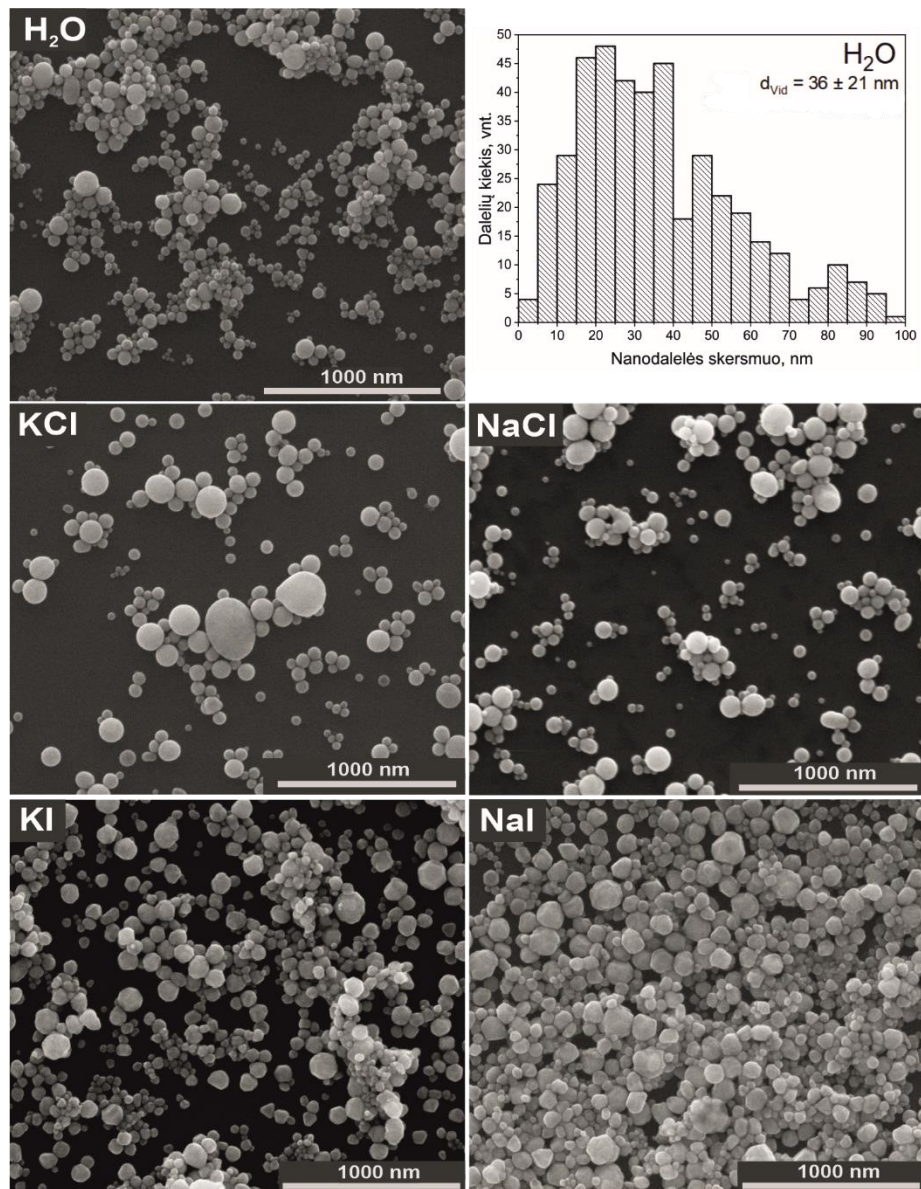
**23 pav.** Sidabro nanodalelių koloidiniai tirpalai (a) ir jų sugerties spektrai (b) suformuoti skirtingose terpėse

**7 lentelė.** Sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo formavimo terpės

Terpės rūšis	H <sub>2</sub> O	KCl	KI	NaCl	NaI
LSPR smailės padėtis, nm	401	398	408	398	408
FWHM, nm	111	75	87	74	92
Sidabro nanodalelių dydis, nm	20	17	33	17	33

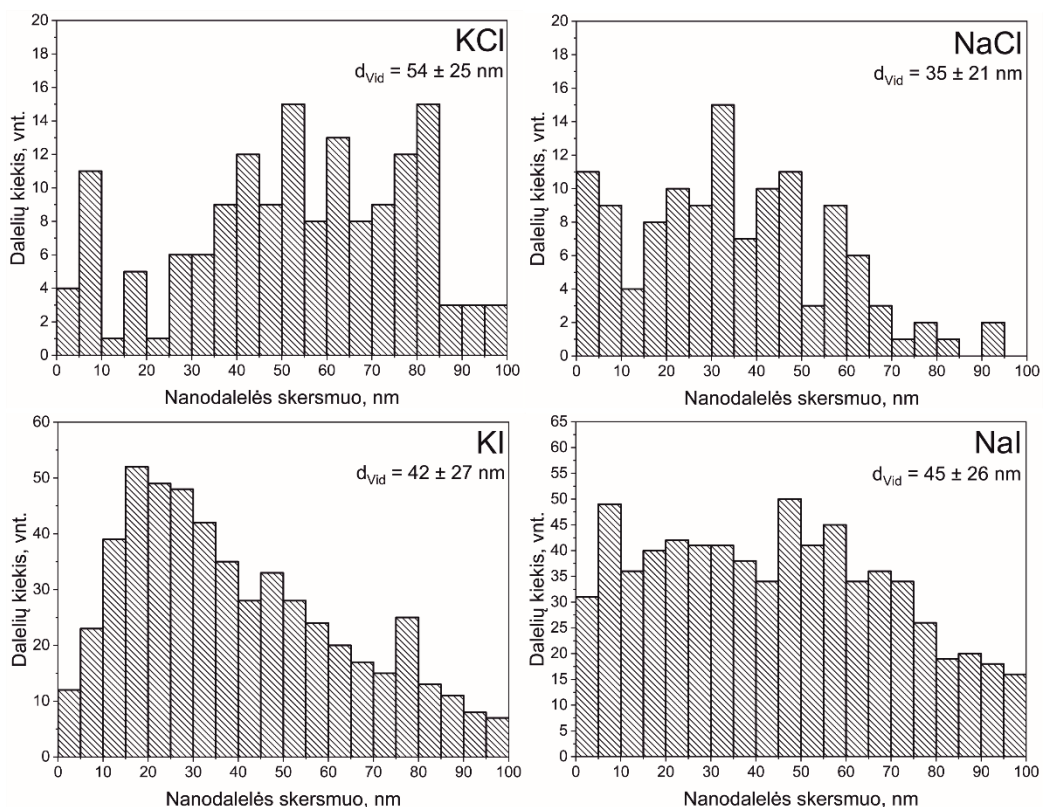
Suformuotų dalelių morfologija ištirta su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, o mikrofotografijos pateiktos 24 ir 26 paveiksluose. 24 paveiksle pateiktos aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Čia matyti, kad aukso nanodalelės, susintetintos dejonizuotame vandenyje, yra sferinės formos, kurių dydis vidutiniškai siekia  $36 \pm 21$  nm. Šių nanodalelių dydžio skirstinys pateiktas 24 paveikslo histogramoje. Svarbu paminėti, kad dalelių dydis įvertintas analizuojant SEM mikrofotografijas su programine įranga „Ilastik“. Kadangi analizuojama tik maža dalis matomų nanodalelių, todėl jų dydis nežymiai skiriasi nuo prieš tai teoriškai paskaičiuotų verčių.

Kitose SEM mikrofotografijose pateiktos aukso nanodalelės, suformuotos halogenų druskų tirpaluose (žr. 24 pav.). Šių nanodalelių dydžių skirstiniai pateikti 25 paveikslo histogramose. Deja aukso nanodalelių formavime KCl ir NaCl druskų tirpalų panaudojimas neparodė žymių skirtumų lyginant su formavimu tiesiog vandenyje. Šiuose tirpaluose gautos nanodalelės vis dar yra sferinės formos, o jų dydis KCl yra  $54 \pm 25$  nm, o NaCl vidutinis dalelių dydis yra  $35 \pm 21$  nm. Tuo tarpu atlikus lazerinę abiaciją KI ir NaI druskų tirpaluose pastebimas aukso nanodalelių morfologinis kitimas. Nanodalelės šiuose tirpaluose neatrodo sferinės, o įgauna netvarkingą formą, galima išvelgti aštresnių kampų. Vidutinis tokių aukso nanodalelių dydis, suformuotų KI tirpale yra  $42 \pm 27$  nm, tuo tarpu NaI suformuotų dalelių dydis siekia  $45 \pm 26$  nm. KI ir NaI dydžių skirstiniuose (žr. 25 pav.) matyti, kad dalelių dydžiai yra pasiskirstę plačiame diapazone. Nors KI vidutinis dalelių dydis yra  $42 \pm 27$  nm, tačiau daugiausiai nanodalelių yra, kurių dydis pasiskirstęs 15 – 20 nm intervale. Tuo tarpu NaI tirpale dalelių dydis taip pat yra įvairus, nors jos vidutiniškai siekia  $45 \pm 26$  nm, tačiau matoma, kad daug dalelių yra, kurių dydis pasiskirstęs 5 – 10 nm ir 45 – 50 nm intervaluose. Lyginant šiuos eksperimentinius rezultatus su paskaičiuotais teoriniais dalelių dydžiais pastebėta, kad labiausiai viena kitai atitinkančios vertės būdingos H<sub>2</sub>O, KI ir NaI terpėse suformuotoms nanodalelėms.



