

ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СТЕКЛАХ ДЛЯ ХЕМО- И БИОСЕНСИНГА

Бабич Е.С. (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого),
Липовский А.А. (Академический университет им. Ж.И. Алфёрова)

Введение. Металлические наночастицы (НЧ) обладают уникальными оптическими свойствами. Резонансное поглощение света НЧ на длине волны локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) сопровождается гигантским усилением электрического поля вблизи поверхности НЧ. Таким образом, при расположении молекул вещества вблизи поверхности наночастиц взаимодействие света с веществом усиливается, что позволяет посредством спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) проводить качественный и количественный анализ даже следового количества вещества [1]. Развивающимся подходом к формированию НЧ является восстановление введенных в стекло ионов металлов посредством облучения стекла короткоимпульсными УФ-ИК лазерами [2]. Одним из преимуществ такого подхода является возможность структурирования распределения НЧ в стекле в соответствии с заданным шаблоном. Это открывает возможности для интеграции НЧ в микрофлюидные устройства или лаборатории на чипе для проведения комплексного анализа веществ методом ГКР спектроскопии.

В настоящей работе изучено влияние длины волны, плотности энергии излучения и частоты следования импульсов наносекундного лазера на морфологию, пространственное распределение и ГКР-активность серебряных НЧ, сформированных в обогащенном ионами серебра стекле.

Основная часть. В экспериментах были использованы натриево-кальциевые силикатные стекла. Ионы серебра были введены в приповерхностный слой, ~8 мкм, стеклом методом ионного $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ обмена. Стекла, содержащие ионы серебра, были облучены Nd:YAG-лазером с длительностью импульса 6 нс на длинах волн 1.06 мкм, 0.53 мкм и 0.35 мкм при различных плотностях энергии лазерного излучения (5 – 13 Дж/см²). В процессе облучения стекла перемещались в плоскости, перпендикулярной лазерному лучу, со скоростью 200 мкм/с, что позволило сформировать в стекле заданный «рисунок» из НЧ. «Рисунок» определялся частотой следования лазерных импульсов. При высоких частотах (единицы Гц) были сформированы «линии» (импульсы, пространственно перекрывающиеся на поверхности стекла), а при низких (десятые Гц) – «точки» (отдельные импульсы).

И «линии», и «точки» имели характерную желтую окраску, связанную с поглощением серебряных НЧ на длине волны ЛППР. Для определения влияния параметров лазерного излучения на морфологию НЧ были проанализированы зависимости спектрального положения и интенсивности ЛППР от длины волны и плотности энергии лазера. Экспериментальные результаты были сопоставлены с результатами численного моделирования оптических характеристик серебряных НЧ. Для определения пространственного распределения НЧ в «линиях» и «точках» было проведено картирование интенсивности ЛППР. Для определения пространственного распределения НЧ в объеме стекла картирование интенсивности ЛППР было проведено после травления стекла в HF-содержащем растворе. Толщина удаленного в процессе травления верхнего слоя стекла была определена с помощью оптического профилометра. Протравленные и непротравленные стекла с НЧ были апробированы в ГКР спектроскопии молекулярных слоев тестового вещества 1,2-ди(4-пиридил)этилена (ВРЕ) с использованием конфокального рамановского микроскопа с возбуждающей длиной волны 532 нм.

Было установлено, что облучение ионообменного стекла наносекундным лазерным излучением приводит к формированию серебряных НЧ в тонком, ~100 нм, приповерхностном слое стекла. Уменьшение длины волны лазерного излучения приводит к интенсивному испарению серебросодержащего материала из-за эффективного поглощения

коротких длин волн матрицей стекла. В результате испарения уменьшается количество серебра и, соответственно, количество формируемых НЧ. Размер, дисперсия по размерам и число формируемых НЧ также определяются энергией лазерного излучения. При всех длинах волн облучения наблюдалось увеличение числа и уменьшение размера и дисперсии по размерам НЧ при увеличении плотности энергии лазерного излучения. Это связано с тем, что интенсивное лазерное облучение генерирует большее количество электронов и, соответственно, за счет восстановления ионов серебра образуется большее количество центров зародышеобразования НЧ.

После удаления верхнего слоя стекла наночастицы проявляют ГКР-активность. Было обнаружено, что НЧ, формируемые в «линиях», обеспечивают однородное пространственное распределение сигнала ГКР вдоль «линии», в то время как распределение сигнала ГКР в «точке» неравномерное - максимальный сигнал регистрируется в центре облученной области. Пространственное распределение сигнала ГКР соответствует пространственному распределению НЧ. Максимальный коэффициент усиления КР для НЧ составил $\sim 4 \cdot 10^5$. Относительное стандартное отклонение сигнала ГКР вдоль «линии» при покрытии НЧ монослоем анализируемого вещества составило 29%.

Выводы. Изучение процесса формирования серебряных наночастиц в стекле, обогащенном ионами серебра, в результате его облучения импульсным лазером, позволило разработать подход к локальному формированию металлических наночастиц, обеспечивающих эффективное детектирование следового количества вещества.

Бабич Е.С. благодарит Совет по грантам Президента РФ (стипендия СП-1491.2021.4).
Липовский А.А. благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (государственное задание FSRM-2023-0009).

Список использованных источников:

1. Li C., Huang Y., Li X., Zhang Y., Chen Q., Ye Z., Alqarni Z., Bell S. E. J., Xu Y. Towards practical and sustainable SERS: a review of recent developments in the construction of multifunctional enhancing substrates // *Journal of Material Chemistry C*. – 2021. – № 9. – P. 11517–11552.
2. Babich E., Kaasik V., Redkov A., Maurer T., Lipovskii A. SERS-active pattern in silver-ion-exchanged glass drawn by infrared nanosecond laser // *Nanomaterials*. – 2020. – №10(9). – P. 1849.