

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-384-398

УДК 538.975

## Фемтосекундная лазерная модификация золь-гель пленок ZnO:Ag с проявлением дихроизма

Владислав Романович Греско<sup>1</sup>, Максим Михайлович Сергеев<sup>2</sup>✉,  
Виктория Викторовна Смирнова<sup>3</sup>, Артур Джуракулович Долгополов<sup>4</sup>,  
Лилия Александровна Сокура<sup>5</sup>, Галина Кирилловна Костюк<sup>6</sup>,  
Евгений Анатольевич Григорьев<sup>7</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

<sup>5</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация

<sup>7</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

<sup>1</sup> gresko.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>

<sup>2</sup> maxim.m.sergeev@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

<sup>3</sup> smirnova1211.smirnova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>

<sup>4</sup> addolgopолоv@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>

<sup>5</sup> sokuraliliy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>

<sup>6</sup> gkkostiuk@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>

<sup>7</sup> grigoryev\_egeniy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>

### Аннотация

**Введение.** Исследовано влияние поляризации фемтосекундного лазерного излучения на формирование эллипсоидных наночастиц серебра (Ag) и их ориентацию в золь-гель пленках оксида цинка (ZnO). Влияние поляризации является причиной возникновения дихроизма в пленках после облучения. В отличие от серебросодержащих стекол, где этот механизм впервые был обнаружен, в тонких золь-гель пленках данный эффект практически не исследован, что определяет актуальность работы. **Метод.** Управление формой, размерами и ориентацией наночастиц Ag осуществлялось путем воздействия лазерными фемтосекундными импульсами с высокой частотой повторения и линейной поляризацией, ориентированной вдоль и поперек направлений сканирования. Для возникновения дихроизма требовалось обеспечить высокое поглощение лазерного излучения наночастицами и отсутствие поглощения в матрице ZnO. Дихроизм в пленках ZnO с наночастицами Ag (ZnO:Ag) исследовался методами оптической микроскопии и спектрофотометрии в проходящем свете. Анализ размера, концентрации, формы и ориентации наночастиц в пленке проводился с применением электронной микроскопии.

**Основные результаты.** Показано, что возникновение дихроизма происходит в результате воздействия на пленки лазерным излучением с плотностью энергии от 43 до 99 мДж/см<sup>2</sup> за импульс при скорости сканирования 1 мм/с. Выявлено, что при данных значениях плотности энергии происходит формирование эллипсоидных наночастиц, большая ось которых преимущественно ориентирована вдоль линии поляризации фемтосекундного излучения вне зависимости от направления сканирования. В результате лазерного облучения модифицированные области пленки приобрели дихроизм. При параллельном расположении оси поляризации падающего света с направлением линейной поляризации фемтосекундного излучения, с помощью которого осуществляется запись, происходит смещение пика плазмонного резонанса в длинноволновую область спектра. При повороте модифицированных областей на 90° пик плазмонного резонанса смещается в коротковолновую область спектра. При плотности энергии выше 99 мДж/см<sup>2</sup> дихроизм сохраняется, но эффект дихроизма снижается, размер наночастиц уменьшается и начинается постепенное разрушение матрицы пленки с образованием наноразмерных пор и трещин. **Обсуждение.** Полученные результаты могут найти применение при записи поляризационно-чувствительных элементов малых размеров, спектральное пропускание которых зависит от ориентации вектора линейной поляризации падающего на них света. Предложенный подход позволяет корректировать положение пика плазмонного резонанса в спектральном диапазоне от 450 до 650 нм и может найти применение для повышения чувствительности фотодетекторов в требуемом спектральном диапазоне.

### Ключевые слова

фемтосекундные лазерные импульсы, дихроизм, золь-гель пленки, пленки оксида цинка, наночастицы серебра, плазмонный резонанс, лазерная модификация

© Греско В.Р., Сергеев М.М., Смирнова В.В., Долгополов А.Д., Сокура Л.А., Костюк Г.К., Григорьев Е.А., 2024

### Благодарности

Исследования финансировались за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10208).

Исследование структуры методом СЭМ-электронной микроскопии проведено в Центре нанотехнологий Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках проекта № АААА-А19-119091190094-6.

**Ссылка для цитирования:** Греско В.Р., Сергеев М.М., Смирнова В.В., Долгополов А.Д., Сокура Л.А., Костюк Г.К., Григорьев Е.А. Фемтосекундная лазерная модификация золь-гель пленок ZnO:Ag с проявлением дихроизма // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 384–398. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-384-398

## Femtosecond laser modification of the ZnO:Ag sol-gel films within dichroism emergence

Vladislav R. Gresko<sup>1</sup>, Maksim M. Sergeev<sup>2</sup>✉, Victoria V. Smirnova<sup>3</sup>, Arthur D. Dolgoplov<sup>4</sup>, Liliia A. Sokura<sup>5</sup>, Galina K. Kostyuk<sup>6</sup>, Evgeniy A. Grigoryev<sup>7</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>5</sup> Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation

<sup>7</sup> St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

<sup>1</sup> gresko.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>

<sup>2</sup> maxim.m.sergeev@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

<sup>3</sup> smirnova1211.smirnova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>

<sup>4</sup> addolgov@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>

<sup>5</sup> sokuraliliy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>

<sup>6</sup> gkkostiuk@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>

<sup>7</sup> grigoryev\_evgeniy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>

### Abstract

Polarization of femtosecond laser radiation influence on the windings of ellipsoidal silver nanoparticles and their orientation in zinc oxide sol-gel films was studied, which caused the appearance of dichroism in the films of the irradiation field. Unlike silver-containing glasses, where this mechanism was discovered, it has hardly been studied in thin sol-gel films before. Femtosecond laser pulses with a high degree of repetition and linear polarization controlled the shape, size and orientation of silver nanoparticles which was oriented horizontally along and across the direction. For dichroism to occur, it is necessary to ensure high-quality separation of laser transducers by Ag nanoparticles and the absence of differences in the zinc oxide matrix. Dichroism in such ZnO:Ag films was investigated by optical microscopy and spectrophotometry away from light. Analysis of the size, content, shape and location of nanoparticles in the film was conducted taking into account electron microscopy. It has been shown that the relationship between dichroism as a result of exposure of the film to laser radiation with energy density ranging from 43 to 99 mJ/cm<sup>2</sup> per pulse and flow velocity of 1 mm/s. It was investigated that at given fluence, the interruption of ellipsoidal nanoparticles, most of which are simply oriented along the polarization line of the femtosecond transformation, occurs depending on the direction of the transformation. As a result of laser treatment, modified areas of the film acquired dichroism. When the polarization axis of the incident light was parallel to the direction of linear polarization of the femtosecond radiation with which the regions were recorded, the plasmon resonance peak shifted to the long-wavelength deflection region. When the changed zones were rotated by 90°, the peak of the plasmon resonance shifted to a shorter wavelength region relative to. At fluence above 99 mJ/cm<sup>2</sup>, dichroism remained, but it decreased sharply, the size of nanoparticles decreased and began to gradually destroy the film matrix with the formation of nanoscale pores and cracks. Obtained results can be used to register polarization-sensitive elements of small sizes, the spectral transmission of which will depend on the orientation of the linear polarization vector of the light incident on them. The proposed method allows adjustment of plasmon resonance peak position in the spectral range from 450 to 650 nm, which can also be used to increase the sensitivity of photodetectors in the specified spectral range.

### Keywords

femtosecond laser pulses, dichroism, sol-gel films, zinc oxide films, silver nanoparticles, plasmon resonance, laser modification

### Acknowledgements

This work was funded by the Russian Science Foundation (No. 19-79-10208).

The investigation of the structure by means of scanning electron microscopy was carried out at the IRC for Nanotechnology of the Science Park of St. Petersburg State University within the framework of project No. АААА-А19-119091190094-6.

**For citation:** Gresko V.R., Sergeev M.M., Smirnova V.V., Dolgoplov A.D., Sokura L.A., Kostyuk G.K., Grigoryev E.A. Femtosecond laser modification of the ZnO:Ag sol-gel films within dichroism emergence. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 384–398 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-384-398

### Введение

Полупроводниковые пленки оксида цинка (ZnO) с широкой запрещенной зоной ( $E_g > 3$  эВ) [1] применя-

ются в качестве слоев, поглощающих свет, в фотодетекторах ультрафиолетового излучения [2]. Добавление в состав пленок металлических наночастиц увеличивает эффективность детектирования излучения, что связано

с эффектом локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) волны падающего света с металлическими наночастицами. За счет эффекта ЛППР периодические структуры из наночастиц серебра (Ag) рассеивают падающее излучение и перенаправляют его в матрицу ZnO, тем самым увеличивая поглощение [3]. Эффект ЛППР также может приводить к инжекции горячих электронов из наночастицы в окружающую пленку [4]. При резонансном возбуждении наночастицы излучением с достаточно большой интенсивностью, возбужденные электроны из наночастицы попадают в зону проводимости полупроводниковой матрицы, что приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда в ней и, следовательно, к повышению фототока [5].

Использование наночастиц с ЛППР на различных длинах волн позволяет контролировать диапазон спектральной чувствительности фотодетектора [6]. Положение пика ЛППР зависит от формы, размера, состава наночастиц, а также от показателя преломления окружающей пленки. Важной технологической задачей является управление положением пика и, как следствие, управление диапазоном чувствительности фотодетектора. Одним из наиболее распространенных для этого метода является термический отжиг в печи [7]. В качестве альтернативной технологии предлагается использовать метод лазерного облучения [8]. Он позволяет быстро и локально модифицировать структуру и свойства материала, в том числе управлять положением пика ЛППР в спектре. При этом, в зависимости от длины волны излучения, могут реализовываться различные механизмы поглощения в материале. Известно, что с помощью фемтосекундного излучения с длиной волны, близкой к ЛППР, возможна модификация оптических свойств и структуры пленок диоксида титана с наночастицами золота [9, 10]. В этом случае поглощение излучения происходило непосредственно на наночастицах, которые затем передавали тепло в окружающую полупроводниковую матрицу. Однако при этом мало внимания было уделено анизотропным свойствам пленок с наночастицами. Лазерно-индуцированная анизотропия формы наночастиц может приводить к появлению дихроизма в материале. Такой эффект исследован в работах [11, 12] для случая наночастиц Ag в стеклах при воздействии фемтосекундным резонансным излучением. Возникновение дихроизма при лазерной модификации полупроводниковых пленок приводит к зависимости поглощения материала от поляризации излучения и, как следствие, к поляризационной чувствительности фотодетектора на основе пленок. Для успешного применения лазерной обработки в качестве одной из технологических операций при изготовлении фотодетекторов требуется изучить влияние поляризации фемтосекундного излучения на явление дихроизма, возникающего в ZnO:Ag пленках в результате их облучения.