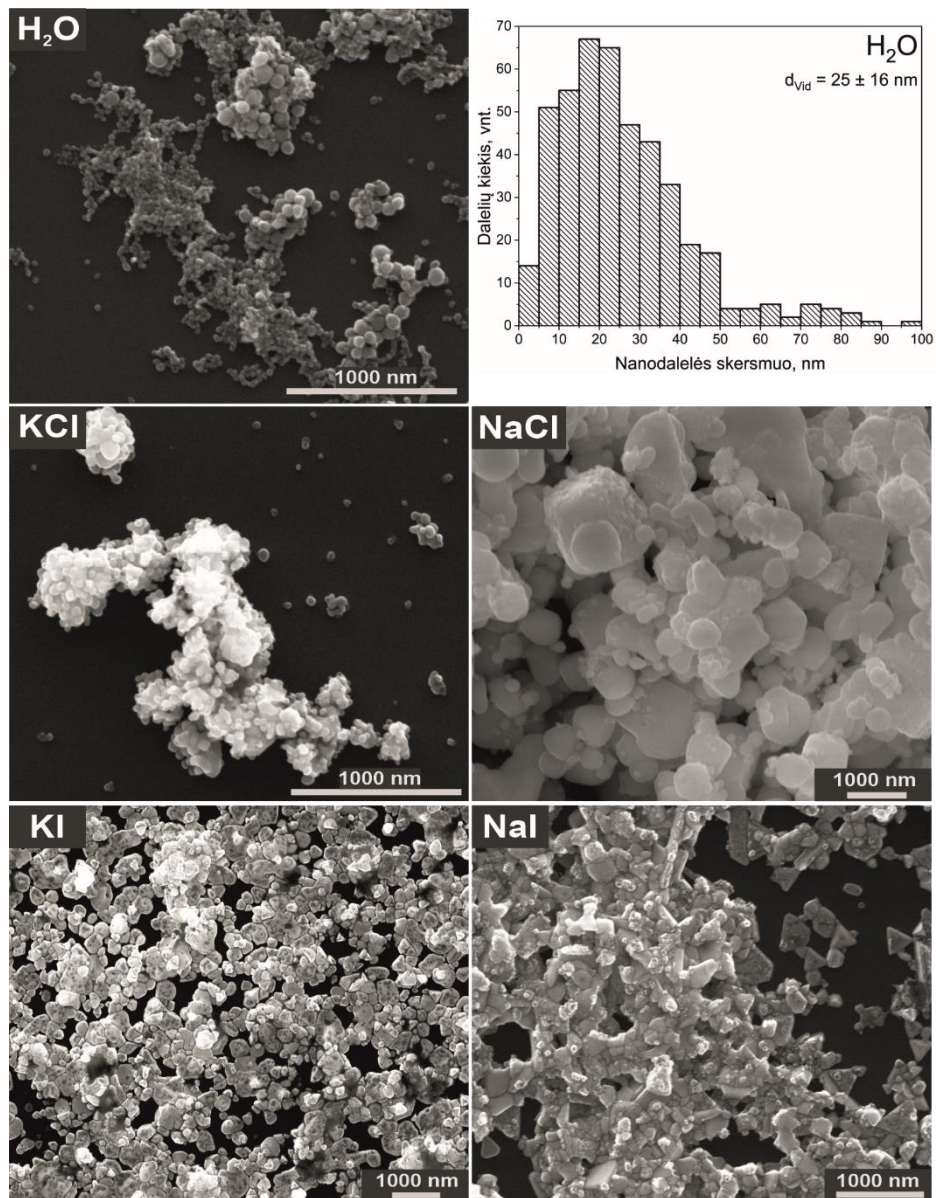
**24 pav.** Aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos dejonizuotame vandenyje ir halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KCl, NaCl bei KI, NaI) tirpaluose. Histogramoje pateiktas aukso nanodalelių, suformuotų dejonizuotame vandenyje, dydžių skirstinys



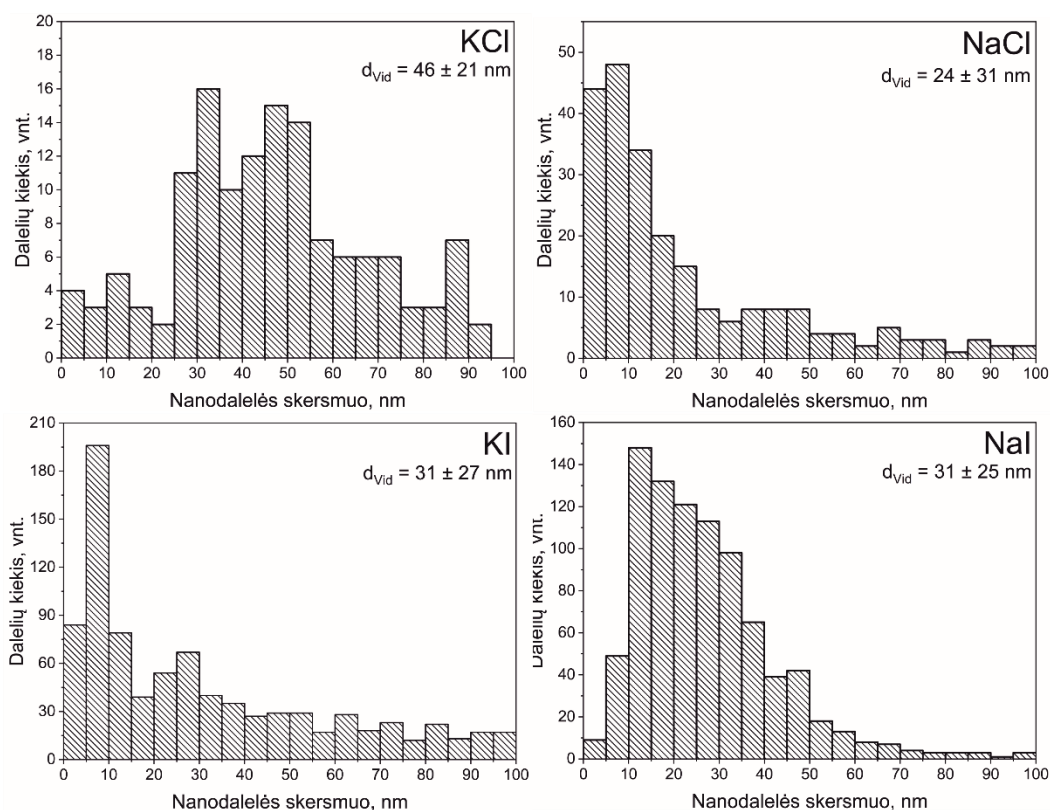


**25 pav.** Aukso nanodalelių, suformuotų skirtingose terpėse, dydžių skirstiniai

Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos pateiktos 26 paveiksle. Atlikus šių nanodalelių analizę matyti, kad sidabro nanodalelės, suformuotos dejonizuotame vandenyje, yra sferinės formos. Jų dydžių skirstinys yra siauresnis nei aukso nanodalelių ir vidutiniškai siekia  $25 \pm 16$  nm. Dalelių dydžio skirstinys pateiktas 26 paveikslo histogramoje, kurioje matyti, kad daugiausiai nanodalelių yra 15 – 20 nm intervale. Pastebėta, jog ištirpusios halogenų druskos turi didesnės įtakos sidabro nanodalelių formavime negu aukso nanodalelėms. KCl ir NaCl tirpaluose gautos nanodalelės išsiskiria netvarkinga struktūra ir forma, o jų dydis atitinkamai yra  $46 \pm 21$  nm ir  $24 \pm 31$  nm (žr. 26 pav.). 27 paveikslo histogramose pateiktos sidabro nanodalelių, suformuotų skirtingose terpėse, dydžių skirstiniai, iš kurių matyti, kad nors KCl vidutinis dalelių dydis siekia  $46 \pm 21$  nm, tačiau daugiausia nanodalelių yra 30 – 35 nm intervale, o NaCl daugiausia nanodalelių, kurios pasiskirstę tarp 5 – 10 nm. Susintetinus sidabro nanodaleles KI ir NaI tirpaluose pastebimas dar didesnis nanodalelių morfologinis kitimas (26 pav.). Šių halogenų tirpalai akivaizdžiai turi didžiausią įtaką nanodalelių formavime, jeigu lyginame daleles gautas vandenyje ir chloriduose. Jodiduose suformuotos nanodalelės pasižymi trikampėmis ar kubinėmis struktūromis, aptinkama nanoplokščių ir nanostrypų. Tokių sidabro nanostruktūrų vidutinis dydis yra  $31 \pm 27$  nm KI tirpale ir  $31 \pm 25$  nm NaI. Iš 27 paveikslo matyti, kad KI daugiausiai yra dalelių 5 – 10 nm intervale, o NaI daugiausia dalelių su 10 – 15 nm dydžiu. Pastebėta, kad H<sub>2</sub>O, KI ir NaI tirpaluose suformuotų nanodalelių eksperimentiniai rezultatai pakankamai gerai koreliuoja su teoriniais rezultatais.

