

УДК 535.317.1: 778.38

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 1,06 МКМ

© 2008 г. А. И. Сидоров, доктор физ.-мат. наук; О. П. Виноградова; О. В. Бандюк

Институт Лазерной Физики “НПК “ТОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@newmail.ru

Представлены результаты численного моделирования и экспериментального исследования нелинейно-оптических свойств оптических композитов с наночастицами, имеющими полупроводниковое ядро из оксида металла (Pb, Hg) и металлическую оболочку из Ag. Показано, что при определенном выборе параметров наноструктуры ее плазмонный резонанс смещается в спектральный интервал 0,8–1,1 мкм. Насыщение примесного поглощения в ядре наноструктуры приводит к увеличению амплитуды плазмонного резонанса и ограничению излучения на длине волны 1,06 мкм. Экспериментально получены энергетические пороги ограничения излучения на уровне 2×10^{-7} – 5×10^{-5} Дж/см² для наносекундных лазерных импульсов. Рассмотрено влияние локального усиления поля, а также разброса параметров наноструктур на нелинейно-оптический отклик композитной среды.

Коды OCIS: 090.2900, 160.4760.

Поступила в редакцию 10.12.2007.

Введение

Композитные среды на основе наноструктур, обладающих плазмонным резонансом, представляют большой практический интерес при разработке низкопороговых быстродействующих оптических переключателей для систем телекоммуникации, передачи и обработки оптической информации [1, 2], а также ограничителей излучения, предназначенных для защиты органов зрения и фотоприемных устройств от повреждения лазерным излучением [3, 4]. Наличие плазмонного резонанса позволяет увеличить амплитуду поля электромагнитной волны внутри наноструктуры и за счет этого уменьшить энергетический порог возникновения нелинейно-оптического отклика. Плазмонный резонанс может приводить к увеличению амплитуды отклика благодаря сильному изменению сечения поглощения наноструктуры и вклада светорассеяния. Наноструктуры, состоящие из полупроводникового или диэлектрического ядра, обладающего нелинейно-оптическими свойствами, и металлической оболочки, являются перспективными объектами для создания низкопороговых нелинейно-оптических устройств. В таких наноструктурах может быть реализовано существенное увеличение локальной амплитуды поля электромагнитной волны внутри ядра наноструктуры [5] по сравнению с простыми металлическими

наночастицами. Кроме того, в условиях плазмонного резонанса изменение коэффициента поглощения или усиления в ядре может приводить к увеличению амплитуды оптического отклика среды по сравнению с наночастицами без оболочки, инверсии знака оптического отклика, появлению новых плазмонных резонансов и к другим эффектам [6, 7]. В настоящее время разработано множество химических методов синтеза сферических и сфероидных наноструктур с полупроводниковым или диэлектрическим ядром и металлической оболочкой, обеспечивающих малый разброс наноструктур по форме и размерам [8].

Спектральное положение плазмонного резонанса наноструктуры с металлической оболочкой существенно зависит от соотношения радиусов ядра и оболочки, а также от геометрической формы наноструктуры и диэлектрической проницаемости ее компонентов [5, 9–11]. Предварительные эксперименты, проведенные авторами, позволили создать наноструктуры с ядром из широкозонного полупроводника (например, ZnO) с оболочкой из серебра, обеспечивающие низкопороговый нелинейно-оптический отклик на длине волны 0,53 мкм. Целью данной работы является создание и исследование наноструктур с полупроводниковым ядром и металлической оболочкой, обладающих низкопороговой оптической нелинейностью в виде ограничения излучения в спектральном интервале 0,9–1,1 мкм.