В настоящей работе исследовано явление дихроизма в пленках ZnO:Ag, возникающего в результате воздействия фемтосекундным лазерным излучением с линейной поляризацией. В исследовании использовалась длина волны лазерного излучения, близкая к длине волны ЛППР наночастиц в исходной пленке и расположенная

в окне прозрачности ZnO. В ходе работы изучено влияние плотности энергии фемтосекундных импульсов и направления вектора линейной поляризации лазерного излучения на свойства пленки после облучения.

### Материалы и методы исследований

В экспериментах по изучению лазерно-индуцированного дихроизма использовались тонкие поликристаллические пленки ZnO:Ag, изготовленные золь-гель методом [13]. Матрица пленки ZnO была получена из раствора ацетата цинка ( $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ) в 2-метоксиэтанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ) с концентрацией 0,2 М. В качестве стабилизатора раствора применен моноэтаноламин ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ). Молярное отношение стабилизатора к  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  составило 1:1. Пленка ZnO осаждалась слой за слоем на пластину кварцевого стекла толщиной 1 мм с помощью технологии центрифугирования. После каждого осаждения образец сушился при температуре 300 °С в течение 5 мин для выпаривания растворителя. Для формирования наночастиц Ag был приготовлен раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  с концентрацией 0,03 М. Слой наночастиц Ag внутри ZnO был образован последовательным нанесением по пять слоев каждого раствора: ZnO,  $\text{AgNO}_3$  и повторно ZnO. После нанесения всех слоев пленка подвергалась отжигу в муфельной печи при температуре 570 °С. В процессе тепловой обработки в печи происходил синтез наночастиц Ag, расположенных внутри матрицы ZnO. Толщина полученной пленки составила  $120 \pm 5$  нм.

Для модификации оптических свойств пленки ZnO:Ag и изучения явления дихроизма наночастиц Ag в образце использовалась экспериментальная установка на базе волоконного иттербиевого фемтосекундного лазера ANTAUS-20W-20u (ООО «Авеста», Россия), оснащенного генератором гармоник, и трехкоординатного стола (компания «Thorlabs», США), состоящего из двух сервоприводных линейных трансляторов DDSM50 для перемещения в плоскости и шагового линейного транслятора MTS50M-Z8 — по высоте. Лазерные импульсы с линейной поляризацией и гауссовым профилем интенсивности, качеством пучка  $M^2 < 1,2$ , длительностью 224 фс, частотой повторения 200 кГц, длиной волны 1030 нм и энергией в импульсе до 20 мкДж, преобразовывались с помощью кристалла 2-ой гармоники (2Г) до длины волны 515 нм и энергии в импульсе 5,5 мкДж (рис. 1, а). В экспериментах использовалась 2-я гармоника лазерного излучения, так как эта длина волны близка к пику ЛППР наночастиц Ag, что обеспечивало максимальное поглощение ими энергии излучения (рис. 1, б). С помощью плосковыпуклой сферической линзы с фокусным расстоянием  $f = 8$  мм и числовой апертурой  $NA = 0,5$  выполнялась фокусировка лазерного пучка с диаметром 2,0 мм, а также визуализация зоны обработки при ее совмещении с окулярной камерой и системой освещения (рис. 1, а). Лазерная обработка пленок осуществлялась в плоскости изображения окулярной камеры, когда на образец падал расходящийся лазерный пучок с размером области воздействия около 46 мкм. Скорость сканирования

в плоскости обработки составила  $v = 1$  мм/с с точностью позиционирования 0,5 мкм на поле обработки  $50 \times 50$  мм. Для изучения влияния поляризации лазерного излучения на дихроизм пленок ZnO:Ag, возникающий после облучения в режиме сканирования, перед объективом устанавливалась фазовая полуволновая пластинка ( $\lambda/2$ ). Вращением  $\lambda/2$  пластинки линейная поляризация лазерного излучения ориентировалась вдоль трека, когда угол между вектором поляризации и направлением сканирования был равен  $0^\circ$  (так называемая *s*-поляризация, рис. 1, *b*), и поперек трека — при  $90^\circ$  (так называемая *p*-поляризация). В результате на пленках ZnO:Ag была записана серия треков с различной ориентацией линейной поляризации излучения относительно направления сканирования при разных значениях плотности мощности лазерных импульсов, варьируемых от  $1,36$  до  $5,85 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Оптическая микроскопия пленок после лазерной обработки и изучение явления дихроизма наночастиц в них производились с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager (компания «Carl Zeiss», Германия) в светлом поле проходящего света с линейной поляризацией. Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin (СЭМ), оснащенного детекто-

ром обратно рассеянных электронов AsB и детектором вторичных электронов InLens. Спектральное пропускание  $T(\lambda)$  пленок в диапазоне длин волн 400–800 нм и размером фотометрической области 30 мкм регистрировалось с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К (АО «ЛОМО», Россия). Спектральное пропускание  $T(\lambda)$  и отражение  $R(\lambda)$  естественно-поляризованного света от исходной пленки ZnO:Ag в диапазоне 350–1100 нм измерялось с помощью спектрофотометра СФ-56 (ООО «ОКБ СПЕКТР», Россия), после чего оценивалось поглощение пленки  $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$  (рис. 1, *c*). При регистрации спектрального пропускания использовался как естественно-поляризованный свет, так и линейно-поляризованный при углах  $\beta$  между осью поляризатора и треками. Вектор поляризации ориентировался аналогично поляризации лазерного излучения (рис. 1, *b*).

Анализ концентрации, размера, формы и ориентации наночастиц проводился с использованием изображения пленки размером  $7,33 \times 5,05$  мкм, полученного с помощью детектора электронного микроскопа AsB и обработанного в программном обеспечении ImageJ (рис. 2). Для повышения контраста при цифровой обработке данных исходное изображение переводилось в черно-белый формат, где фон, соответствующий ма-

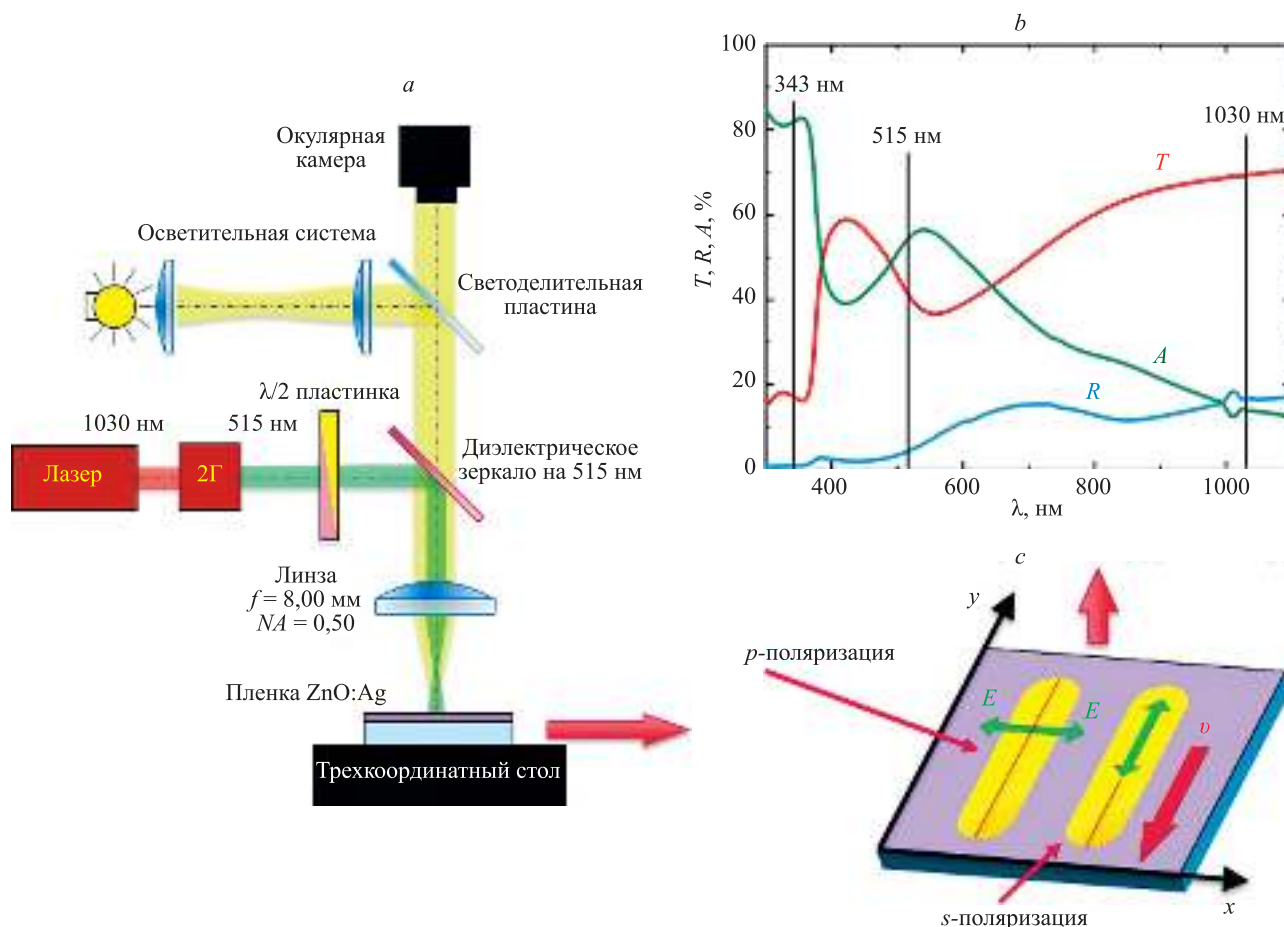


Рис. 1. Экспериментальная установка (а); спектральные характеристики пленки ZnO:Ag (b); ориентация вектора поляризации фемтосекундного излучения относительно направления сканирования (с)

Fig. 1. Experimental setup (a); spectral characteristics of the ZnO:Ag film (b); orientation of the femtosecond radiation polarization vector relative to the scanning direction (c)