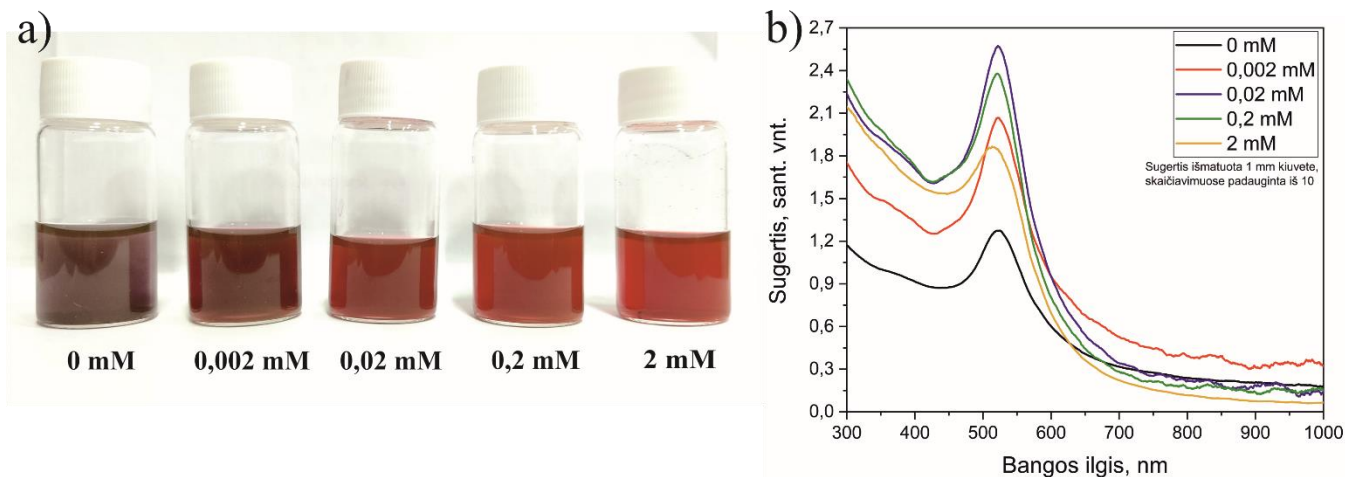


**26 pav.** Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos dejonizuotame vandenyje ir halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KCl, NaCl bei KI, NaI) tirpaluose. Histogramoje pateiktas sidabro nanodalelių, suformuotų dejonizuotame vandenyje, dydžių skirstinys



**27 pav.** Sidabro nanodalelių, suformuotų skirtingose terpėse, dydžių skirstiniai

Formuojant tiek aukso tiek sidabro nanodarinius cheminės sintezės būdu dažnai sintezėje naudojamas stabilizatorius natrio citratas. Todėl atliekant lazerinę abliaciją buvo iširta, kokią įtaką aukso nanodalelių formavime turi natrio citrato terpė. Formavimui naudoti nustatyti optimalūs formavimo parametrai (5 lentelė). Tyrimai atlikti tik su aukso nanodalelėmis, kadangi jos šiuo metu labai aktualios praktiniams taikymams, nes yra naudojamos COVID 19 greituosiuose antigenų testuose [72]. Darbo metu keičiama vandeninio tirpalo koncentracija nuo 0,002 mM iki 0,02 mM, 0,2 mM ir 2 mM. Toks koncentracijų intervalas pasirinktas siekiant nustatyti, kokia yra minimali stabilizuojančios medžiagos koncentracija. Dažniausiai cheminėje sintezėje sintezės metu naudojama natrio citrato koncentracija yra ~2 mM [71], tačiau taikymams dalelės vėliau disperguojamos žymiai mažesnės koncentracijos citrato tirpale [72] pašalinant natrio citrato perteklių. 28 paveiksle pateikti aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai ir jų atitinkami optinės sugerties spektrai. Iš koloidų fotografijos (28 pav., a)) vizualiai matyti, kad didinant natrio citrato koncentraciją, tirpalo spalva nusidažo ryškiai raudona spalva. Optinės sugerties smailių intensyvumas didėja didinant tirpalo koncentraciją nuo 0,002 mM iki 0,02 mM, o po to pradeda mažėti. Intensyvumo skirtumas tarp didžiausio (0,02 mM) ir mažiausio (0 mM) optinio tankio tirpalų siekia net 2 kartus. LSPR smailės padėtis slenka į trumpesnių bangos ilgių pusę, kai natrio citrato koncentracija didėja ir atitinkamai pasikeičia nuo 525 nm iki 513 nm. Lyginant šias vertes su teoriniais skaičiavimais (žr. 18 pav., a)), tokių dalelių dydis svyruoja 10 – 25 nm intervale. Visų koloidų sugerties smailių plotis yra panašus, išskyrus 2 mM koncentracijos natrio citrato tirpalą, kurio plotis yra beveik 30 nm didesnis, lyginant su kitų tirpalų smailėmis. Tai reiškia, kad šiame tirpale dalelių dydžių skirstinys yra plačiame intervale. Apibendrinti sugerties smailių rezultatai ir teoriniai dalelių dydžiai pateikti 8 lentelėje.

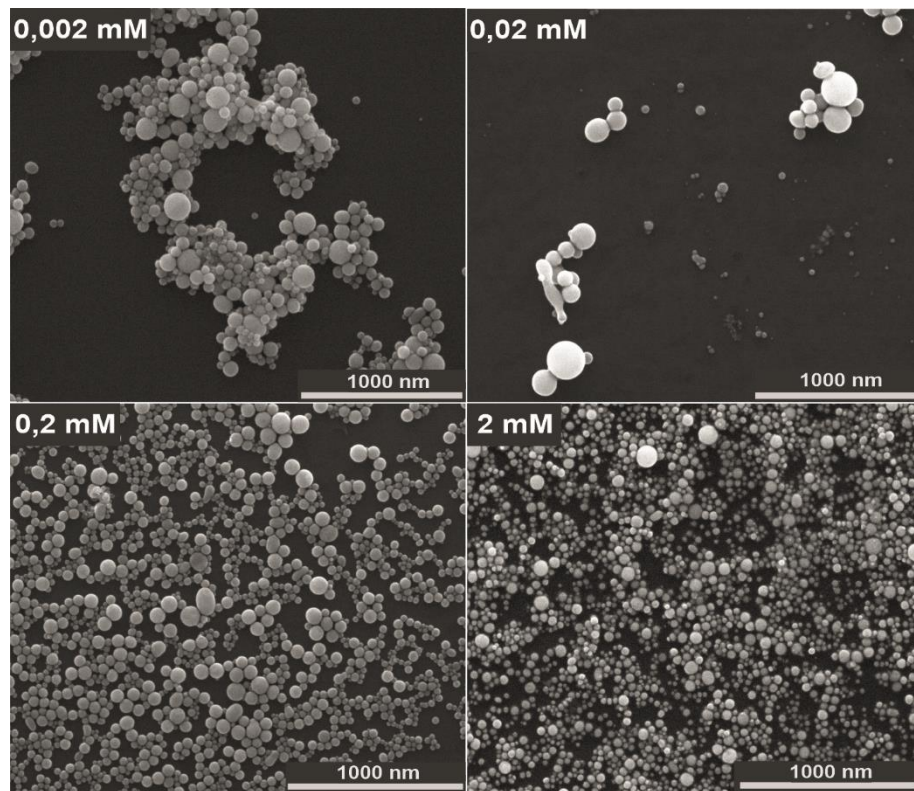


**28 pav.** Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a), suformuoti skirtingos koncentracijos natrio citrato tirpaluose, ir jų sugerties spektrai (b)

**8 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo natrio citrato koncentracijos tirpale

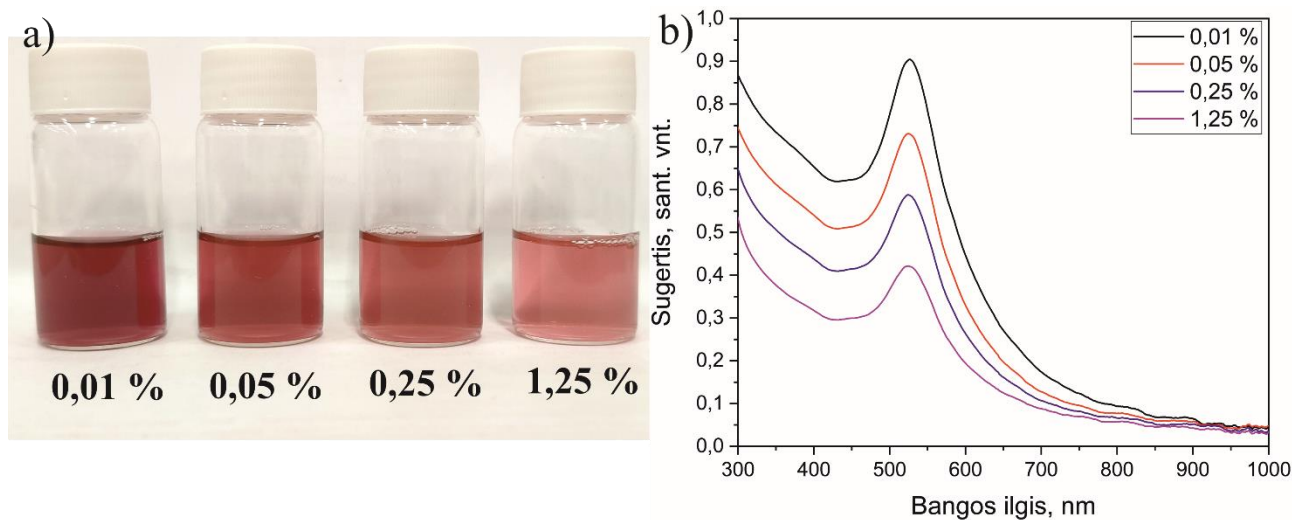
NaCit koncentracija tirpale, mM	0	0,002	0,02	0,2	2
LSPR smailės padėtis, nm	525	521	522	520	513
FWHM, nm	83	82	80	78	108
Aukso nanodalelių dydis, nm	25	16	17	15	≤10

29 paveiksle pateiktos aukso nanodalelių, suformuotų skirtingos koncentracijos natrio citrato tirpaluose, SEM mikrofotografijos. Jose matyti, kad aukso nanodalelės visomis sąlygomis yra sferinės formos. Dalelių dydžių skirstinys tirpaluose kinta 15 – 35 nm intervale. Šios vertės palyginti artimos teoriškai paskaičiuotoms nanodalelių dydžių vertėms. Taigi galima spręsti, kad nanodalelių sintezė natrio citrato tirpaluose, leidžia gauti stabilias ir apibrėžto dydžio nanodaleles, kurios palyginti yra stabilios ir neagreguoja viena su kita.