Результаты численного моделирования

Задачей численного моделирования являлось определение оптимальных геометрических и оптических параметров наноструктур, обеспечивающих ограничение излучения в спектральном интервале 0,9–1,1 мкм. При численном моделировании использовалось дипольное квазистатическое приближение для сферических наночастиц с концентрической оболочкой, имеющих размер много меньше длины волны. Сечения поглощения (σ_{ab}) и рассеяния (σ_{sc}) наночастицы с оболочкой в этом случае описываются следующими выражениями [5]:

$$\sigma_{ab} = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_h} r_s^3}{\lambda} \text{Im}(\delta), \quad (1)$$

$$\sigma_{sc} = \frac{128\pi^5 \epsilon_h^2 r_s^6}{3\lambda^4} |\delta|^2. \quad (2)$$

Здесь δ – поляризуемость наночастицы:

$$\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}, \quad \epsilon_a = \epsilon_c(3 - 2P) + 2\epsilon_s P, \quad (3)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_s(3 - P),$$

$$P = 1 - (r_c/r_s)^3,$$

где ϵ_h , ϵ_c , ϵ_s – диэлектрическая проницаемость среды, ядра и оболочки соответственно, r_c – радиус ядра, r_s – радиус оболочки, λ – длина волны излучения.

Условием возникновения плазмонного резонанса является обращение в ноль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы [5]

$$\text{Re}(A) = \text{Re}(\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b) = 0. \quad (4)$$

Локальная амплитуда поля электромагнитной волны в ядре сферической наночастицы с оболочкой в дипольном приближении описывается выражением [9]

$$E = E_0 \frac{9\epsilon_h \epsilon_s}{(\epsilon_c + 2\epsilon_s)(\epsilon_s + 2\epsilon_h) + 2(1 - P)^3(\epsilon_c - \epsilon_s)(\epsilon_s - \epsilon_h)}. \quad (5)$$

Здесь E_0 – амплитуда поля падающей электромагнитной волны.

Оптическая нелинейность в рассматриваемой наноструктуре может формироваться либо за счет нелинейности металлической оболочки, либо за счет нелинейности полупроводникового ядра. Оптическая нелинейность металлов, связанная с разогревом излучением свободных электронов, позволяет получать оптический отклик с пико- и фемтосекундным быстродействием [12, 13]. Однако, нелинейная восприимчивость металлов мала, и в условиях усиления поля при плазмонном резонансе оптический отклик возникает при относительно высокой энергии излучения – 5–10 мкДж/см² даже для фемтосекундных импульсов [13]. Для снижения энергетического порога отклика выгодно использовать оптическую нелинейность полупроводникового ядра. В качестве механизма нелинейности ядра может быть выбрано насыщение примесного поглощения [14]. Данный эффект является результатом однофотонного поглощения на глубоких примесных уровнях в запрещенной зоне полупроводника, а порог его возникновения определяется концентрацией примеси и скоростью примесной рекомбинации свободных носителей заряда. В первом приближении для описания процесса насыщения примесного поглощения можно использовать двухуровневую мо-

дель с неоднородным уширением линии поглощения. Для двухуровневой системы с неоднородно уширенной линией выражение для насыщения коэффициента поглощения k имеет следующий вид [15]

$$k(\omega', I_0) = k_0(\omega') \frac{(\omega' - \omega)^2 + (1/2\tau)^2}{(\omega' - \omega)^2 + (1/2\tau)^2 (1 + I_0/I_{\text{sat}})}. \quad (6)$$

Здесь k_0 – коэффициент поглощения слабого сигнала, ω – круговая частота падающего излучения, τ – постоянная времени релаксации верхнего уровня, I_0 и I_{sat} – интенсивности падающего излучения и насыщения соответственно. В нашем случае τ соответствует времени рекомбинации свободных носителей заряда.

Для композитной среды, содержащей наночастицы с разными оптическими свойствами, в приближении однократного рассеяния, коэффициент пропускания можно представить в следующем виде:

$$T = \exp \left(-d \sum_i (\sigma_{ab}^i + \sigma_{sc}^i) N^i \right). \quad (7)$$

Здесь d – толщина среды, индекс i относится к группам наночастиц, обладающих одинаковыми свойствами, N – концентрация наночастиц.

Предварительный анализ показал, что спектральный сдвиг плазмонного резонанса наночастицы с серебряной оболочкой в ближний ИК диапазон происходит при увеличении показателя преломления ядра наночастицы и уменьшении отношения r_s/r_c . Для $n_c = 2,5$ плазмонный резонанс наноструктуры смещается на длину волны 1,06 мкм при $r_s/r_c = 1,11$. Поэтому численное моделирование проводилось для следующих параметров среды, ядра и оболочки: показатель преломления среды $n_h = 1,5$, показатель преломления ядра $n_c = 2,5$, материал оболочки – серебро (использовались оптические константы пленок серебра для спектрального интервала $\lambda = 0,8–1,1$ мкм [16]), радиус ядра и оболочки – $r_c = 0,035–0,036$ мкм, $r_s = 0,039–0,049$ мкм. Рассматривался случай фотоиндуцированного насыщения поглощения в ядре наноструктуры. При моделировании не учитывалось изменение показателя преломления ядра, так как данный фактор приводит лишь к незначительному спектральному сдвигу плазмонного резонанса и оказывает слабое влияние на рассматриваемые эффекты.