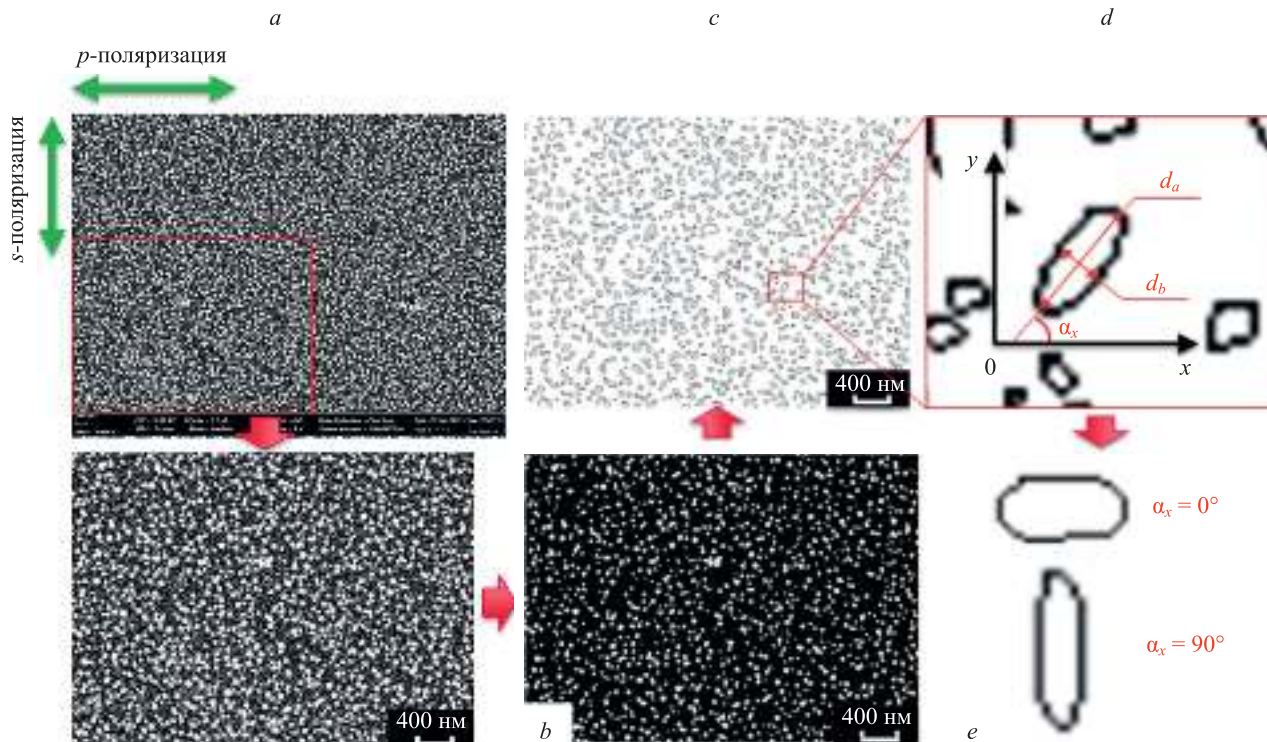


Рис. 2. Анализ концентрации, размера и ориентации наночастиц в пленке ZnO:Ag: исходное и увеличенное изображения пленки, полученные с помощью детектора AsB (a); изображения с повышенным контрастом (b); эллипсы после аппроксимации (c); анализируемые параметры эллипса (d); треки с различной ориентацией (e)

Fig. 2. Analysis of the concentration, size and orientation of nanoparticles in the film ZnO:Ag, where: the original image of the film obtained using the AsB detector (a); image with increased contrast (b); ellipses after approximation (c); analyzed ellipse parameters (d); tracks with different orientations (e)

трице ZnO, становился черным, а наночастицы в ней — белыми (рис. 2, a, b). Затем все наночастицы на снимке аппроксимировались эллипсами (рис. 2, c), для которых оценивались следующие параметры (рис. 2, d): количество частиц, размеры большей ( $d_a$ ) и малой ( $d_b$ ) осей, ориентация наночастиц в виде угла между большей осью и  $OX$  ( $\alpha_x$ ) (рис. 2, e).

### Результаты и обсуждение

**Оптическая микроскопия и спектроскопия модифицированных областей.** В результате лазерной обработки с различной энергией импульсов в режиме сканирования с  $s$ - и  $p$ -поляризацией излучения были записаны треки длиной 500 мкм. Полученные модифицированные области с размером от 20 до 56 мкм в поперечном сечении исследовались с помощью оптического микроскопа в линейно-поляризованном свете (рис. 3). Ось поляризатора микроскопа, установленного перед образцом, располагалась параллельно (рис. 3, a) и перпендикулярно (рис. 3, b) трекам, когда образец поворачивался на  $90^\circ$  против часовой стрелки. В первом случае угол между осью поляризации и направлением сканирования составил  $\beta = 0^\circ$ , во втором —  $\beta = 90^\circ$ . Треки, записанные в режиме  $p$ -поляризации и ориентированные параллельно оси поляризатора оптического микроскопа, имели синие оттенки цвета и были менее яркими, чем необлученная пленка. С другой стороны, треки, записанные в режиме  $s$ -поляризации и ориенти-

рованные также параллельно оси поляризатора, имели желтые оттенки цвета и были более яркими, чем необлученная пленка. Отчетливо видно, что при повороте треков на  $90^\circ$  их цвета и яркость менялись местами, что указывает на анизотропию оптических свойств модифицированных областей (рис. 3, b). Яркость исходной пленки при вращении образца оставалась постоянной. Чем выше энергия лазерных импульсов при записи треков, тем больше становилась их яркость в линейно-поляризованном свете. Однако с увеличением энергии фемтосекундных импульсов в центральной части записанных областей пропадало изменение цвета при их повороте, т. е. явление дихроизма. Таким образом, более яркое изображение треков с желтым оттенком получалось в том случае, когда ось поляризации была сонаправлена с направлением поляризации фемтосекундного излучения, с помощью которого были записаны модифицированные области. В случае их перпендикулярной ориентации яркость треков снижалась, а оттенок из желтого переходил в синий.

Для более детального анализа спектральных характеристик пленок в областях лазерной модификации их структуры были измерены спектры пропускания в естественно-поляризованном (рис. 4) и линейно-поляризованном свете с помощью микроскопа-спектрофотометра (рис. 5). В линейно-поляризованном свете изменения проводились при размещении треков параллельно ( $\beta = 0^\circ$ ) и перпендикулярно ( $\beta = 90^\circ$ ) оси поляризации. Для дальнейшего исследования выбрано

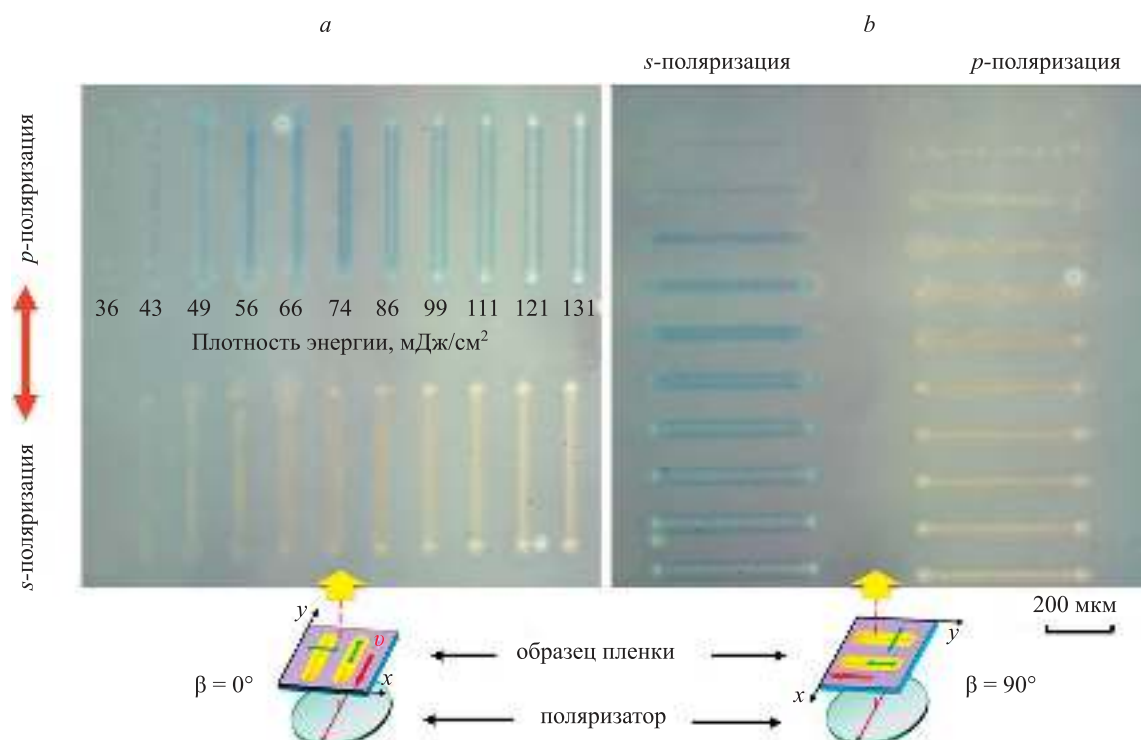


Рис. 3. Оптическая микроскопия модифицированных областей при их повороте на  $90^\circ$  в проходящем линейно-поляризованном свете светлого поля, угол  $\beta$  между треками и осью поляризации (красная стрелка слева) соответствует  $0^\circ$  (a) и  $90^\circ$  (b)

Fig. 3. Optical microscopy of modified areas when they are rotated by  $90^\circ$  in transmitted linearly polarized light field, the angle  $\beta$  between the tracks and the polarization axis (red arrow on the left) corresponds to  $0^\circ$  (a) and  $90^\circ$  (b)

несколько треков с наиболее ярко выраженными оптическими свойствами, записанные с плотностью энергии в диапазоне 43–131 мДж/см<sup>2</sup>. На спектрах пропускания естественно-поляризованного света, прошедшего через необлученную пленку ZnO:Ag, наблюдался минимум в области 600 нм, который связан с наличием ЛППР на наночастицах Ag [14]. При облучении в режиме *p*-поляризации значение этого минимума в спектрах пропуска-

ния смещалось в инфракрасную область, постепенно достигая значения 660 нм, а значение пропускания в минимуме увеличивалось с 0,41 до 0,53 (рис. 4, a). Это свидетельствует об изменении размера и концентрации наночастиц Ag в процессе лазерного облучения пленки ZnO:Ag. При плотности энергии 131 мДж/см<sup>2</sup> этот пик практически пропадал, а пропускание возрастало до значения 0,7, что указывает на постепенное вырожде-