**29 pav.** Aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos skirtingos koncentracijos natrio citrato tirpaluose

Pakeitus abliacijos terpę iš vandens į jodidų, chloridų ir natrio citratą tik keletu atvejų pastebėtas dalelių morfologijos kitimas, todėl papildomai buvo atlikti eksperimentai su polisorbato Tween 80. Literatūroje pateikiama, kad ši nejoninė paviršiaus aktyvi medžiaga yra tinkama vaistų pernešimui į smegenis, tačiau taip pat naudojama lazerinės abliacijos metu formuojant įvairių formų nanostruktūras [69]. Eksperimentų metu buvo keičiama polisorbato (Tween 80) koncentracija dejonizuotame vandenyje nuo 0,01 %, 0,05 %, 0,25 % iki 1,25 % ir stebima, kokią tai įtaką turi aukso ir sidabro nanodalelių dydžiui ir formai. 30 paveiksle pateikti aukso nanodalelių koloidai, skirtingos koncentracijos Tween 80 tirpaluose, ir atitinkami jų sugerties spektrai. Matyti, kad didinant paviršiaus aktyvios medžiagos koncentraciją tirpale, koloido spalva nežymiai kinta iš ryškiai raudonos į rožinę. Nanodalelių koloidinių tirpalų plazmonų rezonanso smailių padėtys praktiškai nekinta nuo naudojamos tirpalo koncentracijos ir svyruoja nuo 524 nm iki 526 nm. Teoriškai toks aukso nanodalelių dydis yra 20 – 28 nm ribose. Apibendrintas aukso nanodalelių sugerties smailių padėčių ir dalelių dydžių pasiskirstymas pateiktas 9 lentelėje. Nors sugerties smailių padėtys ženkliai nekinta, tačiau pastebimai keičiasi sugerties smailių intensyvumas. Didinant polisorbato koncentraciją tirpale, koloidų sugerties intensyvumas mažėja maždaug 20 % kiekvienu atveju, tai reiškia, kad mažėja ir nanodalelių kiekis koloide. Taip galėjo atsitikti dėl padidėjusios tirpalo klampos. Tai lemia lėtesnį nanodalelių pasiskirstymą terpėje lazerinės abliacijos metu, o susikaupęs didesnis jų kiekis lazerio spindulio kelyje sklaido ir ekranuoja patį lazerio spindulį, taigi mažėja lazerinės abliacijos efektyvumas. Taip pat matomas ryškus smailės platėjimas, kai didėja tirpalo koncentracija. Tai reiškia didėjantį nanodalelių dydžių skirstinį.

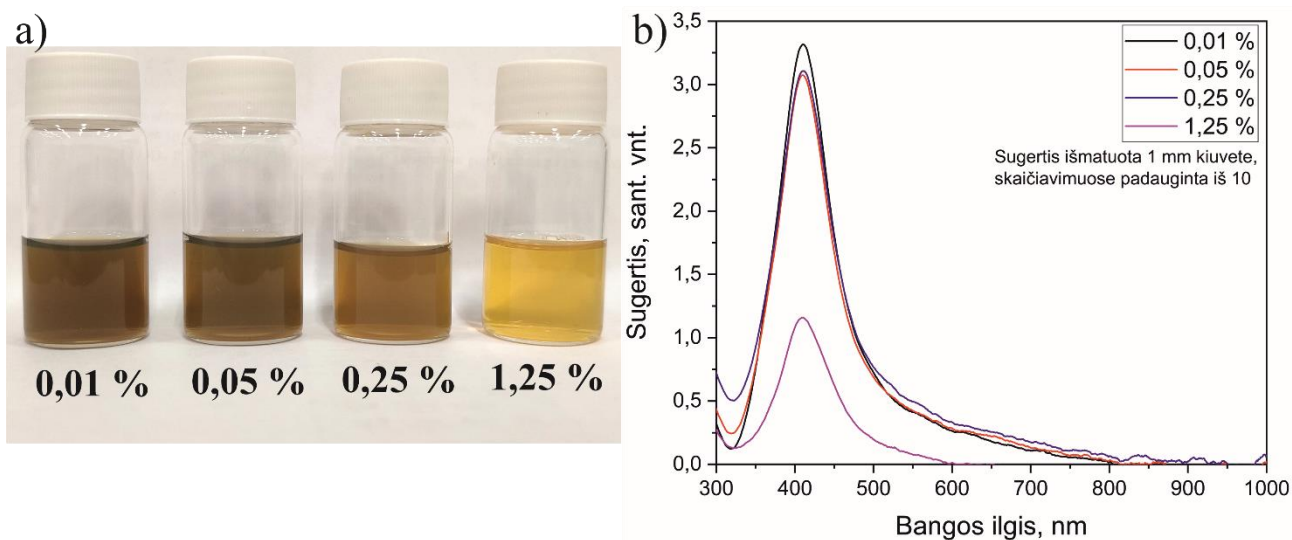


**30 pav.** Aukso nanodalelių koloidiniai tirpalai (a), suformuoti skirtingos koncentracijos Tween 80 tirpaluose, ir jų sugerties spektrai (b)

**9 lentelė.** Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo Tween 80 koncentracijos vandeniniame tirpale

Polisorbato 80 koncentracija tirpale	0,01 %	0,05 %	0,25 %	1,25 %
LSPR smailės padėtis, nm	526	525	524	525
FWHM, nm	100	110	118	127
Aukso nanodalelių dydis, nm	28	25	20	25

Analogiški eksperimentai atlikti ir su sidabro taikiniu. 31 paveiksle pateikta sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų fotografijos ir šių tirpalų optinės sugerties spektrai. Rezultatai panašiai kinta kaip ir aukso nanodalelių koloidinių tirpalų atveju. Sidabro nanodalelių koloidų spalva keičiasi iš rudai geltonos į šviesiai geltoną spalvą, kai didinama Tween 80 koncentracija tirpale. Nanodalelių koloidinių tirpalų optinės sugerties spektrai ir smailių padėtys, kintant tirpalo koncentracijai, visais atvejais nekinta ir yra ties 410 nm. Tai gali reikšti, kad sidabro nanodalelių teorinis vidutinis dydis yra apie 37 nm (žr. 18 pav. b)). Tačiau pastebima, kad koloidinių tirpalų optinis tankis yra palyginti didelis, išskyrus 1,25 % koncentracijos tirpalo, o tai gali reikšti, kad susintetinamas didelis kiekis sidabro nanodalelių. Smailių FWHM vertė visais atvejais yra panašios, išskyrus 1,25 % koncentracijos tirpale smailės pusplotis yra kone dvigubai mažesnis. Todėl galima spėti, kad šiame koloide dalelių dydžių skirstinys yra siauriausias. Didžiausios koncentracijos tirpalo sugerties intensyvumas vėlgi priklauso nuo tirpalo klampos. Eksperimentų metu pastebima ta pati problema, kaip ir eksperimentuose su auksu, kad lazerinės abliacijos metu virš skenuojamo taikinio paviršiaus susidaro nanodalelių debesis, kuris sklaido lazerio spindulį. Norint išvengti šios problemos ir išlaikyti aukštą lazerinės abliacijos efektyvumą vertėtų ateityje pagalvoti ir papildomai sistemoje įrengti maišymo mechanizmą, kuris padėtų išsklaidyti susikaupusias nanodaleles.

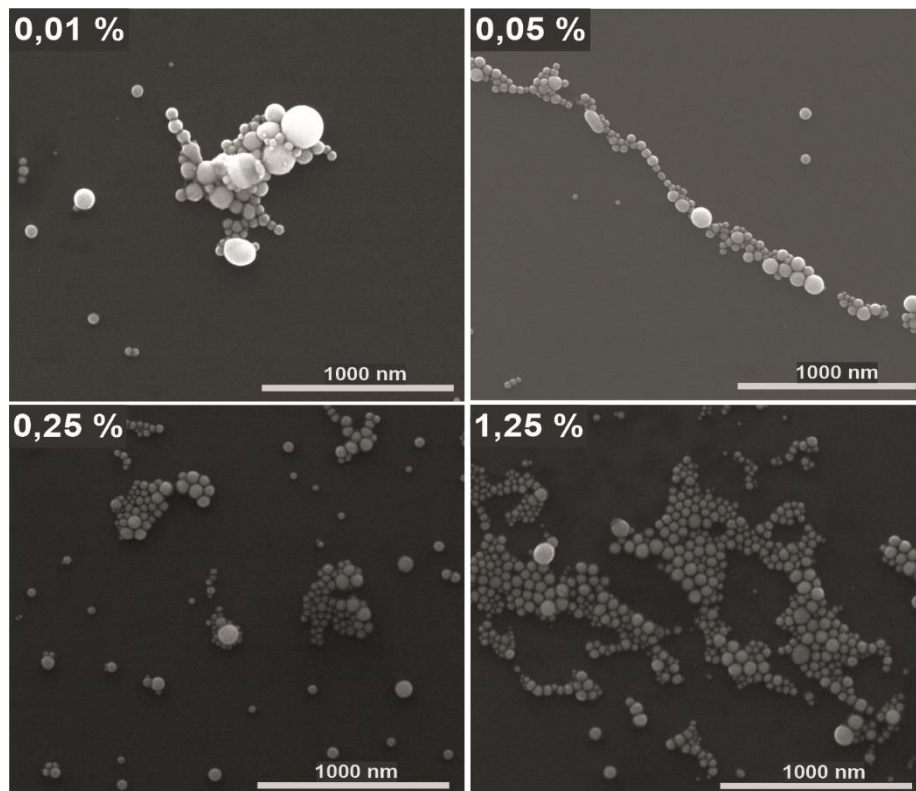


**31 pav.** Sidabro nanodalelių koloidiniai tirpalai (a), suformuoti skirtingos koncentracijos Tween 80 tirpaluose, ir jų sugerties spektrai (b)

