

УДК 538.958

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-5-634-641

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

П.В. Варламов, Ю.В. Михайлова, Я.М. Андреева, М.М. Сергеев

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация
 Адрес для переписки: Andreeva.ym@itmo.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.07.20, принята к печати 10.08.20
 Язык статьи — русский

Ссылка для цитирования: Варламов П.В., Михайлова Ю.В., Андреева Я.М., Сергеев М.М. Исследование влияния параметров лазерной обработки на спектральные характеристики серебряносодержащих пленок диоксида титана // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 5. С. 634–641. doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-5-634-641

Аннотация

Предмет исследования. Локальное и точное управление оптическими свойствами нанокompозитных материалов становится возможным благодаря использованию лазерного излучения в качестве инструмента для их формирования и модификации. Однако, для разработки конкретных устройств требуется знать взаимосвязи режимов лазерного воздействия со спектральными характеристиками полученных материалов, которые, как правило, связаны с размером и распределением наночастиц. В работе представлены результаты исследования влияния параметров непрерывного лазерного воздействия на спектры отражения нанокompозитного материала на основе диоксида титана. **Методы.** Исследуемые образцы представляли собой тонкие мезопористые золь-гель пленки диоксида титана, нанесенные на стеклянную подложку и содержащие малые (не более 5–7 нм) наночастицы серебра. В качестве источника излучения использовался непрерывный ультрафиолетовый лазер с длиной волны 405 нм. Изменение спектров отражения образцов регистрировалось после лазерной обработки, в непрерывном режиме методами оптической спектрофотометрии в диапазоне длин волн 350–760 нм. **Основные результаты.** Записан массив лазерных треков с такими параметрами обработки как скорость сканирования и средняя мощность излучения. Каждый записанный трек обладал выраженными визуальными различиями центральной и краевой областями. Анализ экспериментальных данных показал, что в исследуемых областях, происходит сдвиг положения пика в спектрах отражения в диапазоне 380–440 нм. Результаты эксперимента сопоставлены с математической моделью эффективной среды в приближении Бруггемана–Бергмана. Установлено, что размеры и ширина распределения наночастиц серебра на краях и в центре лазерного трека могут отличаться. Увеличение скорости сканирования и уменьшение средней мощности излучения приводит к увеличению размеров наночастиц, что связано с изменением распределения температуры. **Практическая значимость.** Определены способы направленного изменения спектральных свойств тонких серебряносодержащих золь-гель пленок диоксида титана при локальном управляемом лазерном облучении и связанным с ним изменении размеров наночастиц серебра в составе пленок. Полученные результаты могут найти применение в таких научных областях, как интегральная оптика, фотоника, биосенсорика, изготовлении фотокаталитических устройств и защитных меток.

Ключевые слова

пористые золь-гель пленки TiO_2 , наночастицы серебра, модель эффективных сред, непрерывный ультрафиолетовый лазер, спектры отражения

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории Юбера Кюрьена за предоставленные образцы золь-гель пленок диоксида титана. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-7910-208).

EFFECT OF LASER PROCESSING PARAMETERS ON SPECTRAL CHARACTERISTICS OF SILVER-IMPREGNATED TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS

P.V. Varlamov, J.V. Mikhailova, Ya.M. Andreeva, M.M. Sergeev

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation
Corresponding author: Andreeva.ya@itmo.ru

Article info

Received 07.07.20, accepted 10.08.20

Article in Russian

For citation: Varlamov P.V., Mikhailova J.V., Andreeva Ya.M., Sergeev M.M. Effect of laser processing parameters on spectral characteristics of silver-impregnated titanium dioxide thin films. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 5, pp. 634–641 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-5-634-641

Abstract

Subject of Research. Local and precise control of nanocomposite material optical properties become possible due to lasers. Laser irradiation can be used as an instrument for the fabrication and modification of such materials. However, for practical applications, it is necessary to know how laser processing parameters impact on spectral characteristics of composite materials which, as a rule, are related to sizes and distribution of nanoparticles. The paper presents research results of the laser processing parameters impact on the reflection spectra of nanocomposite material based on titanium dioxide. **Methods.** Sol-gel titanium dioxide thin films impregnated with small (less than 5–7 nm) silver nanoparticles on glass slides were exposed to a 405 nm ultraviolet laser. Changes in the sample reflection spectra after laser processing in the continuous wave mode were studied via optical spectrophotometry in the range of 350–760 nm. **Main Results.** An array of laser tracks on the sample surface was recorded with such processing parameters as the scanning speed and average radiation power. Each track had central and edge areas which were visually observed. Experimental data analysis showed that there was a shift in the reflection spectra peak position in these two areas in the range of 380–440 nm. In order to determine the reasons for such spectral changes, numerical modeling was carried out using the effective medium model in the Bruggemann-Bergman approximation. It was found that the size and distribution of silver nanoparticles at the edges and in the center of the laser processed area may vary. The scanning speeding-up and the average radiation power decrease leads to an increase of nanoparticles size. These size changes occur due to various temperature distributions. **Practical Relevance.** Control methods for spectral characteristics of sol-gel silver-impregnated titanium dioxide thin films via local laser resizing of nanoparticles are demonstrated. The obtained results are promising for a number of applications: integrated optics, photonics devices, biosensors, photocatalytic devices, and security labels.