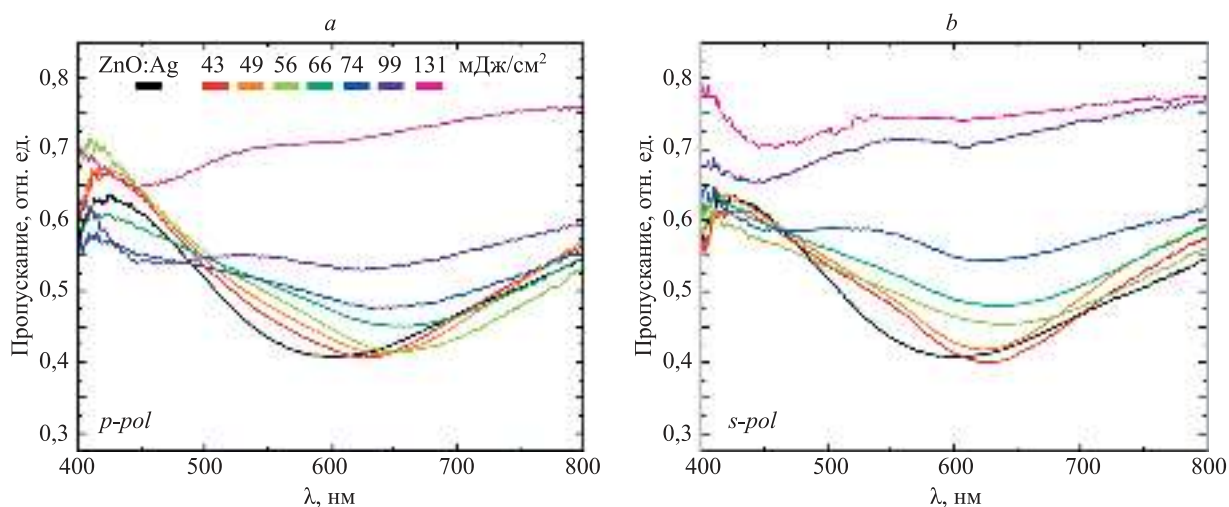


Рис. 4. Спектральное пропускание естественно-поляризованного света, прошедшего сквозь пленку ZnO:Ag до (черная кривая) и после (цветные кривые) облучения с плотностью энергии от 43 до 131 мДж/см<sup>2</sup> в режимах *p*- (a) и *s*-поляризации (b)

Fig. 4. Transmission spectra of naturally polarized light passed through the film before (black curve) and after (color tracks) irradiation with an fluence from 43 to 131 мДж/см<sup>2</sup> in the *p*- (a) and *s*-polarization mode (b)

ние крупных наночастиц Ag в треке с ростом плотности энергии фемтосекундного излучения.

При плотности энергии выше 74 мДж/см<sup>2</sup> в спектрах пропускания появлялся второй минимум в области 440–460 нм, который с увеличением плотности энергии становился более заметным. Наличие второго минимума в коротковолновой части спектра указывает на формирование в треке новых наночастиц Ag меньшего размера. Причем, увеличение энергии фемтосекундного излучения приводит к постепенному исчезновению минимума в длинноволновой части спектра, т. е. вырождению крупных наночастиц Ag, и более явному формированию минимума в коротковолновой его части, а значит возникновению наночастиц малого размера. Для подтверждения данной гипотезы в разделе «Исследование структуры пленок методом электронной микроскопии» проведено исследование пленок с помощью СЭМ. Спектральные измерения пропускания пленки, облученной в режиме *s*-поляризации, показали схожий результат (рис. 4, *b*). С увеличением плотности энергии также сохранялась динамика исчезновения минимума в длинноволновой части спектра (625–640 нм) и появление минимума в коротковолновой его части (440–455 нм). Отметим ряд отличительных особенностей между режимами поляризации:

- минимум, связанный с пиком ЛППР, в режиме *s*-поляризации более узкий;
- рост пропускания вблизи ЛППР (минимум на спектральных кривых) с увеличением плотности энергии выше для режима *s*-поляризации;
- максимальное значение минимума, смещенного в длинноволновую область спектра, для режима *s*-поляризации составило 635 нм, а для *p*-поляризации — 660 нм;
- появление второго минимума в коротковолновой области спектра в режиме *s*-поляризации начиналось при плотности энергии 74 мДж/см<sup>2</sup>, а в режиме *p*-поляризации — при 99 мДж/см<sup>2</sup>.

Из теории эффективных сред известны следующие взаимосвязи между наночастицами Ag и оптическими свойствами полученных пленок с ними [15]: чем меньше размер наночастиц, тем больше смещение пика ЛППР в коротковолновую область спектра; чем меньше разброс наночастиц по их размеру в треке, тем уже этот пик; чем больше концентрация наночастиц Ag, тем меньше пропускание вблизи ЛППР.

В результате можно заключить, что ориентация линейной поляризации вдоль направления сканирования (*s*-поляризация) оказывает более эффективное влияние на механизм модификации наночастиц Ag в пленке, чем в случае их поперечной ориентации. Из анализа данных можно заметить, что при облучении в режиме *s*-поляризации пленка становится более чувствительной к изменению плотности энергии.

Для исследования анизотропии спектрального пропускания в модифицированных областях пленки выполнен анализ оптических характеристик в линейно-поляризованном свете при различных углах поворота поляризатора в микроскопе-спектрофотометре (рис. 5). Из анализа спектральных кривых видно, что при повороте оси поляризации из положения  $\beta = 0^\circ$  в

$\beta = 90^\circ$  минимум пропускания в треках, записанных в режиме *p*-поляризации, смещался в длинноволновую область спектра, т. е. из области 445–530 нм (рис. 5, синие сплошные кривые) в область 630–665 нм (рис. 5, красные сплошные кривые). Когда ось поляризатора была сонаправлена с линейной поляризацией фемтосекундного излучения, коротковолновая часть в спектре пропускания снижалась, и треки приобретали желтые оттенки. После поворота поляризатора его ось становилась перпендикулярна линейной поляризации фемтосекундного излучения, длинноволновая часть спектра пропускания снижалась, а треки приобретали синие оттенки. Наоборот, в треках, записанных в режиме *s*-поляризации, при аналогичном повороте поляризатора происходило смещение минимума пропускания в коротковолновую область спектра: из области 640–690 нм (рис. 5, синие пунктирные кривые) в область 445–560 нм (рис. 5, красные пунктирные кривые).

Также из анализа спектральных кривых следует, что повышение плотности энергии с 43 до 66 мДж/см<sup>2</sup> приводит к постепенному повышению пропускания и исчезновению минимума, а начиная со значения 74 мДж/см<sup>2</sup> появлению минимума в коротковолновой области спектра. Дихроизм при этом сохраняется во всех модифицированных областях, включая записанные при плотности энергии 131 мДж/см<sup>2</sup>. Наличие дихроизма в линейно-поляризованном свете и устойчивая связь ее с направлением поляризации фемтосекундного излучения, с помощью которого происходит лазерная модификация пленки, указывает на изменение формы наночастиц Ag и их ориентацию в плоскости пленки. При этом направление линейной поляризации фемтосекундного излучения оказывает на этот процесс однозначное влияние. Если учесть тот факт, что увеличение размера наночастиц Ag приводит к смещению пика ЛППР в длинноволновую часть спектра, то большая ось наночастиц эллипсоидной формы вне зависимости от режима записи треков всегда будет ориентироваться вдоль поляризации фемтосекундного излучения. Для подтверждения данной гипотезы модифицированные области были исследованы с помощью СЭМ.

**Исследование структуры пленок методом электронной микроскопии.** Из анализа данных оптической микроскопии и спектроскопии выявлено наличие дихроизма в областях пленки ZnO:Ag, структура и свойства которых были модифицированы лазерным фемтосекундным линейно-поляризованным излучением. Дихроизм стекол и пленок, содержащих наночастицы, традиционно связывают с анизотропией их формы [16]. Выполним анализ размера, формы и ориентации в пространстве наночастиц Ag с помощью СЭМ до и после лазерного воздействия (рис. 6). Яркие-белые области на СЭМ-снимках исходной пленки соответствуют наночастицам Ag, атомный номер которых выше, чем у окружающей их матрицы ZnO (рис. 6, *a–c*).

С помощью детектора вторичных электронов InLens можно заметить, что наночастицы располагаются внутри матрицы и не выходят на поверхность пленки, а сама матрица имеет поликристаллическую структуру (рис. 6, *b, c*). После лазерного воздействия произошло изменение размера и концентрации наночастиц.

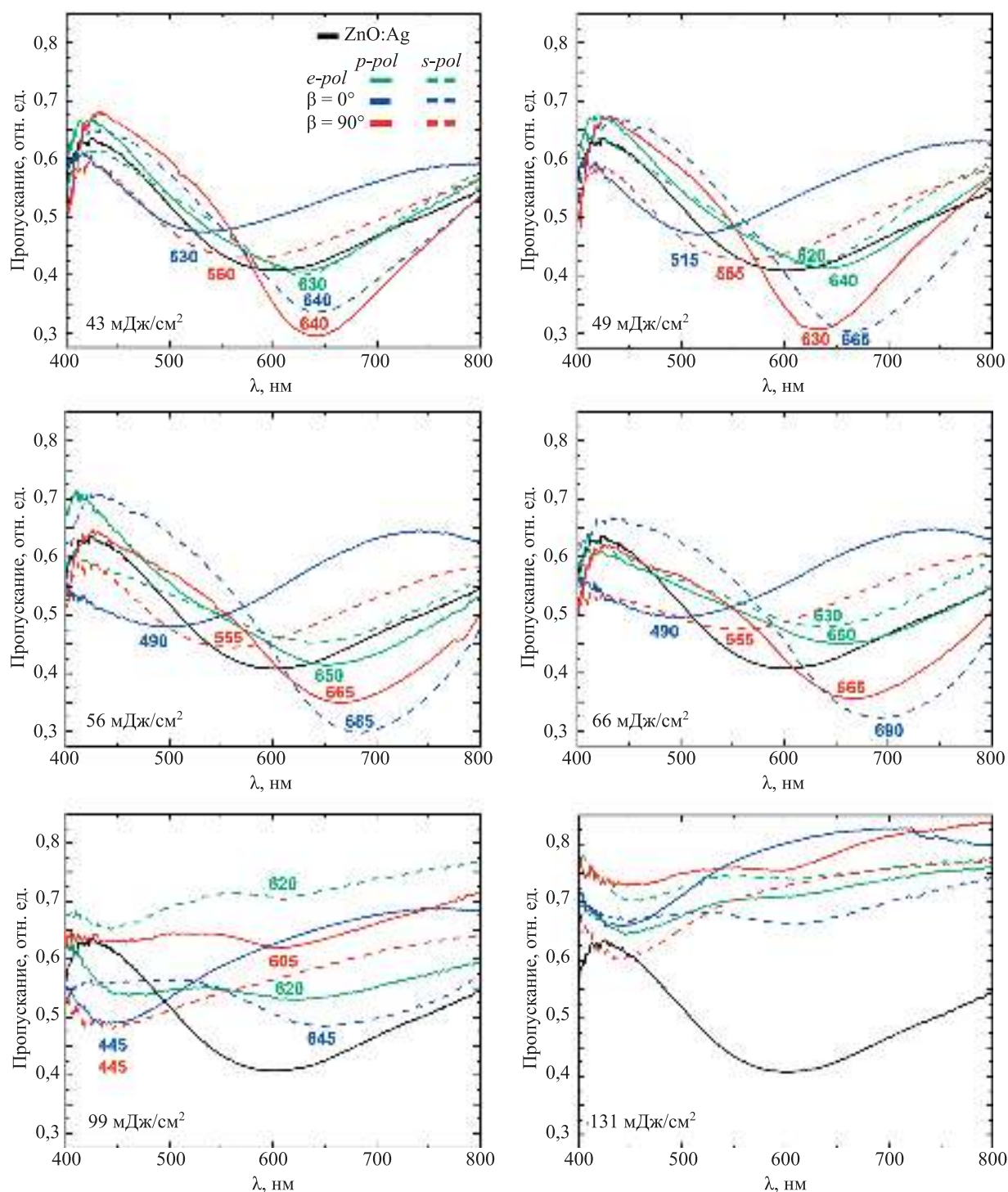


Рис. 5. Пропускание ZnO:Ag пленок в естественно-поляризованном свете (*e-pol*, зеленые кривые) и в линейно-поляризованном свете при ориентации оси поляризации параллельно ( $\beta = 0^\circ$ , синие кривые) и перпендикулярно ( $\beta = 90^\circ$ , красные кривые) трекам, записанным в режимах *p*- (сплошная кривая) и *s*-поляризации (пунктирная кривая)