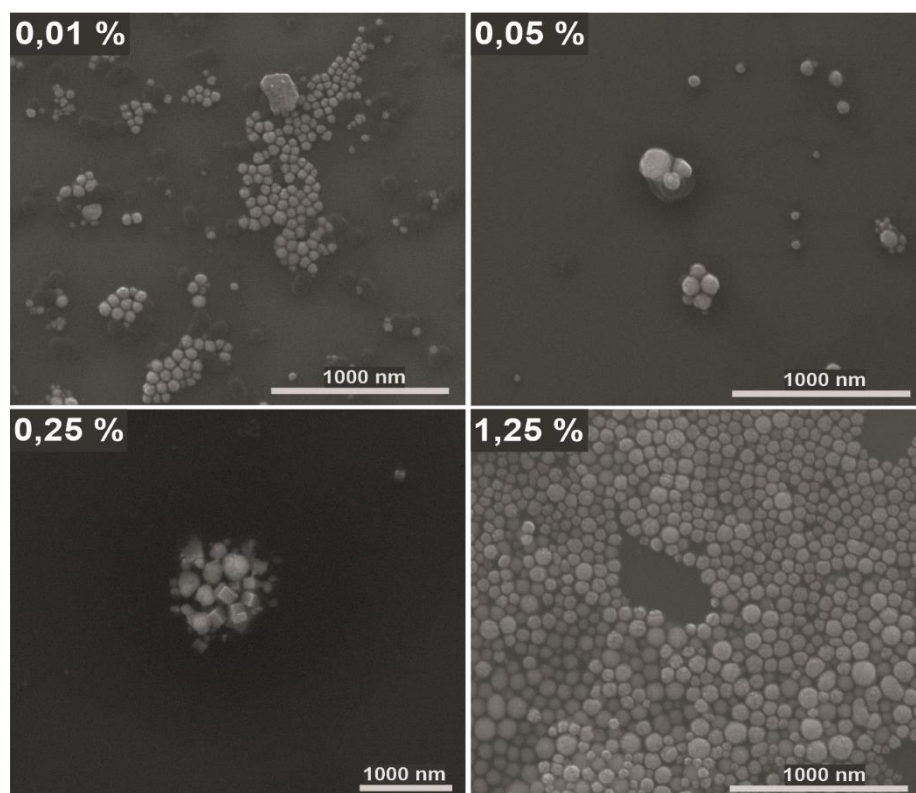
**10 lentelė.** Sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo Tween 80 koncentracijos vandeniniame tirpale

Polisorbato 80 koncentracija tirpale	0,01 %	0,05 %	0,25 %	1,25 %
LSPR smailės padėtis, nm	410	410	410	410
FWHM, nm	76	79	85	36
Sidabro nanodalelių dydis, nm	37	37	37	37

Išsamesnė polisorbato Tween 80 tirpaluose susintetintų aukso ir sidabro metalų nanodalelių dydžio ir formos analizė atlikta su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. 32 paveiksle pateiktos aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Jose matyti, jog nepaisant, kokios koncentracijos naudojamas polisorbato tirpalas, susintetinamos nanodalelės yra sferinės formos, kurių dydis yra 20 – 40 diapazone. Tuo tarpu 33 paveiksle yra pateiktos sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Čia rezultatai panašūs kaip ir aukso nanodalelių skirtingose tirpalo koncentracijose. Gautos nanodalelės pagrinde yra sferinės formos, o jų dydis yra tarp 50 nm ir 70 nm. Tačiau naudojant 0,25 % koncentracijos Tween 80 tirpalą pastebėta, kad formuojasi nedidelis kiekis kitokių formų sidabro nanostruktūrų, kaip kad nanokubai ar nanotrikampiai. Iš rezultatų galima spręsti, kad paviršiaus aktyvios medžiagos panaudojimas, formuojant skirtingų struktūrų nanodaleles, nėra toks efektyvus. Suformuoti kitokių formų, nei sferinės nanodalelės, pavyko tik vienu atveju su 0,25 % koncentracijos tirpalu.



**32 pav.** Aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos skirtingos koncentracijos paviršiaus aktyvios medžiagos Tween 80 tirpaluose

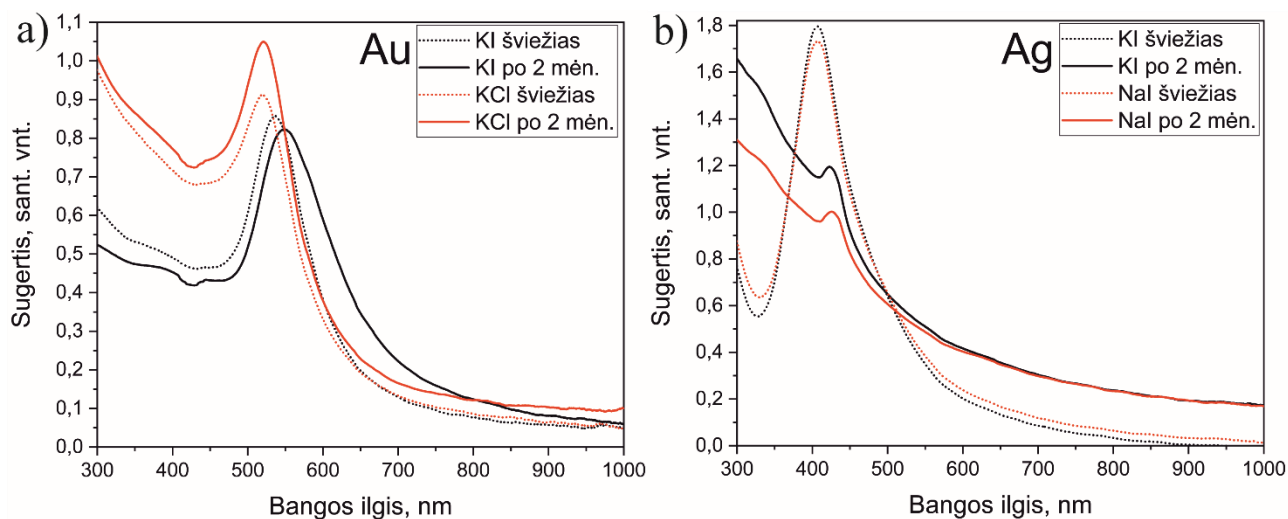


**33 pav.** Sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos. Nanodalelės susintetintos skirtingos koncentracijos paviršiaus aktyvios medžiagos Tween 80 tirpaluose



Gauti rezultatai gerai koreliuoja su kitų autorių rezultatais, pavyzdžiui T. Tsuji [65] savo darbe aprašė, kaip LAL metodu susintetinamos sidabro nanodalelės dejonizuotame vandenyje naudojant pikosekundinį 1064 nm bangos ilgio lazerį. Suformuoto nanodalelių koloidinio tirpalo optinės sugerties smailė yra ties 400 nm. Tyrėjų teigimu, jų suformuotos nanodalelės yra sferinės formos, kurių dydis siekia 16 nm. Toks rezultatas gerai koreliuoja su šiame darbe gautu rezultatu. Tyrėjų darbe papildomai tiriama chloridų ir jodidų druskų tirpalų įtaka nanodalelių formavimui. Tuose tirpaluose suformuotų sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių padėtis nekinta ir yra ties 400 nm, tačiau smailių plotis plėtėja beveik dvigubai. TEM analizė parodė, kad suformuotos nanodalelės halogenų druskų tirpaluose pasižymi netvarkingų struktūrų morfologija ir yra artimos nanotrikampiams ir nanokubams [65]. H. Tan'as [67] savo darbe lazeriu abliavo sidabro taikinių panardintą vandenyje. Tokio koloido sugerties smailė nustatyta ties 400 nm. Lazerinę abliaciją atlikus su papildoma paviršiaus aktyvia medžiaga, kurioje yra jodo priemaišų, sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo sugertis pasislinko iki 420 nm. Tyrėjo teigimu susiformavo Ag@AgI šerdies-apvalkalo nanostruktūros, kas ir lėmė sugerties smailės slinkimą [67]. Šiuo atveju galima teigti, jog naudojant trumpesnes impulsų trukmes visgi didesnė tikimybė formuoti sferines daleles nei nanokubus ar nanotrikampius. Taip pat buvo pastebėta, kad daleles formuojant chloridų ir jodidų terpėse atliekant SEM analizę paviršius įsikrauna, kas parodo, jog dalelės pasidengusios apvalkalu iš formavimo terpės, kaip buvo pastebėta ir H. Tan'o darbe [67].