На рис. 1 показаны спектральные зависимости сечения поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой из серебра при различном коэффициенте поглощения ядра k_c (k – мнимая часть комплексного показателя преломления: $n^* = n - ik$). Из рисунка видно, что уменьшение коэффициента поглощения материала ядра приводит к увеличению амплитуды плазмонного резонанса и увеличению сечений поглощения и рассеяния всей наноструктуры. Таким образом, в результате фотоиндуцированного насыщения поглощения в ядре наноструктуры должно происходить уменьшение коэффициента пропускания композитной среды, т. е. ограничение излучения.

В реальной композитной среде всегда имеется разброс наночастиц по размеру и форме. Это приводит к тому, что спектральное положение плазмонного резонанса, соответствующего каждой группе одинаковых частиц оказывается смещенным по спектру. Отклонение частиц от сферичности приводит как к спектральному сдвигу плазмонного резонанса, так и к его уширению. Неравномерность толщины металлической оболочки по поверхности наночастицы также приводит к сдвигу и уширению плазмонного резонанса и к появлению в наноструктуре “горячих” точек с повышенной амплитудой поля [17]. Эти и другие факторы оказывают существенное влияние на нелинейно-оптический отклик всего композита. Здесь мы рассмотрим влияние лишь одного из указанных выше факторов – разброса наночастиц по размеру, приводящего к разбросу отношения r_s/r_c . Результатом изменения ве-

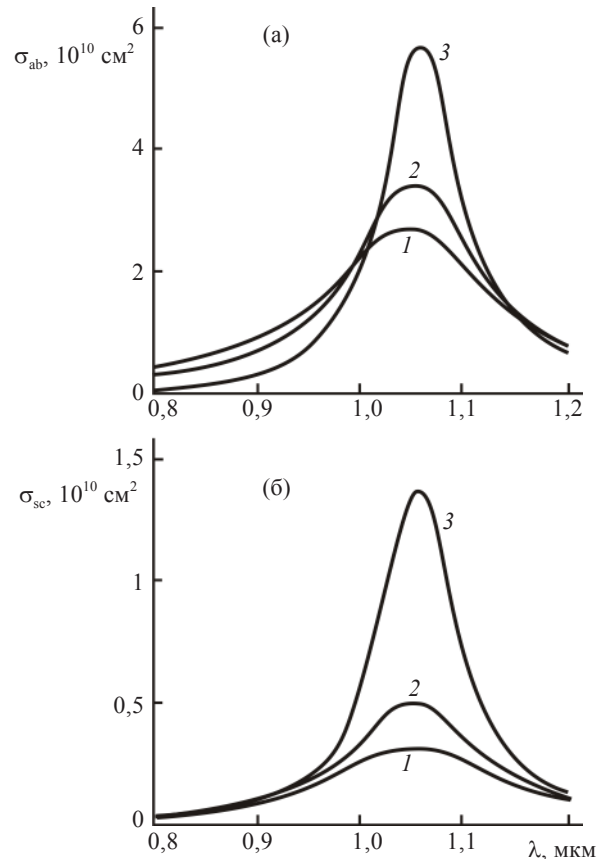


Рис. 1. Спектральные зависимости сечения поглощения (а) и рассеяния (б) для наночастиц с оболочкой при $r_s/r_c = 1,11$. 1 – $k = 0,2$, 2 – $0,1$, 3 – 0 .