Fig. 5. Transmission spectra of ZnO:Ag films in naturally polarized light (*e-pol*, green curves) and in linearly polarized light with the polarization axis oriented parallel ( $\beta = 0^\circ$ , blue curves) and perpendicular ( $\beta = 90^\circ$ , red curves) to tracks recorded in *p*- (solid curve) and *s*-polarization (dashed curve) modes

Повышение плотности энергии до 74 мДж/см<sup>2</sup> существенно не изменило топологию пленки, не было обнаружено ни выхода наночастиц на поверхность пленки, ни ее разрушения (рис. 6, *d*). Начиная с плотности энергии выше 74 мДж/см<sup>2</sup> происходит выход наночастиц на поверхность пленки, связанный с уплотнением матри-

цы ZnO вокруг наночастиц (рис. 6, *e*). Аналогичный эффект наблюдался после традиционного отжига в печи и описан в работе [13]. Поскольку длина волны фемтосекундного излучения лежит около пика ЛППР наночастиц Ag и далеко от собственного поглощения матрицы ZnO, то поглощение излучения при невысоких

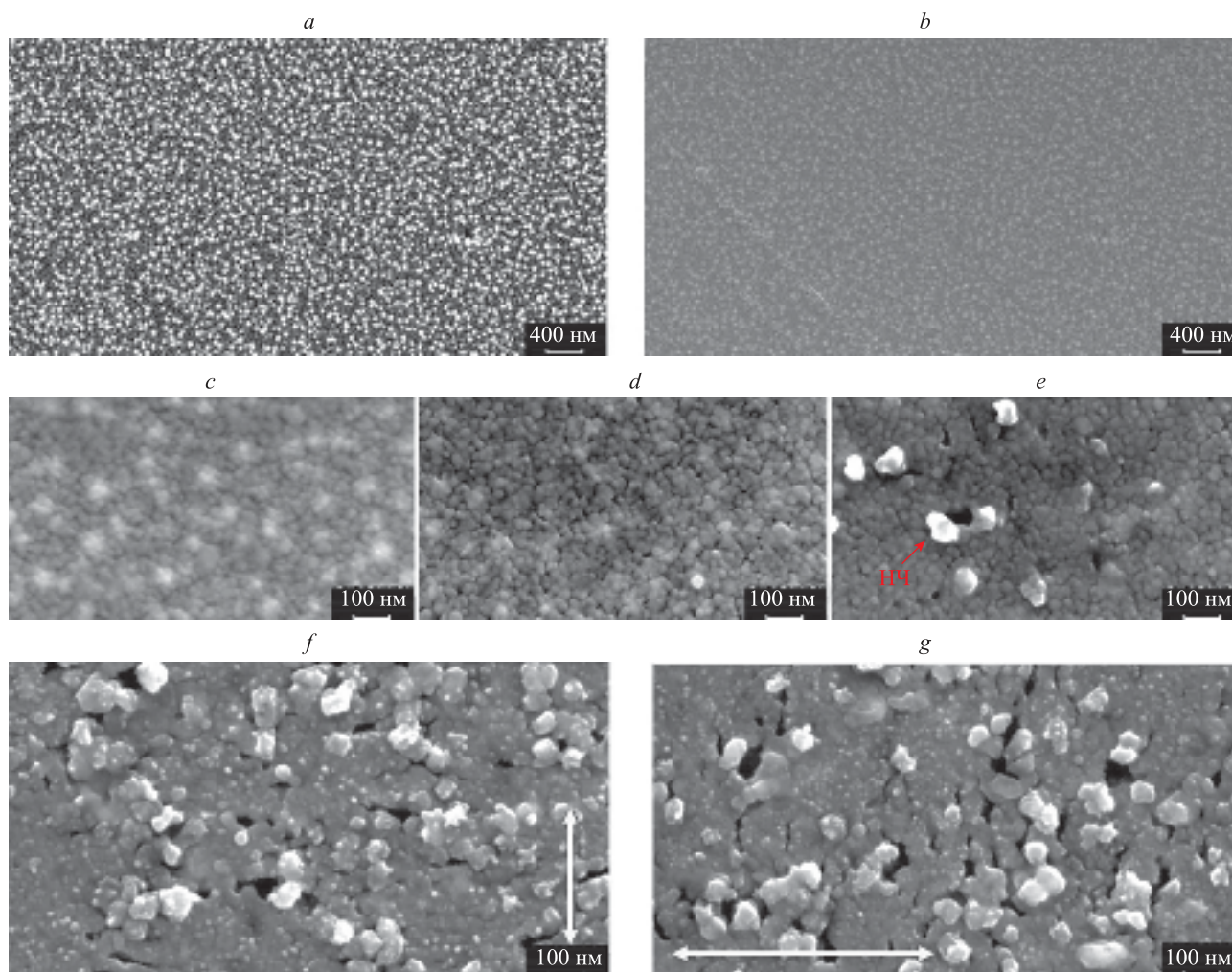


Рис. 6. СЭМ-снимки: пленки ZnO:Ag до лазерного воздействия в режиме обратно рассеянных электронов AsB (a) и вторичных электронов InLens (b–g), а также после облучения при плотностях энергии 66 мДж/см<sup>2</sup> (d), 99 мДж/см<sup>2</sup> (e) и 131 мДж/см<sup>2</sup> (f, g) в режимах *s*- (d, e, f) и *p*-поляризации (g).

НЧ — наночастицы, стрелками показано направление поляризации фемтосекундного излучения

Fig. 6. SEM images: ZnO:Ag films before laser irradiation in the mode of backscattered electrons AsB (a) and secondary electrons InLens (b–g) as well as after irradiation at an fluence of 66 mJ/cm<sup>2</sup> (d), 99 mJ/cm<sup>2</sup> (e) and 131 mJ/cm<sup>2</sup> (f, g) in the *s*- (d, e, f) and *p*-polarization (g) modes; arrows indicate the direction of polarization of femtosecond radiation

плотностях энергии (до 111 мДж/см<sup>2</sup>) преимущественно происходит на наночастицах. Модификация матрицы пленки в таком случае осуществляется не напрямую лазерным излучением, а в результате передачи тепла от нагретых наночастиц, что может приводить к ее уплотнению и перекристаллизации. Такой фототермический механизм передачи тепла от нагретых наночастиц Ag матрице с последующей модификацией ее структуры рассмотрен в работе [9].

На СЭМ-снимках областей, модифицированных лазерным излучением с плотностью энергии 99 мДж/см<sup>2</sup>, отчетливо видны не только выходящие на поверхность наночастицы, некоторые из которых имеют вытянутую форму, но и наноразмерные поры вблизи наночастиц (рис. 6, e). Причиной появления пор стало локальное усиление электрического поля, возбужденного лазерным импульсом, на границе наночастица-пленка. В результате поглощения энергии импульса возникает ЛППР, приводящий к инжекции электронов из на-

ночастицы в матрицу с последующим ее нагревом и образованием поры. [10]. Фототермический механизм лазерной модификации пленки в этом случае усиливается инжекцией электронов из наночастиц в матрицу, что приводит к нагреванию пленки до более высоких температур.

Повышение плотности энергии до 131 мДж/см<sup>2</sup> привело к увеличению числа таких пор, а также к образованию нерегулярных наноразмерных трещин продолговатой формы, ориентированных перпендикулярно линиям поляризации фемтосекундного излучения (рис. 6, f, g). Формирование трещин обусловлено воздействием лазерного импульса высокой интенсивности на матрицу пленки, когда в результате многофотонного поглощения излучения образуются промодулированные световой волной периодические области возбуждения плазмы, где и происходит впоследствии образование трещин [17]. Дальнейшее повышение плотности энергии приводит к увеличению количества таких нанораз-

мерных трещин, что постепенно переходило к взрывному разрушению пленки и активации процесса абляции.

Если рассматривать ключевые процессы, возникающие в результате воздействия лазерного импульса на пленку, то можно разделить их на «быстрые» и «медленные». К быстрым относятся: ЛППР в наночастицах Ag, возникающий при поглощении энергии фемтосекундного импульса, инжекция электронов из наночастиц в матрицу и возбуждение промодулированной световым полем плазмы в матрице при многофотонном поглощении. Ориентировочное время протекания этих процессов соизмеримо с длительностью импульса. Нагрев наночастиц и матрицы в результате рекомбинации плазмы в них составляет от 5 до 10 пс. За это время отдельно друг от друга нагреваются наночастицы и матрица до различных значений температуры, где температура наночастиц значительно выше температуры матрицы [10]. К медленным процессам относятся: установление температурного равновесия при охлаждении «горячих» наночастиц и нагревании «холодной» матрицы за счет теплопередачи, изменение размеров и

форм наночастиц в процессе их остывания, образование пор и трещин в матрице, термоиндуцированные структурно-фазовые превращения матрицы, такие как уплотнение и рекристаллизация. Длительность этих процессов зависит от температуры пленки, значение которой должно быть выше температуры активации фазовых превращений, и составляет от 1 до 100 нс и более [18].