Praėjus dviems mėnesiams po aukso ir sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų formavimo halogenų druskų, Tween 80 ir natrio citrato tirpaluose, pakartotinai atlikti pasirinktų tirpalų sugerties matavimai ir analizė su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Metalų nanodalelės skirtinguose Tween 80 ir natrio citrato tirpaluose per minėtą laikotarpį nepakito. Dalelių forma išlieka sferinė, o jų dydis nepakinta, vadinasi nevyksta dalelių agregacija ir tirpalai yra stabilūs, vizualiai taip pat nebuvo pastebėta esminių tirpalų pokyčių. Halogenų druskų tirpalų atveju pastebėti dalelių morfologijos ir dydžio pokyčiai. Chloridų tirpaluose didesnio skirtumo nanodalelių dydžiui ar formai nepastebima, tačiau jodidų tirpaluose aukso ir sidabro nanodalelių morfologija pasikeitė akivaizdžiai, susiformavo didelis kiekis nanotrikampių, nanokubų, nanostrypų ir kitų formų nanostruktūrų. Sidabro nanodalelių koloidiniai tirpalai jodidų terpėje vizualiai pasikeitė ir tapo matiniai su pilkai geltonu atspalviu. 34 paveiksle pateikta aukso ir sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų optinės sugerties spektrai, o 11 lentelėje apibendrinti LSPR, FWHM ir teoriniai nanodalelių dydžiai. Iš sugerties spektrų matyti, kad aukso koloidinio tirpalo sugerties smailės padėtis, KCl tirpale, pasislinko į ilgesnių bangos ilgių pusę per 3 nm. Tuo tarpu aukso ir sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų optinės sugerties smailių padėtys KI ir NaI tirpaluose pasislenka net per 11 – 17 nm į ilgesnių bangos ilgių pusę, lyginant su ką tik LAL metodu paruošto koloido sugertimi. Vadinasi dalelių dydis teoriškai išauga iki 68 nm auksui ir 56 nm sidabru. Aukso koloidinių tirpalų intensyvumas per du mėnesius yra beveik nepakitęs, tačiau sidabro tirpalų intensyvumas sumažėjęs beveik šešis kartus. Sugerties smailių plotis pastebimai plėtėja aukso koloidinių tirpalų atveju, o sidabro susiaurėjo. Taigi iš pakitusių optinės sugerties rezultatų galima spręsti, kad metalų nanodalelės ir toliau formuojasi halogenų druskų tirpaluose.

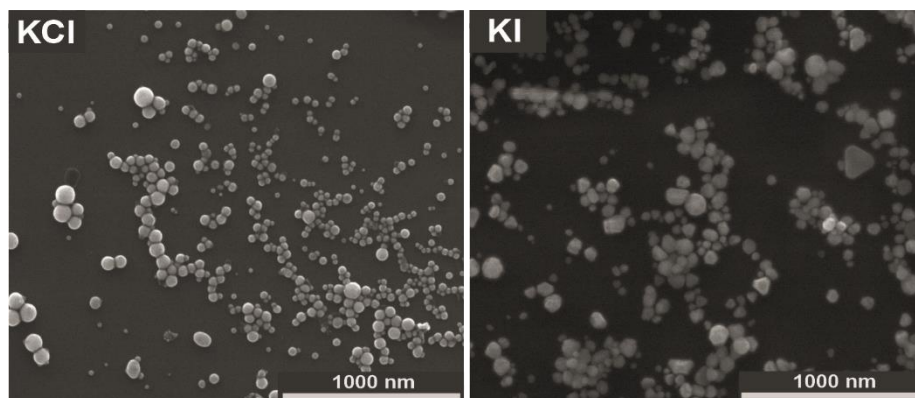


**34 pav.** Aukso (a) ir sidabro (b) nanodalelių koloidinių tirpalų, suformuotų skirtingose terpėse, pakartotiniai optinės sugerties spektrai, atlikti po 2 mėnesių nuo koloidinių tirpalų suformavimo

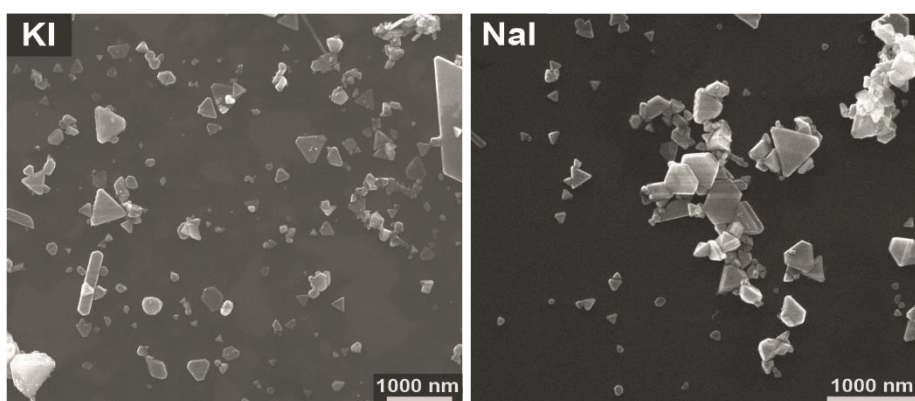
**11 lentelė.** Aukso ir sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių vertės ir vidutinis dalelių dydis priklausomai nuo formavimo terpės

Metalas	Aukzas		Sidabras	
	KI	KCl	KI	NaI
Terpės rūšis	KI	KCl	KI	NaI
LSPR smailės padėtis, nm	547	522	422	425
FWHM, nm	174	89	30	33
Metalo nanodalelių dydis, nm	68	17	51	56

35 paveiksle yra pateikta aukso nanodalelių SEM mikrofotografijos, atliktos su pasirinktais halogenų druskų tirpalais, o 36 paveiksle pateiktos sidabro nanodalelių SEM mikrofotografijos, KI ir NaI tirpaluose. Čia vėl matyti, kad sidabro nanodalelės ir jų forma labiau kito nei aukso nanodalelių. Atskirų nanostruktūrų kraštinių matmenys gali siekti iki 500 – 600 nm. Taigi iš rezultatų galima patvirtinti, kad halogenų įsodinimas vis dar egzistuoja ir turi įtakos nanodalelių morfologijos formavimui net ir po to, kai atliekama lazerinė abliacija skystyje. H. Kwon'o darbe [38] lazerinės abliacijos skystyje metodu susintetintos aukso nanodalelės 7 mM koncentracijos chloridų, bromidų ir jodidų druskų tirpaluose. Pastebėta, kad susiformavo įvairių formų aukso nanodalelės. Didžiausią įtaką nanodalelių formavimui turi jodidų druskų tirpalai, nes tik juose gaunamos aukso trikampės nanoplokštės. Praėjus 24 h po nanodalelių koloidinių tirpalų suformavimo atlikta pakartotinė nanodalelių analizė su peršviečiamuoju elektronų mikroskopu. Pastebėta, kad jodidų tirpaluose esančių aukso nanodalelių forma ir dydis pakito. Po paros laiko susiformavo didesnis kiekis aukso nanotrikampių, tuo pačiu atsirado naujų struktūrų, panašių į nanogėles. Taip pat kito ir nanodalelių dydis, pavyzdžiui kaip tik susintetintų aukso nanodalelių NaI tirpale vidutinis dydis siekia apie  $41,6 \pm 38,9$  nm, o praėjus parai dalelės pradėjo viena su kita jungtis ir augti, taip nanodalelių dydžiui išaugant iki 100 nm [38]. Taigi lyginant su šiame darbe gautais rezultatais galima tik patvirtinti, kad aukso ir sidabro nanodalelių formavimas ir nanodalelių morfologijos valdymas yra galimas naudojant lazerinės abliacijos metodą, kai metalų taikiniai ir susintetintos nanodalelės pasklinda halogenų druskų tirpaluose. Šiuose tirpaluose nanodalelių morfologijos kitimas galimas net ir pasibaigus lazerinės abliacijos procesui.



**35 pav.** Aukso nanodalelių pakartotinos SEM mikrofotografijos, atliktos po 2 mėnesių laikotarpio nuo nanodalelių koloidinių tirpalų suformavimo. Nanodalelės susintetintos halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KCl ir KI) tirpaluose



**36 pav.** Sidabro nanodalelių pakartotinos SEM mikrofotografijos, atliktos po 2 mėnesių laikotarpio nuo nanodalelių koloidinių tirpalų suformavimo. Nanodalelės susintetintos halogenų druskų (0,2 mM koncentracijos KI ir NaI) tirpaluose.

Svarbu paminėti, jog šiame darbe suformuotos aukso nanodalelės toliau yra tiriamos siekiant jas praktiškai pritaikyti biotechnologijose. Bendradarbiaujant su UAB „Sanpharm“ atliekami aukso nanodalelių, suformuotų dejonizuotame vandenyje ir natrio citrate, tyrimai siekiant jas panaudoti greitajam multipleksiniam testui, kuris būtų skirtas kvėpavimo takų infekcijas sukeliančių virusų diagnostikai. Tyrimai atliekami vykdant MITA finansuojamą projektą BIOTECH-02-014 „Greitasis multipleksinis testas kvėpavimo takų virusinių infekcijų diagnostikai“. Nanodalelės laboratorinėmis sąlygomis konjuguojamos su specifiniais antikūniais ir parodė aukštą efektyvumą susijungiant su rekombinantiniu SARS-CoV-2 N baltymu (detektuota 10 ng/ml koncentracija, tuo tarpu literatūroje deklaruojamos detektavimo ribos nuo 2,5 ng/ml iki 250 ng/ml koncentracija).