личины r_s/r_c является спектральный сдвиг плазмонного резонанса. При этом будет изменяться и характер отклика наночастиц на воздействие излучения (рис. 2). Так для наночастиц с $r_s/r_c = 1,08$, плазмонный резонанс которых совпадает с длиной воздействующего излучения, фотоиндуцированное уменьшение поглощения в ядре будет приводить к увеличению сечения поглощения (кривая 1 на рис. 2а). Для наночастиц с $r_s/r_c = 1,17$ изменение поглощения в ядре слабо влияет на сечение рассеяния (кривая 2 на рис. 2б). В случае $r_s/r_c = 1,36$ уменьшение поглощения в ядре приводит к уменьшению сечения поглощения (кривая 3 на рис. 2а). Зависимости сечения рассеяния для рассмотренных случаев не меняют знак, однако амплитуда изменения светорассеяния при насыщении поглощения в ядре уменьшается по мере удаления плазмонного резонанса от длины волны воздействующего излучения (рис. 2б).

Локальное усиление поля и его зависимость от интенсивности падающего излучения I также будут различны для наночастиц с разным отношением r_s/r_c (рис. 3а). При $r_s/r_c = 1,08$ зависимость $K(I) = E^2(I)/E_0^2$ (где $E(I)$ – амплитуда поля внутри наночастицы, E_0 – амплитуда поля падающей волны)

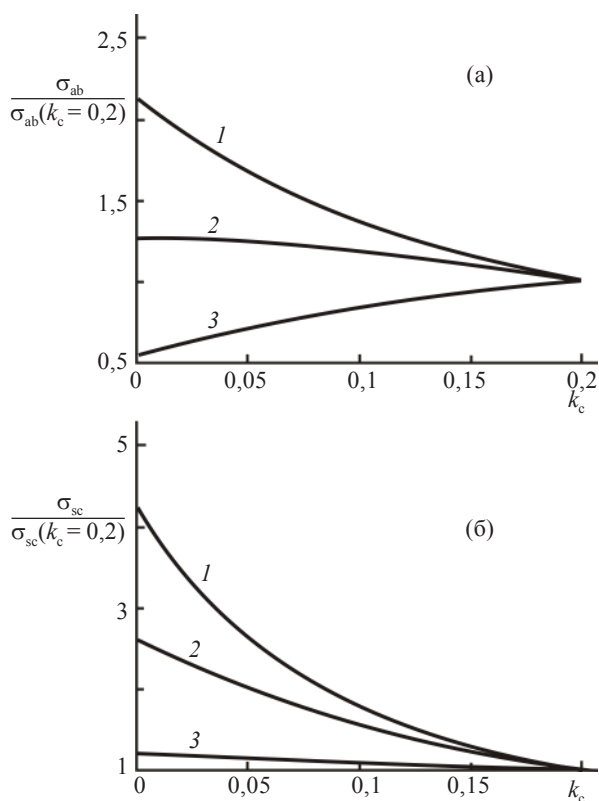


Рис. 2. Зависимости сечения поглощения (а) и рассеяния (б) наночастиц с оболочкой от коэффициента поглощения ядра. 1 – $r_s/r_c = 1,08$, 2 – 1,17, 3 – 1,36.

имеет высокую крутизну и для $I = 10^5$ кВт/см² величина K становится равной 90. При $r_s/r_c = 1,17$ максимальное значение K равно 40 в рассматриваемом диапазоне интенсивностей. При этом поглощение в ядре не достигает насыщения. Наконец, в наночастицах с $r_s/r_c = 1,36$ локальное увеличение поля не превышает 10 даже при $I = 10^5$ кВт/см². Поэтому насыщение поглощения в ядре будет происходить при значительно более высоких интенсивностях падающего излучения. В результате этого различные группы наночастиц будут иметь и различную реакцию на воздействие излучения (рис. 3б), причем, порог возникновения нелинейно-оптического отклика будет зависеть от величины локального усиления поля, характерного для каждой группы наночастиц. В основном разброс наночастиц по размерам является отрицательным фактором, который увеличивает поглощение и светорассеяние среды, а также уменьшает амплитуду оптического отклика. В то же время, при необходимости увеличения динамического диапазона реакции среды на воздействие излучения, например, для увеличения динамического диапазона ограничения излучения, разброс величины r_s/r_c может выполнять положитель-