Keywords

porous sol-gel TiO₂ films, silver nanoparticles, effective medium model, continuous wave mode ultraviolet laser, reflection spectra

Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Hubert Curien laboratory for provided samples of titanium dioxide sol-gel films. The reported study was funded by the Russian Science Foundation (project No. 19-79-10208).

Введение

Композитные среды на основе наночастиц полупроводников и металлов являются перспективными для создания элементов фотовольтаики и микроаналитики [1–4]. Благодаря селективному поглощению материалов, содержащих плазмонные наночастицы, в частности, наночастицы серебра, они находят свое применение для создания устройств с отрицательным показателем преломления [5], суперлинз [6], лазеров с модуляцией добротности [7] и устройств оптической записи [8–10], а также для создания устройств рамановской спектроскопии [11–13].

Существуют различные методы формирования и управления свойствами таких композитов. Среди методов внедрения наночастиц серебра в твердотельные матрицы широко распространены ионный обмен [14] и ионная имплантация [15]. Такие методы подразумевают использование химических растворов и специально оборудованного. В то же время процесс управления свойствами композитов в условиях химических реакций является нетривиальной задачей. Альтернативным способом формирования и роста наночастиц серебра в

твердотельной матрице является лазерное излучение. Преимущество использования лазерных источников заключается в технологической простоте, исключая потребность в дополнительных ресурсах, а также в локальности воздействия излучения, позволяющей многократно повысить точность обработки [16]. При этом важную роль играет понимание взаимосвязи параметров лазерной обработки и различных свойств наночастиц. Ярким примером становится влияние параметров лазерной обработки на оптические свойства композитной пленки.

В ряде применений существует задача прогнозирования отражения и пропускания нанокompозитных пленок, полученных лазерными методами. Для этого проводится описание оптических свойств композитов с применением уравнений Максвелла, классической теории Ми и теории эффективных сред, где оптические коэффициенты отдельных составляющих используются для вычисления оптических коэффициентов композита. Однако остается нерешенной проблема определения взаимосвязи оптических свойств композитных материалов, размера и распределения металлических включений с режимами лазерного воздействия.

В данной работе проведено исследование влияния параметров непрерывного лазерного излучения на спектральные характеристики нанокompозитных пленок диоксида титана (TiO_2) с наночастицами серебра. Для интерпретации изменения спектральных свойств композита использовалась теория эффективной среды в приближении Бруггемана–Бергмана. При анализе экспериментальных данных и результатов моделирования выявлено, что изменение оптических свойств материала происходит за счет изменения объема металлической фазы при варьировании скорости сканирования и мощности излучения в силу изменения размеров и дисперсионного разброса наночастиц.

Материалы и методы исследования

Образцы представляют собой тонкие мезопористые золь-гель пленки TiO_2 , нанесенные на стеклянную подложку. Процесс изготовления образцов подробно описан в [17]. Легирование пленки ионами серебра производилось путем выдержки образца в течение 90 мин в растворе, приготовленном по следующему алгоритму: 5,1 г соли нитрата серебра (AgNO_3) смешивался с 20 мл 76 % этилового спирта. Далее постепенно добавлялся раствор водного аммиака с концентрацией 5 М до получения прозрачного раствора. До пропитки образец подвергался тепловой обработке в печи в течение 60 мин при температуре 120 °С. После выдержки в растворе образец промывался в дистиллированной воде и высушивался струей азота до полного исчезновения капель на поверхности. После сушки образец хранился в темноте в течение 24 ч. Непосредственно перед лазерной обработкой образец облучался ультрафиолетовой лампой с излучением 240 нм в течение 10 мин для инициации начального поглощения.

Лазерная обработка подготовленных серебросодержащих пленок TiO_2 осуществлялась с использованием непрерывного излучения полупроводникового модуля LSR405CP-2W с длиной волны 405 нм. Упрощенная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Выходящий пучок лазерного излучения сначала попадал на собранную из двух положительных линз телескопическую систему, увеличение которой составляло $\Gamma = 1,6\times$. Излучение фокусировалось на образце при использовании объектива $10\times$ ($\text{NA} = 0,3$). После прохождения оптической системы максимальная

мощность излучения составляла 483 мВт при размере пятна порядка 25 мкм. При этом профиль распределения интенсивности излучения по пятну представлял собой две моды, которые перекрывали друг друга в фокальной плоскости, образуя единый тепловой источник. Сканирование по поверхности образца в диапазоне 100–800 мкм/с осуществлялось перемещением образца при помощи моторизованного трехкоординатного стола Thorlabs MTS50/M-Z8, синхронизированного с персональным компьютером.

Для предварительной оценки результатов лазерной обработки и формирования наночастиц применен визуальный анализ образцов с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager A1M (Германия). Микроскоп оснащен объективами с увеличением в диапазоне от $10\times$ до $160\times$.

Спектральные характеристики в диапазоне 300–900 нм образцов до лазерной обработки измерялись с помощью спектрофотометра СФ-56. Спектральные характеристики микрообластей после лазерной обработки получены с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К.

Обсуждение и результаты исследования

Для исследования влияния параметров непрерывного лазерного излучения на оптические свойства серебросодержащих пленок изучены два массива линий: при разной скорости сканирования с постоянной мощностью и при разной мощности с постоянной скоростью сканирования. Были записаны треки при падающей средней мощности (P) 482 мВт в диапазоне скоростей ($V_{\text{ск}}$) 100–800 мкм/с (рис. 2). При всех режимах обработки наблюдалось образование двух областей: центральной и краевых, визуально отличающихся по цвету. С увеличением скорости сканирования происходило видимое изменение цвета краевых областей, при этом в центре цвет был визуально одинаковым.