## Išvados

1. Atlikus lazerinės abliacijos skystyje eksperimentus su 1030 nm bangos ilgio femtosekundiniu lazeriu buvo susintetintos aukso ir sidabro metalų nanodalelės. Sėkmingą aukso ir sidabro metalų nanodalelių koloidinių tirpalų formavimą patvirtina atitinkamai raudona ir geltona koloidų spalvos.
2. Iš koloidinių tirpalų sugerties spektro smailių amplitudžių nustatyta, kad didžiausias metalų nanodalelių kiekis gaunamas naudojant 1,30 W lazerio galią, 200 kHz impulsų pasikartojimų dažnį, 10 000 imp/mm impulsų tankį ir 20 mm/s taikinio skenavimo greitį. Taikinio paviršiaus veikimas lazeriu ir tinkamas skenavimo būdas, kai veikiamas naujas taikinio paviršiaus plotas, leidžia laike ir erdvėje apeiti ant taikinio susidariusius kavitacinius burbulus ir terpėje pasklidusias nanodaleles, taip išvengiant lazerio spindulio sklaidos ir išlaikant didesnę lazerinės abliacijos efektyvumą proceso metu.
3. Nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrų smailės atitinka aukso ir sidabro nanostruktūroms būdingas lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso vertes, kurių padėtys kinta priklausomai nuo naudojamų lazerio ir aplinkos terpės parametrų. Aukso nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties smailių padėtis kinta nuo 513 nm iki 547 nm. Sidabro nanodalelių koloidinių tirpalų plazmonų rezonanso padėtis kinta nuo 398 nm iki 425 nm. Lyginant šiuos eksperimentinius metalų nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrų rezultatus su teorinėmis Mie teorijos sugerties smailių padėties vertėmis nustatyta, kad teorinis aukso nanodalelių vidutinis dydis yra 10 – 68 nm intervale, o sidabro nanodalelių dydis kinta 17 – 56 nm intervale, priklausomai nuo formavimo sąlygų.
4. Susintetintų lazerinės abliacijos metu metalų nanodalelių koloidinių tirpalų sugerties spektrai skirtingose terpėse kinta nežymiai, tačiau atlikus nanodalelių analizę su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu pastebėta tirpalų įtaka nanodalelių dydžiui ir formai. Nustatyta, kad aukso ir sidabro nanodalelės, susintetintos dejonizuotame vandenyje, yra sferinės formos, o jų vidutinis dydis atitinkamai yra  $36 \pm 21$  nm ir  $25 \pm 16$  nm. Natrio citrato vandeniniame tirpale suformuotos aukso nanodalelės pasižymi sferine forma, o jų vidutinis dydis yra 15 – 35 nm intervale. Metalų nanodalelės, suformuotos skirtingos koncentracijos Tween 80 tirpaluose, taip pat yra sferinės formos, kurių dydis vidutiniškai siekia 20 – 40 nm auksui ir 50 – 70 nm sidabru. Tuo tarpu naudojant halogenų druskų tirpalus pastebėta, kad halogenų ėsdinimas ir fotošvitinimas, naudojant lazerio spindulį, turi įtakos metalų nanodalelių morfologijos kitimui į labiau kompleksines struktūras nei sferas. Aukso ir sidabro nanodalelės chloridų ir jodidų druskų tirpaluose pasižymi nanotrikampių, nanokubų, nanostrypų, nanoplokščių formomis. Suformuotų nanodalelių vidutinis dydis, priklausomai kokioje terpėje susintetintos nanodalelės, kinta tarp 35 – 54 nm auksui ir 24 – 46 nm sidabru.
5. Po dviejų mėnesių atlikti pakartotiniai metalų nanodalelių optinių savybių tyrimai bei morfologijos analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu parodė, kad nanodalelių dydis ir forma, suformuotų dejonizuotame vandenyje, Tween 80 ir natrio citrato tirpaluose, yra praktiškai nepakitę. Tuo tarpu sidabro nanodalelių, suformuotų halogenų druskų tirpaluose, tirpalo spalva ir dalelių forma pakito, atsirado didesnis kiekis trikampių ir penkiakampių nanodalelių ir jos padidėjo. Tai reiškia, kad terpėje vis dar vyksta metalų nanodalelių formavimasis, o halogenų jonai veikia, kad toliau dalelės augtų išlaikant daugiabriaunes formas. Aukso tirpalai net ir halogenų tirpaluose išliko stabilūs, nes plazmonų rezonanso smailės padėtis ir jos intensyvumas pakito nežymiai.

## Literatūros sąrašas

1. DEYASI, A., DEBNATH, P., DATTA, A. K., & BHATTACHARYYA, S. (2021). *Photonics, plasmonics and information optics: Research and technological advances*. CRC Press.
2. ZALEVSKY, Z., & ABDULHALIM, I. (2014). *Plasmonics. Integrated Nanophotonic Devices*, 179–245. doi:10.1016/b978-0-323-22862-6.00006-2
3. BARBILLON, G. (2019). *Plasmonics and its Applications. Materials*, 12(9), 1502. doi:10.3390/ma12091502
4. MATTOX, T., & URBAN, J. (2018). *Tuning the Surface Plasmon Resonance of Lanthanum Hexaboride to Absorb Solar Heat: A Review. Materials*, 11(12), 2473. doi:10.3390/ma11122473
5. TIBBETTS, K. 2019. *Laser ablation in liquid: A powerful route to new nanoparticle catalysts. Research Outreach*. Access through: <https://researchoutreach.org/articles/laser-ablation-liquid-new-nanoparticle-catalysts/>
6. SALEH, B., TEICH, M. *Fundamentals of Photonics, 3rd Edition*. 2019. ISBN 9781119506874.
7. MARADUDIN, A. A. et al. *Modern Plasmonics. Handbook of Surface Science*. 2014. ISBN 9780444595263.
8. LAL, S., LINK, S., & HALAS, N. J. (2007). *Nano-optics from sensing to waveguiding. Nature Photonics*, 1(11), 641–648. doi:10.1038/nphoton.2007.223
9. CAI, W., & SHALAEV, V. (2010). *Optical Metamaterials*. doi:10.1007/978-1-4419-1151-3
10. PENDRY, J. B. (2006). *Controlling Electromagnetic Fields. Science*, 312(5781), 1780–1782. doi:10.1126/science.1125907
11. BOLTASSEVA, A., & ATWATER, H. A. (2011). *Low-Loss Plasmonic Metamaterials. Science*, 331(6015), 290–291. doi:10.1126/science.1198258
12. MAIER, S. A. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Verlag, New York.
13. WEST, P.R., ISHII, S., NAIK, G.V., EMANI, N.K., SHALAEV, V.M., BOLTASSEVA, A. (2010). *Searching for better plasmonic materials*, 4(6), 795–808. doi:10.1002/lpor.200900055
14. NAIK, G. V., SHALAEV, V. M., BOLTASSEVA, A. (2013). *Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. Advanced Materials*, 25(24), 3264–3294. doi:10.1002/adma.201205076
15. PANG, L., FREEMAN, L. M., CHEN, H. M., GU, Q., & FAINMAN, Y. (2014). *Plasmonics in Imaging, Biodetection, and Nanolasers. Handbook of Surface Science*, 399–428. doi:10.1016/b978-0-444-59526-3.00014-8
16. RAETHER, H. (1988). *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag, New York. ISBN: 978-3-540-47441-8
17. DRACHEV, V. P., CHETTIAR, U. K., KILDISHEV, A. V., YUAN, H. K., CAI, W., SHALAEV, V. M. (2008). *The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. oe/16/2/oe-16-2-1186.pdf*, 16(2), 1186–0. doi:10.1364/OE.16.001186
18. DRESSEL M., GRUNER G. (2002). *Electrodynamics of Solids. Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge University Press. ISBN 0 511 01439 2
19. KNEIPP, K., KNEIPP, H., KNEIPP, J. (2006). *Surface-Enhanced Raman Scattering in Local Optical Fields of Silver and Gold Nanoaggregates From Single-Molecule Raman Spectroscopy to Ultrasensitive Probing in Live Cells. Accounts of Chemical Research*, 39(7), 443–450. doi:10.1021/ar050107x

20. JAIN, P. K., HUANG, W., EL-SAYED, M. A. (2007). *On the Universal Scaling Behaviour of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation.*, 7(7), 2080–2088. doi:10.1021/nl071008a
21. KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., SCHATZ, G. C. (2003). *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment.*, 107(3), 668–677. doi:10.1021/jp026731y
22. PRODAN, E. (2003). *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures.*, 302(5644), 419–422. doi:10.1126/science.1089171
23. NORDLANDER, P., OUBRE, C., PRODAN, E., LI, K., STOCKMAN, M. I. (2004). *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers.*, 4(5), 899–903. doi:10.1021/nl049681c
24. CHENG, H., WANG, P., WANG, Z., LIU, Y., HUANG, B. (2020). *Silver – based visible light – responsive photocatalysts.*, 415–452. doi:10.1016/B978-0-08-102890-2.00013-0
25. INGRAM, D. B., LINIC, S. (2011). *Water Splitting on Composite Plasmonic-Metal/Semiconductor Photoelectrodes: Evidence for Selective Plasmon-Induced Formation of Charge Carriers near the Semiconductor Surface.* *Journal of the American Chemical Society*, 133(14), 5202–5205. doi:10.1021/ja200086g
26. SAISON, O., LÉVÊQUE, G., & AKJOUJ, A. (2015). *LSPR in Plasmonic Nanostructures: Theoretical Study with Application to Sensor Design.* *Encyclopedia of Nanotechnology*, 1–8. doi:10.1007/978-94-007-6178-0\_100985-1
27. JOHNSON, P. B., & CHRISTY, R. W. (1972). *Optical Constants of the Noble Metals.* *Physical Review B*, 6(12), 4370–4379. doi:10.1103/physrevb.6.4370
28. KIM, Ki YOUNG (2012). *Plasmonics - Principles and Applications // Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions.*, 10.5772/2633(Chapter 11), -. doi:10.5772/50753
29. MOTL, N. E., SMITH, A. F., DeSANTIS, C. J., & SKRABALAK, S. E. (2014). *Engineering plasmonic metal colloids through composition and structural design.* *Chem. Soc. Rev.*, 43(11), 3823–3834. doi:10.1039/c3cs60347d
30. WILEY, B. J., CHEN, Y., McLELLAN, J. M., XIONG, Y., LI, Z. Y., GINGER, D., XIA, Y. (2007). *Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice.* *Nano Letters*, 7(4), 1032–1036. doi:10.1021/nl070214f
31. MOCK, J. J., BARBIC, M., SMITH, D. R., SCHULTZ, D. A., & SCHULTZ, S. (2002). *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles.* *The Journal of Chemical Physics*, 116(15), 6755–6759. doi:10.1063/1.1462610
32. LEE, K.-S., & EL-SAYED, M. A. (2006). *Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition.* *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19220–19225. doi:10.1021/jp062536y
33. YU, H., PENG, Y., YANG, Y., LI, Z. Y. (2019). *Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications.* *npj Computational Materials*, 5(1), 45–. doi:10.1038/s41524-019-0184-1
34. FAUCHEAUX, J. A., STANTON, A. L. D., & JAIN, P. K. (2014). *Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals: Physical Principles and New Opportunities.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(6), 976–985. doi:10.1021/jz500037k