По данным СЭМ-снимков, после обработки и анализа была получена зависимость концентрации наночастиц Ag и их размера от плотности энергии лазерного излучения (рис. 7). Видно, что концентрация наночастиц практически не изменялась до плотности энергии 66–74 мДж/см<sup>2</sup> и резко снижалась при значениях, выше 74 мДж/см<sup>2</sup> (рис. 7, а). Это снижение объясняется двумя процессами: разрушением наночастиц и их агломерацией в частицы более крупных размеров (рис. 7, б). Крупных по размеру наночастиц в треке было на порядки меньше, чем маленьких. Самые большие отклонения концентрации наночастиц между режимами *s*- и *p*-поляризации наблюдались при поро-

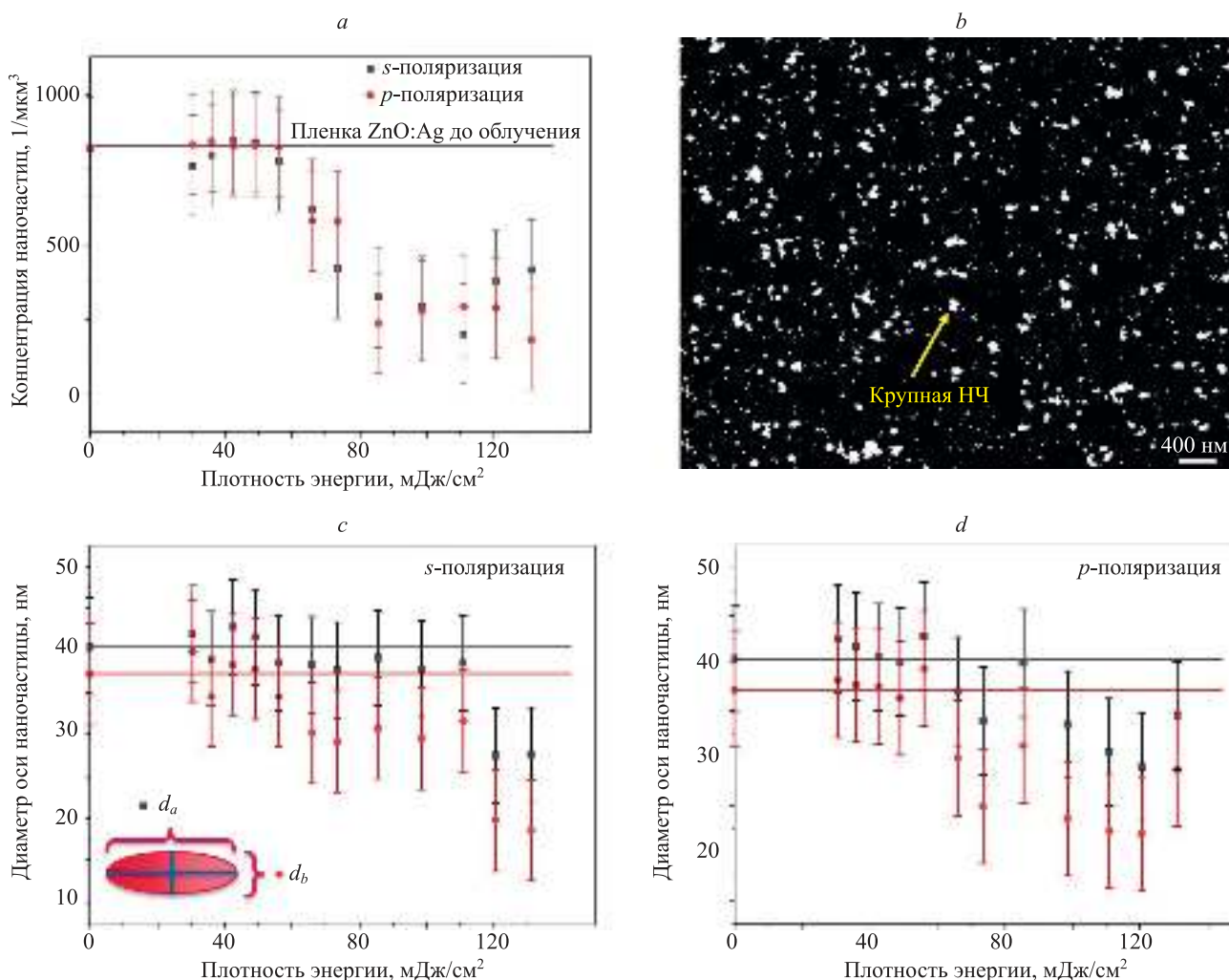


Рис. 7. Полученные из анализа СЭМ-снимков данные концентрации (а) и размера (с, д) наночастиц Ag в зависимости от плотности энергии в режимах *s*- (а, с) и *p*-поляризации (а, д), контрастное изображение СЭМ-снимка пленки после лазерного воздействия с плотностью энергии 121 мДж/см<sup>2</sup> (б)

Fig. 7. Concentration (a) and size (c, d) of silver nanoparticles obtained from the analysis of SEM images depending on the fluence in the *s*- (a, c) and *p*-polarization mode (a, d), contrast SEM image of the film after laser irradiation with the fluence of 121 mJ/cm<sup>2</sup> (b)

говом значении 74 мДж/см<sup>2</sup> и максимальном значении 131 мДж/см<sup>2</sup>.

В пленке до лазерного облучения существовали наночастицы Ag различной формы, в том числе сферической и эллипсоидной, поэтому оценивался среднестатистический размер наночастиц в треке, который составлял 37–40 нм (серая и красная прямые на рис. 7, *c, d*). По этой причине отклонение формы наночастиц от сферической, когда их размер вдоль большей и малой осей не превышал 3 нм, т. е.  $|d_b - d_a| < 3$  нм, считалось нормальным и носило стохастический характер формирования наночастиц при изготовлении пленки и ее последующем облучении. Превышение этого значения, когда  $|d_b - d_a| > 3$  нм, указывает на появление наночастиц эллипсоидной формы, концентрация которых превышает концентрацию сферических наночастиц. Из анализа СЭМ-снимков с учетом этих ограничений отметим, что появление эллипсоидных наночастиц Ag, количественно превышающих в треке сферические наночастицы, начиналось при плотности энергии 66 мДж/см<sup>2</sup> и выше для режимов *s*- и *p*-поляризации (рис. 7, *c, d*). При облучении в режиме *s*-поляризации размер наночастиц уменьшается ступенчато: сначала в диапазоне от 49 до 111 мДж/см<sup>2</sup>, затем от 121 до 131 мДж/см<sup>2</sup>. Если в первом случае речь идет о небольшом снижении размера наночастиц (около 5–10 нм), то во втором случае размер наночастиц уменьшился на  $15 \pm 5$  нм. В режиме *p*-поляризации уменьшение размера наночастиц происходит плавно вместе с увеличением плотности энергии.

С учетом данных оптической спектроскопии и электронной микроскопии можно заключить, что в результате фемтосекундного воздействия с плотностью энергии до 66 мДж/см<sup>2</sup> получено небольшое увеличение концентрации крупных наночастиц Ag и уменьшение концентрации маленьких, что в совокупности сохранило общее их количество (рис. 7, *a, c, d*). В диапазоне от 66 до 86 мДж/см<sup>2</sup> произошло резкое снижение концентрации наночастиц, их размер вдоль большей оси  $d_a$  практически не изменился, и форма стала преимущественно эллипсоидной. Это указывает на начало разрушения крупных наночастиц при продолжающемся сокращении маленьких. Дальнейшее повышение плотности энергии до 99 мДж/см<sup>2</sup> и выше не привело к еще большему уменьшению концентрации наночастиц, но их размер продолжил уменьшаться, а форма — осталась эллипсоидной. В этом режиме уже начинались процессы модификации самой матрицы пленки. Наиболее благоприятными условиями для формирования эллипсоидных наночастиц была плотность энергии от 56 до 99 мДж/см<sup>2</sup>. В этот диапазон попала пограничная плотность энергии 56 мДж/см<sup>2</sup>, так как концентрация наночастиц в нем остается без изменений, но размер уже начинает уменьшаться, а форма частиц становится эллипсоидной. Отметим, что при меньшей плотности энергии (от 31 до 49 мДж/см<sup>2</sup>) эффект дихроизма также наблюдается, но концентрация эллипсоидных наночастиц Ag в этом режиме не превышает концентрацию сферических наночастиц.

Дальнейший анализ СЭМ-снимков по расположению эллипсоидных наночастиц, относительно запи-

санных треков, позволил оценить влияние линейной поляризации фемтосекундного излучения на процесс изменения их формы (рис. 8). Для этого выполнена оценка значений угла между большей осью наночастицы и *OX*, которая перпендикулярна направлению сканирования (рис. 1). Затем были построены гистограммы распределения наночастиц по углам поворота их большей оси. В оценке были учтены не только наночастицы эллипсоидной формы, но и сферической, которые вносили вклад во все столбики гистограмм. В качестве пороговых значений для анализа выбраны плотности энергии 43 и 49 мДж/см<sup>2</sup>, так как при них начинался активно проявляться процесс дихроизма. При меньшей плотности энергии направленная ориентация эллипсоидных наночастиц не наблюдалась. На гистограммах (рис. 8, *a, c, d, e*) отчетливо видно, что в режиме *p*-поляризации максимальное количество наночастиц ориентировано по углам  $\alpha_x = 0^\circ$  и  $\alpha_x = 180^\circ$ . Причем, с увеличением плотности энергии с 49 до 56 мДж/см<sup>2</sup> их количество возрастает. Именно в этом направлении был ориентирован вектор поляризации фемтосекундного излучения.

С другой стороны, в режиме *s*-поляризации максимальное количество наночастиц ориентировалось перпендикулярно оси *OX*, т. е. угол  $\alpha_x = 90^\circ$ . Именно в таком направлении определен вектор поляризации фемтосекундного излучения (вдоль трека) при лазерной модификации пленки в режиме *s*-поляризации. Таким образом, как в режиме *p*-поляризации, так и в *s*-поляризации фемтосекундного излучения ориентация наночастиц всегда происходит вдоль вектора поляризации вне зависимости от направления сканирования. Этот процесс начинается при плотности энергии 43–49 мДж/см<sup>2</sup>, усиливается при значении 56 мДж/см<sup>2</sup> и достигает активной фазы при 99 мДж/см<sup>2</sup>. Начиная с плотности энергии 111 мДж/см<sup>2</sup> и вплоть до 131 мДж/см<sup>2</sup> происходит постепенное снижение концентрации наночастиц, а их ориентация в пространстве вновь приобретает случайный характер (рис. 8, *c, f*). При этом эллипсоидная форма наночастиц продолжает сохраняться (рис. 7, *c, d*). Вполне вероятно, что при высокой плотности энергии на процесс образования наночастиц эллипсоидной формы оказывает влияние процесс модификации матрицы пленки. Потому связь ориентации эллипсоидных наночастиц с поляризацией фемтосекундного излучения нарушилась. В итоге, на основании проведенного анализа СЭМ-снимков (рис. 7 и рис. 8), можно определить, что активная фаза формирования эллипсоидных наночастиц Ag, ориентированных вдоль поляризации фемтосекундного излучения, происходит при плотности энергии от 43 до 99 мДж/см<sup>2</sup>. При меньшей плотности энергии эллипсоидные наночастицы формировались, но их доля в треке была незначительной по сравнению с количеством сферических наночастиц. При плотности энергии 111 мДж/см<sup>2</sup> и выше количество наночастиц начинает снижаться, а ориентация эллипсоидных наночастиц становится хаотичной, кроме того, начинается модификация самой матрицы пленки, в том числе образование наноразмерных трещин.