Далее записывался массив линий при разной средней мощности в пределах 140–483 мВт и $V_{\text{ск}}$, равной 100 мкм/с (рис. 3). В результате обработки также наблюдалось образование центральной и краевых областей, причем ширина центральной области уменьшалась со снижением мощности лазерного излучения. Явное изменение цвета пленки наблюдалось при мощности больше 140 мВт.

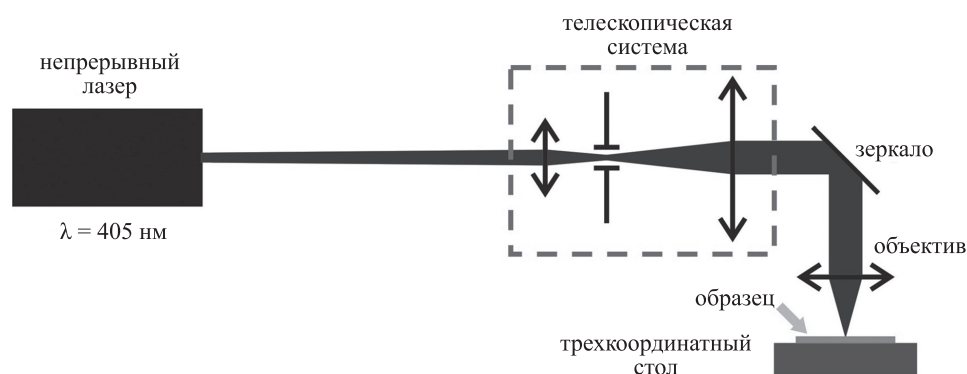


Рис. 1. Схема установки, используемая для обработки серебросодержащих пленок диоксида титана

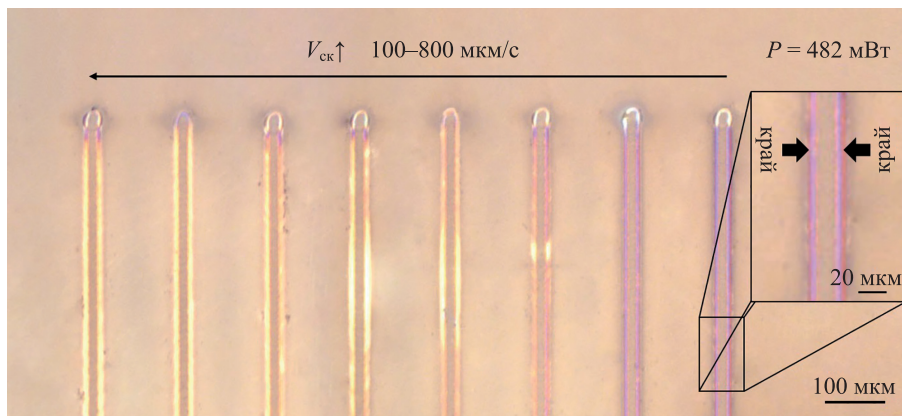


Рис. 2. Треки, полученные при сканировании лазерным излучением с мощностью $P = 482$ мВт, в диапазоне скоростей сканирования $V_{ск} = 100\text{--}800$ мкм/с. Фото сделано в отраженном свете

Изменение спектральных характеристик нанокompозитных материалов происходит в силу изменения размеров наночастиц, содержащихся в матрице, и их дисперсионного разброса [18]. При изменении мощности и скорости сканирования происходит изменение температурного распределения в пленке, что и приводит к изменению данных параметров [19].

Для понимания того, каким образом размер и дисперсионный разброс наночастиц влияют на спектральные характеристики серебросодержащей композитной пленки, выполнено моделирование с применением теории эффективных сред. Данная модель позволяет определить эффективную диэлектрическую проницаемость неоднородного композитного материала, с учетом свойств сферических наночастиц и свойств матрицы. Эффективная диэлектрическая проницаемость, в свою очередь, определяет спектральное отражение в уравнении Френеля [20] и в приближении Бругемана-Бергмана определяется как [21]:

$$\epsilon_{eff}(\lambda) = \epsilon_{mat}(\lambda) \left[1 - v_{np} \int_0^1 \frac{g(u, v_{np})}{\epsilon_{mat}(\lambda) [\epsilon_{mat}(\lambda) - \epsilon_{me}(\lambda)] - u} du \right],$$

где $g(u, v_{np})$ — функция спектральной плотности, определение которой описано в [22]; $\epsilon_{mat}(\lambda)$ — функция

диэлектрической проницаемости матрицы, в которой содержатся наночастицы; $\epsilon_{me}(\lambda)$ — функция диэлектрической проницаемости сферических наночастиц, определяющаяся следующим образом [19]:

$$\epsilon_{me}(\lambda) = \epsilon_b(\lambda) + \frac{\omega_{pl}^2}{\omega} \left(\frac{1}{\omega + i\Gamma_b} - \frac{1}{\omega + i\Gamma} \right),$$

где $\epsilon_b(\lambda)$ — функция диэлектрической проницаемости металла; $\Gamma_b = 3,646 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — частота рассеяния электронов, а плазменная частота ω_{pl} определяется из соотношения $\hbar\omega_{pl} = 9,2 \text{ эВ}$, где \hbar — постоянная Планка. Частота ω выражается через длину волны из соотношения $\omega = 2\pi c/\lambda$.