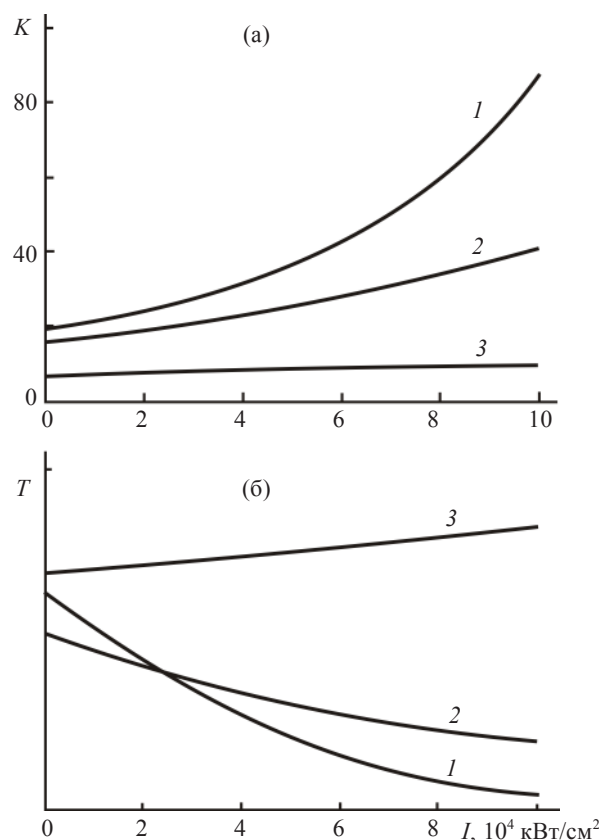


Рис. 3. а – зависимости локального усиления поля в ядре наночастицы от интенсивности падающего излучения в условиях насыщения поглощения. б – зависимости коэффициента пропускания композита от интенсивности падающего излучения. 1 – $r_s/r_c = 1,08$, 2 – 1,17, 3 – 1,36.

ную функцию. При соответствующем выборе геометрических параметров различных групп наночастиц и их концентрации светоиндуцированное насыщение поглощения в их ядрах будет происходить при разной интенсивности излучения. Это приведет к увеличению диапазона интенсивностей, в котором имеет место оптический отклик всего композита.

Экспериментальные результаты

Результаты численного моделирования позволили сформулировать требования к наноструктурам для ограничения излучения на длине волны 1,06 мкм. Отношение r_s/r_c должно иметь величину 1,05–1,15 при диаметре ядра 70–80 нм и оболочке из серебра. Показатель преломления ядра наноструктуры должен лежать в пределах 2,3–2,6. Ширина запрещенной зоны полупроводникового ядра должна находиться в диапазоне 1,8–2,2 эВ. Ядро дол-

жно содержать глубокие примесные уровни, расположенные примерно посередине запрещенной зоны. Эксперименты проводились с наноструктурами, имеющими ядра из Pb_3O_4 и HgO , для которых выполняются требования, приведенные выше.

Порошки Pb_3O_4 и HgO изготавливались путем термического разложения на воздухе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Из порошков экстрагировались наночастицы диаметром 70–80 нм, которые покрывались слоем серебра химическим методом. Оптимальная толщина слоя подбиралась экспериментально. После этого проводился отжиг наночастиц на воздухе при температуре 350 °С в течение 20 мин. Глубокие примесные уровни в полупроводниковом ядре наночастиц формировались как за счет собственных дефектов материала, так и за счет диффузии в ядро атомов серебра при отжиге. В качестве прозрачной матрицы для композитов использовался полиметилметакрилат (ПММА). Исследовались образцы композитов толщиной 4 мм и диаметром 8 мм. Объемная концентрация наночастиц в образцах составляла 0,1–0,5%. Коэффициент пропускания образцов в спектральном интервале 0,8–1,1 мкм был равен 75–85%. На рис. 4 показаны спектры поглощения образцов с наночастицами и чистого ПММА (для наглядности спектры смещены по вертикали). Пунктиром отмечены широкие полосы поглощения, связанные с плазмонным резонансом. Большая ширина полос поглощения связана с разбросом наночастиц по размеру.