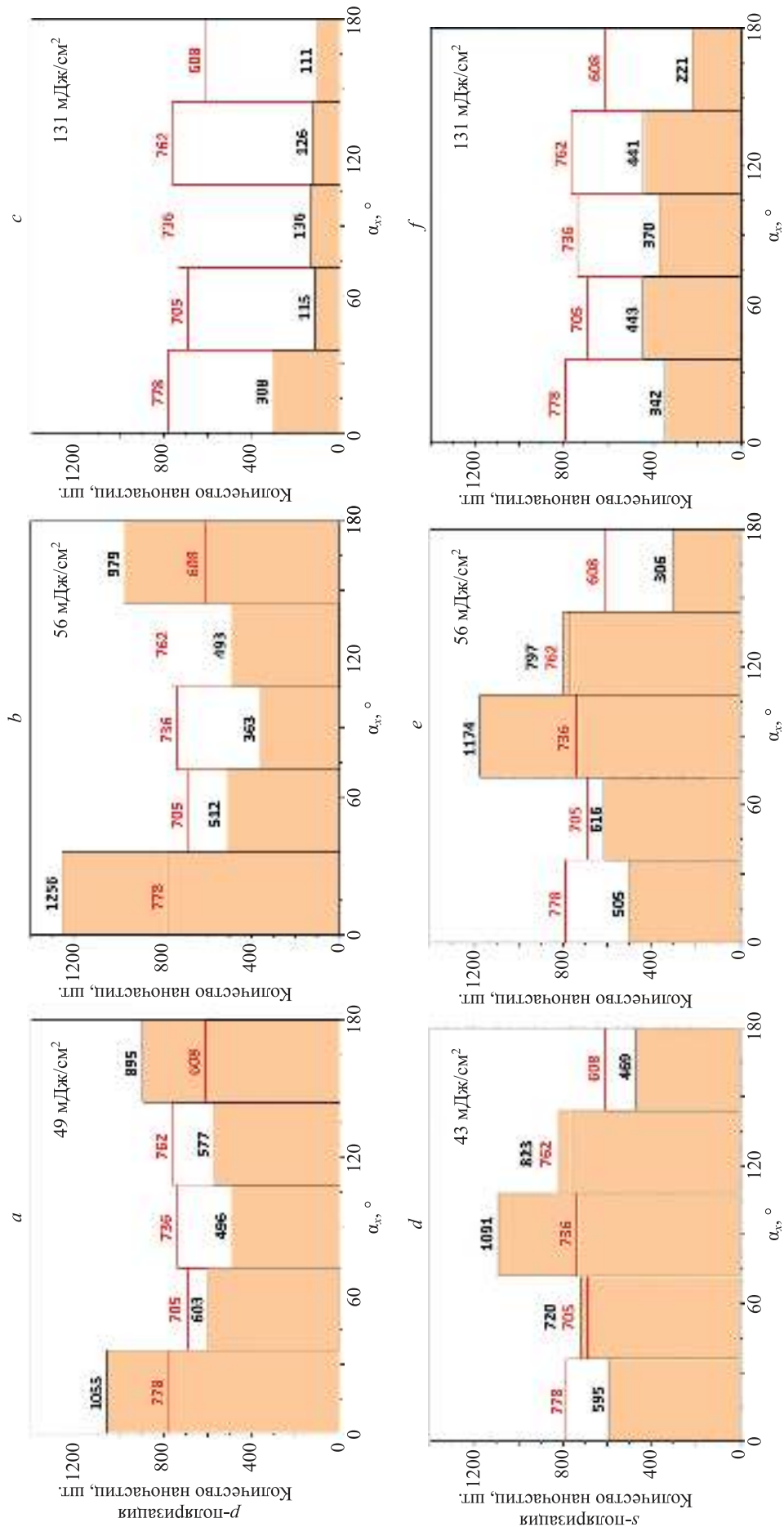


Рис. 8. Гистограммы распределения количества наночастиц Ag по углам  $\alpha_x$  между большей осью эллипсоидных наночастиц в пленке и ОХ до (значения выделены красным цветом) и после (значения выделены черным цветом) лазерного воздействия в режимах  $p$ - ( $a-c$ ) и  $s$ -поляризации ( $d-f$ ) при плотностях энергии от 43 до 131 мДж/см<sup>2</sup>

Fig. 8. Distribution histograms of the nanoparticles number at angles  $\alpha_x$  between the major axis of ellipsoidal nanoparticles in the film and OX before (values are highlighted in red) and after (values are highlighted in black) laser irradiation in the  $p$ - ( $a-c$ ) and  $s$ -polarization modes ( $d-f$ ) at fluence from 43 to 131 mJ/cm<sup>2</sup>

Формирование наночастиц Ag эллипсоидной формы в стекле под действием ультракоротких лазерных импульсов и их ориентация вдоль вектора поляризации лазерного излучения исследована в работе [12]. Связь между формой наночастиц, их ориентацией и поляризацией лазерного излучения, позволяет создавать локальные области с измененными оптическими свойствами, для которых характерно явление дихроизма [16]. Это существенно расширяет возможности записи микро- и наноразмерных областей с уникальными оптическими, в том числе поляризационными, свойствами. При переходе от записи одиночных треков к построчному сканированию в будущем потребуются корректировать режимы лазерного облучения и, возможно, перейти от использования гауссовых пучков к лазерным пучкам с плоским профилем интенсивности. Это позволит точнее контролировать равномерность облучения пленки при построчном сканировании.

Механизм образования эллипсоидных наночастиц Ag в стекле под действием линейно-поляризованного фемтосекундного излучения связан с явлением ЛППР на них [12]. В результате взаимодействия фемтосекундного лазерного импульса с наночастицей Ag происходит ее поляризация. При достаточной плотности энергии электроны приобретают высокую энергию, достаточную для преодоления барьера Шоттки и выхода из наночастицы в матрицу (процесс эмиссии). Наночастица в результате этого становится положительно заряженной. Если энергия этих электронов не высокая, то они вновь захватываются наночастицей. Но если их энергия достаточно высокая, то электроны не возвращаются в наночастицу, которая, оставшись положительно заряженной, начинает процесс растворения. На этой стадии ионы и мономеры Ag уходят из наночастицы в матрицу пленки, уменьшая тем самым ее размер. Продолжается это до тех пор, пока суммарный заряд наночастицы вновь не станет нейтральным. При достаточно большой плотности энергии лазерного излучения процесс растворения может приводить к полному разрушению наночастицы и ее распаду на фрагменты. Если на наночастицу действует линейно-поляризованное излучение, то ЛППР, запускающий процесс поляризации наночастицы и эмиссию электронов из нее, происходит не по всей поверхности, а только на полюсах наночастицы, положение которых совпадает с ориентацией поляризации излучения. Следовательно, выход ионов Ag также происходит интенсивнее в этом направлении. В определенном диапазоне значений плотности энергии процесс эмиссии

электронов происходит не столь активно, и ионы Ag выходят на полюсах наночастицы на небольшое расстояние от нее и, в последующем, захватываются наночастицей вновь. Это приводит не к распаду наночастицы, а к изменению ее формы и, в большинстве случаев, к уменьшению в размерах. Если сравнить объем сферической наночастицы  $V_s = 4d^3/24$ , где  $d = 37$  нм, с объемом эллипсоидной наночастицы  $V_e = (d_a d_b^2) \cdot 4/24$ , где  $d_a = 38$  нм,  $d_b = 30$  нм (рис. 7, с, 66 мДж/см<sup>2</sup>), то их отношение будет составлять  $V_s/V_e = 1,48$ . Таким образом, в процессе изменения формы среднестатистической наночастицы Ag со сферической на эллипсоидную ее объем уменьшился примерно на 48 %.

## Заключение

В работе исследованы оптические свойства золь-гель пленок оксида цинка с наночастицами серебра, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами высокой частоты повторения. Длина волны излучения выбиралась, близкая к длине волны локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра и далекая от порога собственного поглощения матрицы оксида цинка. В результате проведенных исследований был выявлен дихроизм модифицированных лазерным излучением пленок и связь этого явления с ориентацией наночастиц эллипсоидной формы в пленке. На основании данных сканирующей электронной микроскопии выполнен анализ изменения концентрации, размера и формы наночастиц серебра в пленке в зависимости от плотности энергии фемтосекундного излучения. Показано, что активное формирование наночастиц эллипсоидной формы происходит при плотностях энергии от 43 до 99 мДж/см<sup>2</sup>. Превышение этих значений плотности энергии приводит к уменьшению размера и хаотической ориентации эллипсоидных наночастиц, а также к образованию наноразмерных пор и трещин в самой матрице оксида цинка.

Из анализа данных сканирующей электронной микроскопии показано, что эллипсоидные наночастицы ориентируются вдоль направления линейной поляризации фемтосекундного излучения вне зависимости от направления сканирования. При повороте вектора поляризации меняется и положение большей оси эллипсоидных наночастиц. В исследовании показано, что поляризационно-зависимая фемтосекундная модификация формы и размера наночастиц серебра может происходить в тонких полупроводниковых пленках.