Коэффициент Γ получен из выражения [22]:

$$\Gamma = \Gamma_b + \frac{4}{3} \frac{v_F}{R},$$

где v_F — скорость Ферми; R — средний радиус сферических частиц.

Ключевым параметром, определяющим спектральные характеристики композитного материала, является объемная доля металлической фазы v_{np} . Для расчета данной величины все частицы условно делятся на три

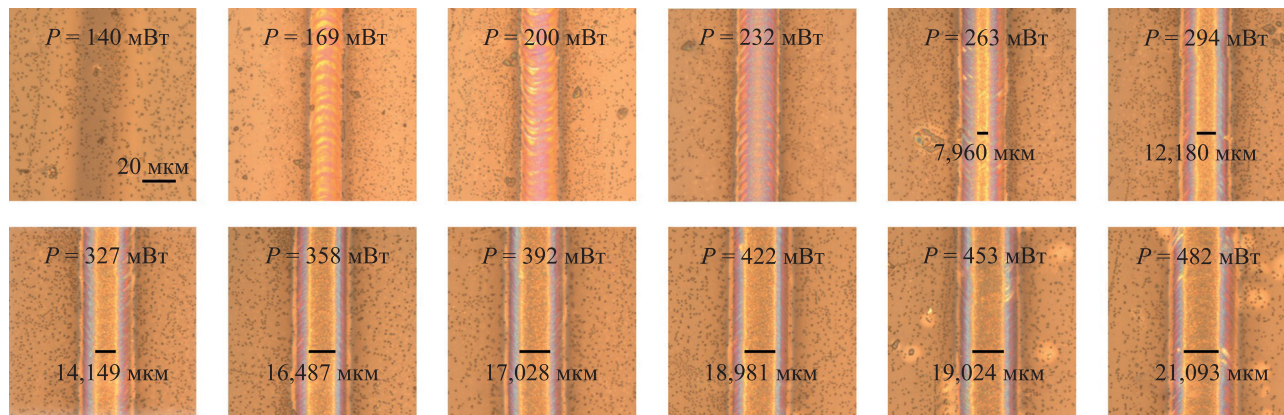


Рис. 3. Треки, полученные при сканировании лазерным излучением со скоростью сканирования $V_{ск} = 100$ мкм/с, в диапазоне мощностей $P = 140\text{--}482$ мВт. Фотографии сделаны в отраженном свете

ансамбля в зависимости от размера: «нанокластеры» с радиусом r_{nc} в диапазоне $r_{at} - 1$ нм, «зародыши» с радиусом r_{muc} в диапазоне 1–3 нм и «наночастицы» с радиусом r_{np} в диапазоне 3–50 нм, где только «наночастицы» проявляют плазмонный резонанс и оказывают влияние на оптические свойства композита. На основании данного разделения объемная доля металлической фазы:

$$v_{np} = \frac{4\pi}{3} r_{at}^3 \int_{r_{np}} C_a(r) dr, \quad (1)$$

где r_{at} — радиус атома; C_a — распределение атомов по размеру, которое определяется как:

$$C_a(r) = K_c C_{atom} \left(\frac{r}{r_{at}}\right)^3 C_p(r), \quad (2)$$

где C_p — изначальное распределение наночастиц; C_{atom} — концентрация атомов серебра в материале. Коэффициент нормировки K_c находится из выражения:

$$\frac{1}{K_c} = \int_{r_{np}} \left(\frac{r}{r_{at}}\right)^3 C_p(r) dr + \int_{r_{muc}} \left(\frac{r}{r_{at}}\right)^3 C_p(r) dr + \int_{r_{nc}} \left(\frac{r}{r_{at}}\right)^3 C_p(r) dr. \quad (3)$$

Из выражений (1)–(3) следует, что изначальное распределение наночастиц по размеру C_p оказывает влияние на величину объема металлической фазы. На основании описанной концепции выполнено моделирование объема металлической фазы в серебряносодержащих пленках TiO_2 и их коэффициентов отражения в зависимости от дисперсионного разброса (рис. 4, а) и среднестатистического радиуса (рис. 4, б). Как видно из графиков, увеличение обоих параметров ведет к увеличению объемной доли металлической фазы. Такое

изменение, в свою очередь, приводит к увеличению амплитуды максимума в спектре отражения и его смещению в инфракрасную область спектра. Заметим, что наиболее значимые изменения спектров происходят при изменении радиуса наночастиц серебра.

На основании результатов моделирования проанализированы изменения спектров отражения при варьировании мощности и скорости сканирования излучения. При средней мощности излучения выше P , равной 327 мВт, во всех выбранных диапазонах скоростей сканирования положение максимума отражения остается неизменным и находится в области порядка 390 нм, следовательно, размер и дисперсионный разброс остаются постоянными (рис. 5, а, в). На периферии, напротив, во всех рассмотренных режимах происходит смещение максимума отражения в зависимости от режимов лазерного воздействия. На краях лазерного трека с увеличением скорости сканирования ($V_{ск}$) от 100 до 800 мкм/с и уменьшением мощности в диапазоне 482–169 мВт пик отражения смещается в область коротких длин волн, что говорит об уменьшении радиуса или дисперсионного разброса (рис. 5, б и г соответственно). В центральной области трека увеличение мощности излучения в диапазонах 200–482 мВт также приводило к смещению максимума отражения в коротковолновую область спектра. Стоит отметить, что максимумы отражения на краях смещены относительно максимумов в центре в длинноволновую область, что говорит о том, что размеры частиц на краях больше.