Для исследования нелинейно-оптического отклика композитов использовалось излучение импульсного YAG:Nd лазера с длиной волны 1,06 мкм и длительностью импульса 10 нс. Плотность энергии падающего на образец излучения варьировалась в диапазоне $E_{\text{вх}} = 2 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-1}$ Дж/см². Эксперименты проводились в параллельном лазерном пучке диаметром 6 мм. На рис. 5 показаны зависимости коэффициента пропускания образцов от плотности энергии падающего излучения. Из рисунка видно, что в композитах с наночастицами, имеющими ядро из Pb_3O_4 , слабо выраженная оптическая нелинейность имеет место уже при $E_{\text{вх}} = 2 \times 10^{-9}$ Дж/см² (кривая 1). Однако сильное, 10-кратное уменьшение коэффициента пропускания происходит в интервале энергий $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ Дж/см². При $E_{\text{вх}} > 1 \times 10^{-2}$ Дж/см² наблюдается частичное просветление среды. Дальнейшее увеличение энергии падающего излучения снова приводит к уменьшению коэффициента пропускания. Аналогичный отклик наблюдается и в композитах с наночастицами, имеющими ядро из HgO . Однако энергетическая область ярко выраженной оптической нелинейности в данном случае сдвинута в сторону меньших

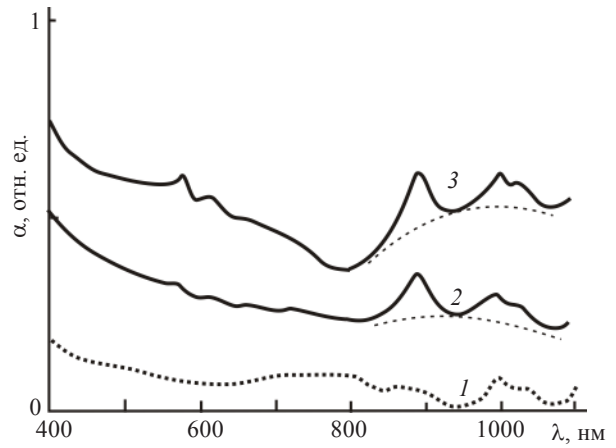


Рис. 4. Спектры поглощения: чистого ПММА (1), ПММА с наноструктурами на основе HgO (2), ПММА с наноструктурами на основе Pb_3O_4 (3).

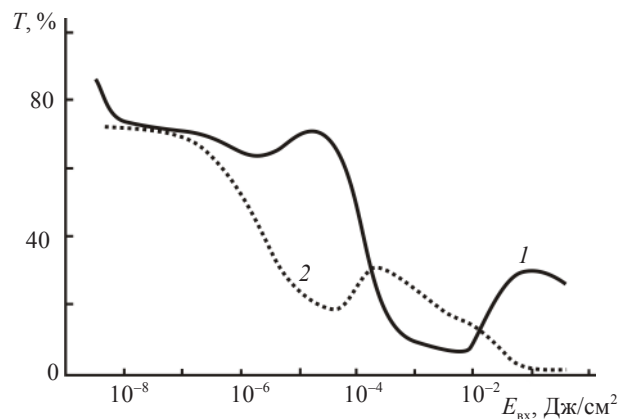


Рис. 5. Зависимости коэффициента пропускания композита от плотности энергии падающего излучения. 1 – ПММА с наноструктурами на основе Pb_3O_4 , 2 – ПММА с наноструктурами на основе HgO . $\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 10$ нс.

энергий – порог возникновения оптического отклика соответствует $E_{\text{вх}} = 2 \times 10^{-7}$ Дж/см² (кривая 2). В этой серии образцов также наблюдается вторая область нелинейности в интервале энергий $6 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-2}$ Дж/см². Коэффициент ослабления излучения при $E_{\text{вх}} = 1 \times 10^{-1}$ Дж/см² равен 50.