## Литература

1. Srikant V., Clarke D.R. On the optical band gap of zinc oxide // *Journal of Applied Physics*. 1998. V. 83. N 10. P. 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
2. Jia M., Wang F., Tang L., Xiang J., Teng K.S., Lau S.P., Lü Y. Low-power-consumption ultraviolet photodetector based on *p*-NiO/SiO<sub>2</sub>/*n*-ZnO // *Optics & Laser Technology*. 2023. V. 157. P. 108634. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108634>
3. Lee S.Y., Oh G., Kim E.K. Performance enhancement of a ZnO-based UV photodetector using patterned Ag nanoparticles // *Journal of the Korean Physical Society*. 2020. V. 77. N 3. P. 234–239. <https://doi.org/10.3938/jkps.77.234>

## References

1. Srikant V., Clarke D.R. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
2. Jia M., Wang F., Tang L., Xiang J., Teng K.S., Lau S.P., Lü Y. Low-power-consumption ultraviolet photodetector based on *p*-NiO/SiO<sub>2</sub>/*n*-ZnO. *Optics & Laser Technology*, 2023, vol. 157, pp. 108634. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108634>
3. Lee S.Y., Oh G., Kim E.K. Performance enhancement of a ZnO-based UV photodetector using patterned Ag nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, 2020, vol. 77, no. 3, pp. 234–239. <https://doi.org/10.3938/jkps.77.234>

4. Huang J., Li Q., Lu X., Meng J., Li Z. LSPR-enhanced pyro-phototronic effect for UV detection with an Ag–ZnO Schottky junction device // *Advanced Materials Interfaces*. 2022. V. 9. N 23. P. 2200327. <https://doi.org/10.1002/admi.202200327>
5. Tang H., Chen C.J., Huang Z., Bright J., Meng G., Liu R.S., Wu N. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. V. 152. N 22. P. 220901. <https://doi.org/10.1063/5.0005334>
6. Klochko N.P., Klepikova K.S., Khrypunova I.V., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Petrushenko S.I., Dukarov S.V., Sukhov V.M., Kirichenko M.V., Khrypunova A.L. Solution-processed flexible broadband ZnO photodetector modified by Ag nanoparticles // *Solar Energy*. 2022. V. 232. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.051>
7. Shougaijam B., Ngangbam C., Lenka T.R. Plasmon-sensitized optoelectronic properties of Au nanoparticle-assisted vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanowires by GLAD technique // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2017. V. 64. N 3. P. 1127–1133. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2648500>
8. Gresko V.R., Smirnova V.V., Sergeev M.M., Pushkareva A.E., Dolgoplov A.J., Sokura L.A., Bryukhanova V.V. Laser-induced improvement of the photoelectric characteristics of ZnO:Ag thin films // *Journal of Optical Technology*. 2023. V. 90. N 4. P. 192–198. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000192>
9. Varlamov P.V., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Grigoryev E.A. Femtosecond wavelength influence on TiO<sub>2</sub>:Ag film spectral changes: Comparative study // *Materials Letters*. 2022. V. 323. P. 132605. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132605>
10. Andreeva Y., Sharma N., Rudenko A., Mikhailova J., Sergeev M., Veiko V.P., Vocanson F., Lefkir Y., Destouches N., Itina T.E. Insights into ultrashort laser-driven Au:TiO<sub>2</sub> nanocomposite formation // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. V. 124. N 18. P. 10209–10219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01092>
11. Miranda M.H.G., Falcão-Filho E.L., Rodrigues Jr.J.J., de Araújo C.B., Acioli L.H. Ultrafast light-induced dichroism in silver nanoparticles // *Physical Review B*. 2004. V. 70. N 16. P. 161401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.161401>
12. Stalmashonak A., Seifert G., Graener H. Spectral range extension of laser-induced dichroism in composite glass with silver nanoparticles // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2009. V. 11. N 6. P. 065001. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/6/065001>
13. Shirshneva-Vaschenko E.V., Sokura L.A., Shirshnev P.S., Kirilenko D.A., Snezhnaia Z.G., Bauman D.A., Bougrov V.E., Romanov A.E. Preparation of transparent N-ZnO:Al / P-CuAlCrO<sub>2</sub> heterojunction diode by sol-gel technology // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018. V. 57. N 2. P. 167–174. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0061>
14. Sergeev M.M., Gresko V.R., Andreeva Y.M., Sokura L.A., Shirshneva-Vaschenko E.V., Itina T.E., Varygin G.V. Precise laser-induced local modification of AZO:Ag films and their optical properties // *Optics & Laser Technology*. 2022. V. 151. P. 108059. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108059>
15. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008. 552 p.
16. Kaempfe M., Seifert G., Berg K.-J., Hofmeister H., Graener H. Polarization dependence of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses // *The European Physical Journal D — Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. 2001. V. 16. P. 237–240. <https://doi.org/10.1007/s100530170100>
17. Buividas R., Mikutis M., Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances // *Progress in Quantum Electronics*. 2014. V. 38. N 3. P. 119–156. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2014.03.002>
18. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] // *Optical Materials Express*. 2011. V. 1. N 5. P. 866–882. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000866>
4. Huang J., Li Q., Lu X., Meng J., Li Z. LSPR-enhanced pyro-phototronic effect for UV detection with an Ag–ZnO Schottky junction device. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, vol. 9, no. 23, pp. 2200327. <https://doi.org/10.1002/admi.202200327>
5. Tang H., Chen C.J., Huang Z., Bright J., Meng G., Liu R.S., Wu N. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 152, no. 22, pp. 220901. <https://doi.org/10.1063/5.0005334>
6. Klochko N.P., Klepikova K.S., Khrypunova I.V., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Petrushenko S.I., Dukarov S.V., Sukhov V.M., Kirichenko M.V., Khrypunova A.L. Solution-processed flexible broadband ZnO photodetector modified by Ag nanoparticles. *Solar Energy*, 2022, vol. 232, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.051>
7. Shougaijam B., Ngangbam C., Lenka T.R. Plasmon-sensitized optoelectronic properties of Au nanoparticle-assisted vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanowires by GLAD technique. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, vol. 64, no. 3, pp. 1127–1133. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2648500>
8. Gresko V.R., Smirnova V.V., Sergeev M.M., Pushkareva A.E., Dolgoplov A.J., Sokura L.A., Bryukhanova V.V. Laser-induced improvement of the photoelectric characteristics of ZnO:Ag thin films. *Journal of Optical Technology*, 2023, vol. 90, no. 4, pp. 192–198. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000192>
9. Varlamov P.V., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Grigoryev E.A. Femtosecond wavelength influence on TiO<sub>2</sub>:Ag film spectral changes: Comparative study. *Materials Letters*, 2022, vol. 323, pp. 132605. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132605>
10. Andreeva Y., Sharma N., Rudenko A., Mikhailova J., Sergeev M., Veiko V.P., Vocanson F., Lefkir Y., Destouches N., Itina T.E. Insights into ultrashort laser-driven Au:TiO<sub>2</sub> nanocomposite formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 18, pp. 10209–10219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01092>
11. Miranda M.H.G., Falcão-Filho E.L., Rodrigues Jr.J.J., de Araújo C.B., Acioli L.H. Ultrafast light-induced dichroism in silver nanoparticles. *Physical Review B*, 2004, vol. 70, no. 16, pp. 161401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.161401>
12. Stalmashonak A., Seifert G., Graener H. Spectral range extension of laser-induced dichroism in composite glass with silver nanoparticles. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, vol. 11, no. 6, pp. 065001. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/6/065001>
13. Shirshneva-Vaschenko E.V., Sokura L.A., Shirshnev P.S., Kirilenko D.A., Snezhnaia Z.G., Bauman D.A., Bougrov V.E., Romanov A.E. Preparation of transparent N-ZnO:Al / P-CuAlCrO<sub>2</sub> heterojunction diode by sol-gel technology. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2018, vol. 57, no. 2, pp. 167–174. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0061>
14. Sergeev M.M., Gresko V.R., Andreeva Y.M., Sokura L.A., Shirshneva-Vaschenko E.V., Itina T.E., Varygin G.V. Precise laser-induced local modification of AZO:Ag films and their optical properties. *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 151, pp. 108059. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108059>
15. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008, 552 p.
16. Kaempfe M., Seifert G., Berg K.-J., Hofmeister H., Graener H. Polarization dependence of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses. *The European Physical Journal D — Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2001, vol. 16, pp. 237–240. <https://doi.org/10.1007/s100530170100>
17. Buividas R., Mikutis M., Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances. *Progress in Quantum Electronics*, 2014, vol. 38, no. 3, pp. 119–156. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2014.03.002>
18. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]. *Optical Materials Express*, 2011, vol. 1, no. 5, pp. 866–882. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000866>

## Авторы

**Греско Владислав Романович** — младший научный сотрудник, ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57211848411](https://orcid.org/0000-0003-3308-6034), <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>, [gresko.97@mail.ru](mailto:gresko.97@mail.ru)

**Сергеев Максим Михайлович** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 55624732300](https://orcid.org/0000-0003-2854-9954), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, [maxim.m.sergeev@gmail.com](mailto:maxim.m.sergeev@gmail.com)

**Смирнова Виктория Викторовна** — старший лаборант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>, [smirnova1211.smirnova@yandex.ru](mailto:smirnova1211.smirnova@yandex.ru)

**Долгополов Артур Джуракулович** — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>, [addolopolov@itmo.ru](mailto:addolopolov@itmo.ru)

**Сокура Лилия Александровна** — научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, [sc 56662497100](https://orcid.org/0000-0001-9725-5912), <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>, [sokuraliliy@mail.ru](mailto:sokuraliliy@mail.ru)

**Костюк Галина Кирилловна** — кандидат технических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7004888942](https://orcid.org/0000-0002-7998-1686), <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>, [gkkostiuk@itmo.ru](mailto:gkkostiuk@itmo.ru)

**Григорьев Евгений Анатольевич** — специалист по сканирующей электронной микроскопии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, [sc 6603077950](https://orcid.org/0000-0003-0614-6695), <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>, [grigoryev\\_egeniy@mail.ru](mailto:grigoryev_egeniy@mail.ru)

## Authors

**Vladislav R. Gresko** — Junior Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57211848411](https://orcid.org/0000-0003-3308-6034), <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>, [gresko.97@mail.ru](mailto:gresko.97@mail.ru)

**Maksim M. Sergeev** — PhD, Senior Researcher, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 55624732300](https://orcid.org/0000-0003-2854-9954), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, [maxim.m.sergeev@gmail.com](mailto:maxim.m.sergeev@gmail.com)

**Victoria V. Smirnova** — Senior Laboratory Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>, [smirnova1211.smirnova@yandex.ru](mailto:smirnova1211.smirnova@yandex.ru)

**Arthur D. Dolgoplov** — Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>, [addolopolov@itmo.ru](mailto:addolopolov@itmo.ru)

**Liliia A. Sokura** — Scientific Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Scientific Researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, [sc 56662497100](https://orcid.org/0000-0001-9725-5912), <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>, [sokuraliliy@mail.ru](mailto:sokuraliliy@mail.ru)

**Galina K. Kostyuk** — PhD, Scientific Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7004888942](https://orcid.org/0000-0002-7998-1686), <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>, [gkkostiuk@itmo.ru](mailto:gkkostiuk@itmo.ru)

**Evgeniy A. Grigoryev** — Scanning Electron Microscopy Specialist, St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation, [sc 6603077950](https://orcid.org/0000-0003-0614-6695), <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>, [grigoryev\\_egeniy@mail.ru](mailto:grigoryev_egeniy@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 03.04.2024

Одобрена после рецензирования 28.04.2024

Принята к печати 27.05.2024

Received 03.04.2024

Approved after reviewing 28.04.2024

Accepted 27.05.2024



Р бот доступен по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»