Уменьшение размера наночастиц при изменении скорости связано с уменьшением времени экспозиции при увеличении скорости сканирования, что сокращает длительность тепловой обработки и, соответственно, время термодиффузионного роста. При увеличении мощности высокие температуры в центральной области

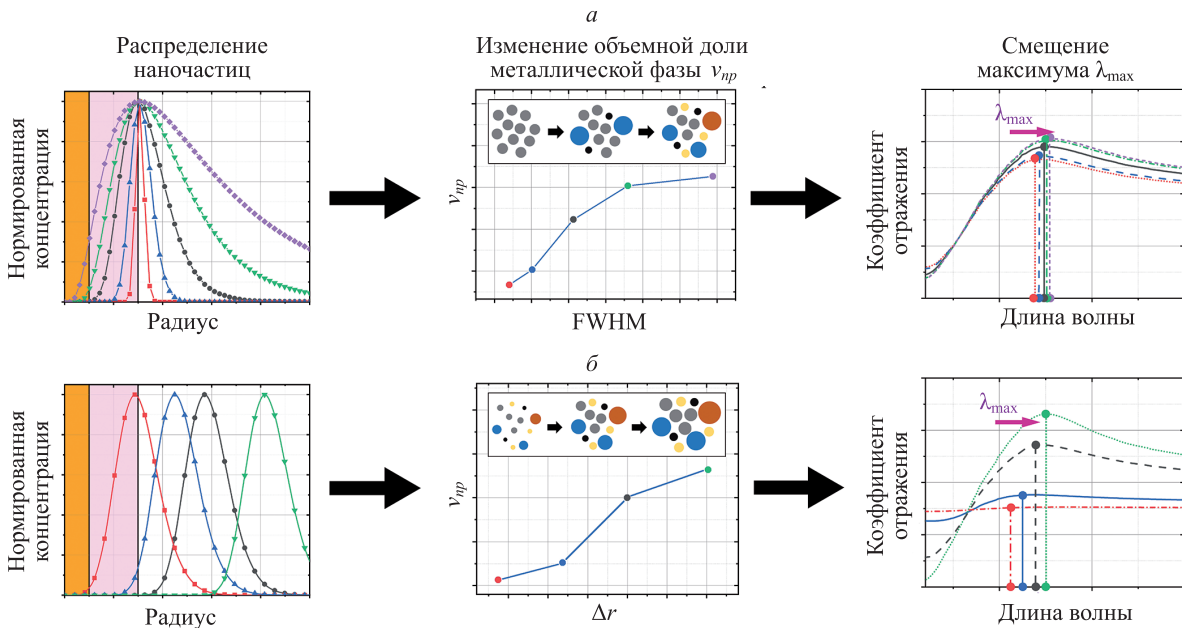


Рис. 4. Изменение положения максимума отражения λ_{max} в зависимости от ширины дисперсионного разброса FWHM (а) и от радиуса наночастиц Δr (б). Секторы для графиков концентрации: оранжевая для «нанокластеров», розовая для «зародышей» и белая для «наночастиц»

(FWHM – Full Width Half Maximum)