35. KIM, B. H., HACKETT, M. J., PARK, J., & HYEON, T. (2013). *Synthesis, Characterization, and Application of Ultrasmall Nanoparticles*. *Chemistry of Materials*, 26(1), 59–71. doi:10.1021/cm402225z
36. KIM, M., OSONE, S., KIM, T., HIGASHI, H., & SETO, T. (2017). *Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review*. *KONA Powder and Particle Journal*, 34(0), 80–90. doi:10.14356/kona.2017009
37. ZHANG, D., GÖKCE, B., BARCIKOWSKI, S. (2017). *Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications*. *Chemical Reviews*, 117(5), 3990–4103. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00468
38. KWON, H., KIM, K. K., SONG, J. K. *The Effects of Ambient Ions on the Growth of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid*. In *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2014. Vol. 35. DOI:10.5012/bkcs.2014.35.3.865
39. ZHANG, D., WADA, H. (2021) *Laser Ablation in Liquids for Nanomaterial Synthesis and Applications*. *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*. ISBN 9783319695372. doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2\_30-1
40. DITTRICH, S., STREUBEL, R., McDONNELL, C., HUBER, H. P., BARCIKOWSKI, S., & GÖKCE, B. (2019). *Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air*. *Applied Physics A*, 125(6). doi:10.1007/s00339-019-2704-8
41. MESSINA, G. C., WAGENER, P., STREUBEL, R., De GIACOMO, A., SANTAGATA, A., COMPAGNINI, G., & BARCIKOWSKI, S. (2013). *Pulsed laser ablation of a continuously-fed wire in liquid flow for high-yield production of silver nanoparticles*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(9), 3093–3098. doi:10.1039/c2cp42626a
42. KANITZ, A., HOPPIUS, J. S., FIEBRANDT, M., AWAKOWICZ, P., ESEN, C., OSTENDORF, A., & GUREVICH, E. L. (2017). *Impact of liquid environment on femtosecond laser ablation*. *Applied Physics A*, 123(11). doi:10.1007/s00339-017-1280-z
43. SUGIOKA, K., & CHENG, Y. (2014). *Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication*. *Applied Physics Reviews*, 1(4), 041303. doi:10.1063/1.4904320
44. Universali optinės spektroskopijos ir lazerinio mikrofabrikavimo sistema. [online]. [Accessed 25 February 2022]. Available from: [https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?cat\\_id=132&more=6736](https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?cat_id=132&more=6736)
45. *f* – Theta lenses. [online]. [Accessed 26 February 2022]. Available from: <https://siloptics.de/en/products/laser-optics/f-theta-lenses-1>
46. nanoComposix. *UV/Vis/IR Spectroscopy Analysis of Nanoparticles*. (2012). [online]. [Accessed 27 February 2022]. Available from: <https://docplayer.net/20925117-Uv-vis-ir-spectroscopy-analysis-of-nanoparticles.html>
47. Avantes. *Optical Spectrometers: an introduction*. [online]. [Accessed 27 February 2022]. Available from: <https://www.avantes.com/support/theoretical-background/introduction-to-spectrometers/>
48. Šviesolaidinis spektrometras AvaSpec – 2048 su AvaSoft – Full programine įranga. [online]. [Accessed 27 February 2022]. Available from: <https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?more=6739>

49. MiePlot. A computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory and the Debye series. [online]. [Accessed 28 February 2022]. Available from: <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>
50. SEM: Skenuojantis elektroninis mikroskopas QUANTA 200 FEG. [online]. [Accessed 28 February 2022]. Available from: <https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?more=6737>
51. DUFEK, M., HAYLES, M. (2003). *The Quanta FEG 200, 400, 600 User's Operation Manual*. 1<sup>st</sup> Edition. FEI Company. Access through: <https://engineering.unl.edu/downloads/files/UserManual-Quanta200SEM-sm.pdf>
52. JEOL Ltd. *SEM. Scanning Electron Microscope A To Z. Basic Knowledge For Using The SEM*. Access through: [https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem\\_atoz\\_all.pdf](https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf)
53. BERG, S., KUTRA, D., KROEGER, T., STRAEHLE, C. N., KAUSLER, B. X., HAUBOLD, C., ... KRESHUK, A. (2019). *ilastik: interactive machine learning for (bio)image analysis*. *Nature Methods*, 16(12), 1226–1232. doi:10.1038/s41592-019-0582-9
54. SCHINDELIN, J., ARGANDA-CARRERAS, I., FRISE, E., KAYNIG, V., LONGAIR, M., PIETZSCH, T., ... CARDONA, A. (2012). *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*. *Nature Methods*, 9(7), 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019
55. FAZIO, E., GÖKCE, B., De GIACOMO, A., MENEGHETTI, M., COMPAGNINI, G., TOMMASINI, M., ... NERI, F. (2020). *Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications*. *Nanomaterials*, 10(11), 2317. doi:10.3390/nano10112317
56. NEUENSCHWANDER, B., JAEGGI, B., SCHMID, M., & HENNIG, G. (2014). *Surface Structuring with Ultra-short Laser Pulses: Basics, Limitations and Needs for High Throughput*. *Physics Procedia*, 56, 1047–1058. doi:10.1016/j.phpro.2014.08.017
57. TARASENKO, N. V., BUTSEN, A. V., NEVAR, E. A., & SAVASTENKO, N. A. (2006). *Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water*. *Applied Surface Science*, 252(13), 4439–4444. doi:10.1016/j.apsusc.2005.07.150
58. RIABININA, D., CHAKER M., MARGOT, J. *Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media*. In *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23, p. 135603. doi:10.1088/0957-4484/23/13/135603
59. STREUBEL, R., BARCIKOWSKI, S., & GÖKCE, B. (2016). *Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids*. *Optics Letters*, 41(7), 1486. doi:10.1364/ol.41.001486
60. WAGENER, P., SCHWENKE, A., CHICHKOV, B. N., & BARCIKOWSKI, S. (2010). *Pulsed Laser Ablation of Zinc in Tetrahydrofuran: Bypassing the Cavitation Bubble*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7618–7625. doi:10.1021/jp911243a
61. SCHILLE, J., SCHNEIDER, L., LICKSCHAT, P., LOESCHNER, U., EBERT, R., & EXNER, H. (2015). *High-pulse repetition frequency ultrashort pulse laser processing of copper*. *Journal of Laser Applications*, 27(S2), S28007. doi:10.2351/1.4906482
62. STREUBEL, R., BENDT, G., & GÖKCE, B. (2016). *Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids*. *Nanotechnology*, 27(20), 205602. doi:10.1088/0957-4484/27/20/205602
63. NIIDOME, Y., NISHIOKA, K., KAWASAKI, H., & YAMADA, S. (2003). *Rapid synthesis of gold nanorods by the combination of chemical reduction and photoirradiation processes;*



- morphological changes depending on the growing processes. Chem. Commun., (18), 2376–2377. doi:10.1039/b307836a*
64. KOENIG, S., & CHECHIK, V. (2006). *Shell Cross-Linked Au Nanoparticles. Langmuir, 22(11), 5168–5173. doi:10.1021/la0600604*
65. TSUJI, T., OKAZAKI, Y., & TSUJI, M. (2008). *Photo-induced morphological conversions of silver nanoparticles prepared using laser ablation in water—Enhanced morphological conversions using halogen etching. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194(2-3), 247–253. doi:10.1016/j.jphotochem.2007.08.*
66. MAILLARD, M., HUANG, P., & BRUS, L. (2003). *Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag<sup>+</sup>]. Nano Letters, 3(11), 1611–1615. doi:10.1021/nl034666d*
67. TAN, H., & FAN, W. Y. (2005). *Laser-based synthesis of core Ag-shell AgI nanoparticles. Chemical Physics Letters, 406(4-6), 289–293. doi:10.1016/j.cplett.2005.03.013*
68. PARAMELLE, D., SADOVOY, A., GORELIK, S., FREE, P., HOBLEY, J., & FERNIG, D. G. (2014). *A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. The Analyst, 139(19), 4855. doi:10.1039/c4an00978a*
69. YAN, Z., BAO, R., & CHRISEY, D. B. (2011). *Generation of Ag<sub>2</sub>O Micro-/Nanostructures by Pulsed Excimer Laser Ablation of Ag in Aqueous Solutions of Polysorbate 80. Langmuir, 27(2), 851–855. doi:10.1021/la104331p*
70. Sigma – Aldrich Merch KGaA Group. (2022). *Products*. Darmstadt, Germany. [online]. [Accessed 21 April 2022]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/products>
71. BASTÚS, N. G., COMENGE, J., & PUNTES, V. (2011). *Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. Langmuir, 27(17), 11098–11105. doi:10.1021/la201938u*
72. nanoComposix. San Diego, CA 92111. ISO 13485:2016. [online]. [Accessed 10 May 2022]. Available from: <https://nanocomposix.com/>