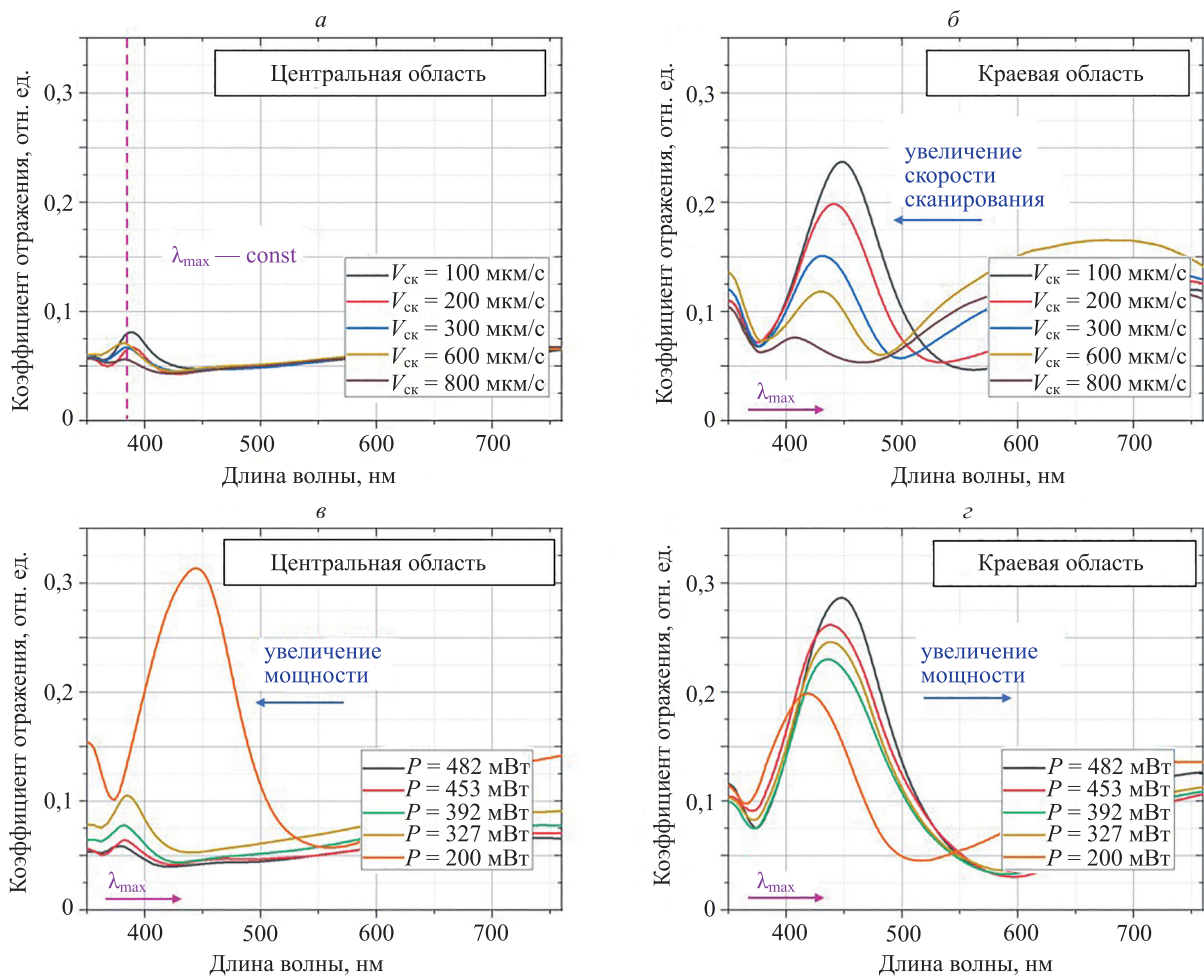


Рис. 5. Изменение спектров отражения при изменении скорости сканирования $V_{ск}$ в диапазоне 100–800 мкм/с: в центре (а) и на краях (б); при изменении мощности P от 482 до 200 мВт: в центре (в) и на краях (г). Синей стрелкой указано направление увеличения параметров лазерного излучения, розовой — смещение положения максимумов отражения λ_{max}

приводят к уменьшению размера серебряных наночастиц, которое может происходить как за счет процессов окисления [19], так и дефрагментации крупных частиц при больших плотностях мощности. На периферии трека температуры значительно меньше, и увеличение мощности излучения ведет к постепенному росту температуры, при котором наблюдается термодиффузионный рост частиц.

Заключение

В работе изучено влияние параметров лазерной обработки непрерывным излучением на спектральные характеристики тонких золь-гель пленок диоксида титана с наночастицами серебра. Обработка таких пленок лазерным излучением в режиме сканирования приводила к образованию трека с центральной и краевой областями. Спектры отражения в данных областях отличаются, при этом изменение спектров отражения осуществлялось путем изменения скорости сканирования и мощности излучения. На основании результатов моделирования спектральных характеристик с учетом размера наночастиц и их дисперсионного разброса выявлено, что увеличение скорости сканирования, как и уменьшение

мощности, приводит к смещению максимума отражения на краях трека в область коротких длин волн в результате уменьшения размеров частиц и их дисперсионного разброса. В центре трека изменение спектров отражения происходит лишь при мощности лазерного излучения ниже 327 мВт, при этом увеличение мощности ведет к сдвигу максимума в коротковолновую область спектра (как это видно из рис. 5), что говорит об уменьшении размеров наночастиц и сужении их распределения. При мощности выше 327 мВт в центре трека не происходят изменения размеров и дисперсионного разброса наночастиц. Данные изменения спектральных характеристик вызваны изменением температурного распределения при варьировании режимов лазерной обработки.

Таким образом, продемонстрирована возможность управления спектральными характеристиками серебро-содержащих пленок диоксида титана в результате изменения размеров и дисперсионного разброса наночастиц при варьировании скорости сканирования и мощности непрерывного лазерного излучения. Лазерная обработка данного материала может использоваться для создания оптических элементов, а также при записи различных изображений и голограмм в индустрии защиты информации.

Литература

References

- Pathak T.K., Kumar V., Purohit L.P. Sputtered Al–N codoped p-type transparent ZnO thin films suitable for optoelectronic devices // *Optik*. 2016. V. 127. N 2. P. 603–607. doi: 10.1016/j.ijleo.2015.10.013
- Znaidi L., Touam T., Vrel D., Souled N., Yahia S.B., Brinza O., Fischer A., Boudrioua A. AZO thin films by sol-gel process for integrated optics // *Coatings*. 2013. V. 3. N 3. P. 126–139. doi: 10.3390/coatings3030126
- Arya S., Saha S., Ramirez-Vick J.E., Gupta V., Bhansali S., Singh S.P. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 737. P. 1–21. doi: 10.1016/j.aca.2012.05.048
- Li M., Chokshi N., DeLeon R.L., Tompa G., Anderson W.A. Radio frequency sputtered zinc oxide thin films with application to metal-semiconductor-metal photodetectors // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. N 18. P. 7357–7363. doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.026
- Sidorov A.I., Tung N.D., Van Vu N., Nikonorov N.V. Synthesis and characterization of oriented silver nanospheroids in glass // *Plasmonics*. 2019. V. 14. N 4. P. 979–983. doi: 10.1007/s11468-018-0883-3
- Wong Z.J., Wang Y., O'Brien K., Rho J., Yin X., Zhang S., Fang N., Yen T.-J., Zhang X. Optical and acoustic metamaterials: superlens, negative refractive index and invisibility cloak // *Journal of Optics*. 2017. V. 19. N 8. P. 84007. doi: 10.1088/2040-8986/aa7a1f
- Zhang G., Li G., Zhang Y., Wang X., Cheng G. Method of encapsulating silver nanodots using porous glass and its application in Q-switched all solid-state laser // *Optics Express*. 2019. V. 27. N 4. P. 5337–5345. doi: 10.1364/OE.27.005337
- Stalmashonak A., Abdolvand A., Seifert G. Metal-glass nanocomposite for optical storage of information // *Applied Physics Letters*. 2011. V. 99. N 20. P. 201904. doi: 10.1063/1.3660740
- Stalmashonak A., Seifert G., Abdolvand A. *Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites*. Springer, 2013. 70 p. (SpringerBriefs in Physics). doi: 10.1007/978-3-319-00437-2
- Royon A., Bourhis K., Bellec M., Papon G., Bousquet B., Deshayes Y., Cardinal T., Canioni L. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. N 46. P. 5282–5286. doi: 10.1002/adma.201002413
- Langlet M., Sow I., Briche S., Messaoud M., Chaix-Pluchery O., Dherbey-Roussel F., Chaudouët P., Stambouli V. Elaboration of an Ag⁰/TiO₂ platform for DNA detection by surface enhanced Raman spectroscopy // *Surface Science*. 2011. V. 605. N 23–24. P. 2067–2072. doi: 10.1016/j.susc.2011.08.007
- Kawata S., Ichimura T., Taguchi A., Kumamoto Y. Nano-Raman scattering microscopy: resolution and enhancement // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. N 7. P. 4983–5001. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00560
- Chen T., Chen G., Xing S., Wu T., Chen H. Scalable routes to janus Au-SiO₂ and ternary Ag-Au-SiO₂ nanoparticles // *Chemistry of Materials*. 2010. V. 22. N 13. P. 3826–3828. doi: 10.1021/cm101155v
- Сгибнев Е., Никоноров Н.В., Игнатьев А.И., Стародубов Д.С. Люминесцентные свойства кластеров серебра, сформированных методом ионного обмена в фото-термо-рефрактивном стекле // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2016. Т. 16. № 6. С. 1031–1037. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1031-1037
- Kavetsky T., Kravtsov M.M., Telbiz G.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. Surface plasmon resonance band of ion-synthesized Ag nanoparticles in high dose Ag:PMMA nanocomposite films // *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*. 2018. P. 43–47. doi: 10.1007/978-94-024-1298-7_5
- Makarov G.N. Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography // *Physics-Uspekhi*. 2013. V. 56. N 7. P. 643–682. doi: 10.3367/UFNe.0183.201307a.0673
- Nadar L., Sayah R., Vocanson F., Crespo-Monteiro N., Boukenter A., Sao Joao S., Destouches N. Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2011. V. 10. N 11. P. 1810–1816. doi: 10.1039/c1pp05172e
- Garcia M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. V. 44. N 28. P. 283001. doi: 10.1088/0022-3727/44/28/283001
- Liu Z., Destouches N., Vitrant G., Lefkir Y., Epicier T., Vocanson F., Bakhti S., Fang Y., Bandyopadhyay B., Ahmed M. Understanding the growth mechanisms of Ag nanoparticles controlled by plasmon-induced charge transfers in Ag-TiO₂ films // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. N 17. P. 9496–9505. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01350
- Pathak T.K., Kumar V., Purohit L.P. Sputtered Al–N codoped p-type transparent ZnO thin films suitable for optoelectronic devices. *Optik*, 2016, vol. 127, no. 2, pp. 603–607. doi: 10.1016/j.ijleo.2015.10.013
- Znaidi L., Touam T., Vrel D., Souled N., Yahia S.B., Brinza O., Fischer A., Boudrioua A. AZO thin films by sol-gel process for integrated optics. *Coatings*, 2013, vol. 3, no. 3, pp. 126–139. doi: 10.3390/coatings3030126
- Arya S., Saha S., Ramirez-Vick J.E., Gupta V., Bhansali S., Singh S.P. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. *Analytica Chimica Acta*, 2012, vol. 737, pp. 1–21. doi: 10.1016/j.aca.2012.05.048
- Li M., Chokshi N., DeLeon R.L., Tompa G., Anderson W.A. Radio frequency sputtered zinc oxide thin films with application to metal-semiconductor-metal photodetectors. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, no. 18, pp. 7357–7363. doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.026
- Sidorov A.I., Tung N.D., Van Vu N., Nikonorov N.V. Synthesis and characterization of oriented silver nanospheroids in glass. *Plasmonics*, 2019, vol. 14, no. 4, pp. 979–983. doi: 10.1007/s11468-018-0883-3
- Wong Z.J., Wang Y., O'Brien K., Rho J., Yin X., Zhang S., Fang N., Yen T.-J., Zhang X. Optical and acoustic metamaterials: superlens, negative refractive index and invisibility cloak. *Journal of Optics*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 84007. doi: 10.1088/2040-8986/aa7a1f
- Zhang G., Li G., Zhang Y., Wang X., Cheng G. Method of encapsulating silver nanodots using porous glass and its application in Q-switched all solid-state laser. *Optics Express*, 2019, vol. 27, no. 4, pp. 5337–5345. doi: 10.1364/OE.27.005337
- Stalmashonak A., Abdolvand A., Seifert G. Metal-glass nanocomposite for optical storage of information. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, no. 20, pp. 201904. doi: 10.1063/1.3660740
- Stalmashonak A., Seifert G., Abdolvand A. *Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites*. Springer, 2013, 70 p., SpringerBriefs in Physics. doi: 10.1007/978-3-319-00437-2
- Royon A., Bourhis K., Bellec M., Papon G., Bousquet B., Deshayes Y., Cardinal T., Canioni L. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 46, pp. 5282–5286. doi: 10.1002/adma.201002413
- Langlet M., Sow I., Briche S., Messaoud M., Chaix-Pluchery O., Dherbey-Roussel F., Chaudouët P., Stambouli V. Elaboration of an Ag⁰/TiO₂ platform for DNA detection by surface enhanced Raman spectroscopy. *Surface Science*, 2011, vol. 605, no. 23–24, pp. 2067–2072. doi: 10.1016/j.susc.2011.08.007
- Kawata S., Ichimura T., Taguchi A., Kumamoto Y. Nano-Raman scattering microscopy: resolution and enhancement. *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, no. 7, pp. 4983–5001. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00560
- Chen T., Chen G., Xing S., Wu T., Chen H. Scalable routes to janus Au-SiO₂ and ternary Ag-Au-SiO₂ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no. 13, pp. 3826–3828. doi: 10.1021/cm101155v
- Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., Starodubov D.S. Luminescent properties of silver clusters formed by ion exchange method in photo-thermo-refractive glass. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 1031–1037. (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1031-1037
- Kavetsky T., Kravtsov M.M., Telbiz G.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. Surface plasmon resonance band of ion-synthesized Ag nanoparticles in high dose Ag:PMMA nanocomposite films. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2018, pp. 43–47. doi: 10.1007/978-94-024-1298-7_5
- Makarov G.N. Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography. *Physics-Uspekhi*, 2013, vol. 56, no. 7, pp. 643–682. doi: 10.3367/UFNe.0183.201307a.0673
- Nadar L., Sayah R., Vocanson F., Crespo-Monteiro N., Boukenter A., Sao Joao S., Destouches N. Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2011, vol. 10, no. 11, pp. 1810–1816. doi: 10.1039/c1pp05172e
- Garcia M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, vol. 44, no. 28, pp. 283001. doi: 10.1088/0022-3727/44/28/283001
- Liu Z., Destouches N., Vitrant G., Lefkir Y., Epicier T., Vocanson F., Bakhti S., Fang Y., Bandyopadhyay B., Ahmed M. Understanding the growth mechanisms of Ag nanoparticles controlled by plasmon-induced charge transfers in Ag-TiO₂ films. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 17, pp. 9496–9505. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01350

20. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, 1995. 535 p. doi: 10.1007/978-3-662-09109-8
21. Sancho-Parramon J., Bosch S., Abdolvand A., Podlipensky A., Seifert G., Graene H. Effective medium models for metal-dielectric composites: An analysis based on the spectral density theory // *Proceedings of SPIE*. 2005. V. 5963. P. 596320. doi: 10.1117/12.625125
22. Cavaliere E., Benetti G., Van Bael M., Winckelmans N., Bals S., Gavioli L. Exploring the optical and morphological properties of Ag and Ag/TiO₂ nanocomposites grown by supersonic cluster beam deposition // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. N 12. P. 442. doi: 10.3390/nano7120442
- Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 17, pp. 9496–9505. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01350
20. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, 1995, 535 p. doi: 10.1007/978-3-662-09109-8
21. Sancho-Parramon J., Bosch S., Abdolvand A., Podlipensky A., Seifert G., Graene H. Effective medium models for metal-dielectric composites: An analysis based on the spectral density theory. *Proceedings of SPIE*, 2005, vol. 5963, pp. 596320. doi: 10.1117/12.625125
22. Cavaliere E., Benetti G., Van Bael M., Winckelmans N., Bals S., Gavioli L. Exploring the optical and morphological properties of Ag and Ag/TiO₂ nanocomposites grown by supersonic cluster beam deposition. *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, no. 12, pp. 442. doi: 10.3390/nano7120442

Авторы

Варламов Павел Викторович — инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57193017775, ORCID ID: 0000-0002-1266-8855, p.v.varlamov@itmo.ru

Михайлова Юлия Витальевна — лаборант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0002-0147-5361, j_mikhailova@niuitmo.ru

Андреева Ярослава Михайловна — инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 56971143200, ORCID ID: 0000-0002-0582-3159, Andreeva.ym@itmo.ru

Сергеев Максим Михайлович — кандидат технических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 55624732300, ORCID ID: 0000-0003-2854-9954, maxim.m.sergeev@gmail.com

Authors

Pavel V. Varlamov — Research Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57193017775, ORCID ID: 0000-0002-1266-8855, p.v.varlamov@itmo.ru

Julia V. Mikhailovna — Laboratory Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0002-0147-5361, j_mikhailova@niuitmo.ru

Yaroslava M. Andreeva — Research Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 56971143200, ORCID ID: 0000-0002-0582-3159, Andreeva.ym@itmo.ru

Maxim M. Sergeev — PhD, Scientific Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 55624732300, ORCID ID: 0000-0003-2854-9954, maxim.m.sergeev@gmail.com