Таким образом, исследованные композиты обладают выраженным низкопороговым нелинейно-оптическим откликом в виде ограничения излучения. Низкий энергетический порог возникновения отклика связан с локальными усилениями поля внутри наночастиц в результате плазмонного резонанса. Низкопороговая часть отклика формируется за счет увеличения амплитуды плазмонного резонанса при насыщении примесного поглощения в ядре. При

освобождении всех глубоких примесных уровней от захваченных электронов эффект ограничения прекращается. Причиной частичного просветления среды при относительно высокой энергии падающего излучения могут быть каскадные межзонные переходы через примесные центры, освобожденные от захваченных электронов. Данный эффект может возникать только после насыщения примесного поглощения, кроме того, он реализуется при последовательном поглощении двух фотонов. Эти два фактора определяют энергетический интервал возникновения просветления. Увеличение коэффициента поглощения ядра, вызванное этим процессом, приводит к уменьшению амплитуды плазмонного резонанса. Уменьшение коэффициента пропускания при дальнейшем увеличении энергии падающего излучения связано с насыщением межзонного поглощения в ядре (эффект Бурштейна–Мосса [14]). В результате этого снова происходит увеличение амплитуды плазмонного резонанса, вызывающего дальнейшее ограничение излучения.

Сильное различие между энергетическими порогами возникновения нелинейно-оптического отклика композитов с наночастицами, имеющими ядра из Pb_3O_4 и HgO , может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, начальное поглощение в ядре наночастиц из разного материала может сильно отличаться, что скажется на начальном усилении амплитуды поля в ядре, и соответственно на пороге возникновения отклика. Во-вторых, на локальное усиление поля оказывает влияние форма ядра наночастиц, которая зависит от материала и метода синтеза ядра наночастицы. Наконец, вероятности светоиндуцированного возбуждения электронов с глубоких примесных центров, а также концентрации этих центров в наночастицах Pb_3O_4 и HgO могут быть различны. Определение причин различия порогов оптического отклика в исследованных материалах требуют проведения дальнейших детальных исследований. В то же время, очевидно, что это различие можно использовать для создания композита с очень широким энергетическим диапазоном нелинейно-оптического отклика – путем введения в одну матрицу наночастиц двух типов.

Выводы

Представленные результаты показывают, что в оптических композитах с наноструктурами, имеющими ядро из Pb_3O_4 или HgO с глубокими примесными уровнями и оболочку из серебра происходит низкوپороговое нелинейно-оптическое ограничение излучения наносекундных лазерных импульсов на длине волны 1,06 мкм. Низкий порог возникнове-

ния нелинейно-оптического отклика связан с локальным усилением амплитуды поля электромагнитной волны в условиях плазмонного резонанса. Причиной уменьшения коэффициента пропускания композита при увеличении интенсивности падающего излучения является насыщение примесного поглощения в ядре наноструктуры. Результатом этого является рост сечений поглощения и рассеяния всей наноструктуры вблизи плазмонного резонанса. Композитные среды с наноструктурами данного типа могут найти применение при разработке нелинейно-оптических устройств для защиты органов зрения и фотоприемников от повреждения лазерным излучением.

Работа проводилась в рамках государственного контракта № 02.513.11.3274.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chakraborty P.* Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 2235–2249.
2. *Shalaev V.M., Poliakov E.Y., Markel V.A.* Small-particle composites. II. Nonlinear optical properties // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 5. P. 2437–2449.
3. *Sahyun M.R.V., Hill S.E., Serpone N., Danesh R., Sharma D.K.* Optical limiting characteristics and mechanism of silver bromide nanosols // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. №10. P. 8030–8037.
4. *Swaleu J.D., Kajzar F.* Nonlinear absorption in optical limiting // *NLO B.* 2000. V. 27. №1–4. P.13–32.
5. *Neeves A.E., Birnboim M.H.* Composite structures for the enhancement of nonlinear-optical susceptibility // *JOSA B.* 1989. V. 6. №4. P. 787–796.
6. *Сидоров А.И.* Инверсия поглощения и рассеяния при плазмонном резонансе в наночастицах с металлической оболочкой // *ЖТФ.* 2006. Т. 76. В. 10. С. 136.
7. *Gordon J.A., Ziolkowski R.W.* The design and simulated performance of a coated nanoparticle lasers // *Opt. Express.* 2007. V. 15. № 5. P. 2622.
8. *Kalele S., Gosavi S.W., Urban J., Kulkarni S.K.* Nanoshell particles: synthesis, properties and applications // *Current Sci.* 2006. V. 91. № 8. 1038–1052.
9. *Kalyaniwalla N., Haus J.W., Inguva R., Bimboim M.H.* Intrinsic optical bistability for coated spheroidal particles // *Phys. Rev. A.* 1990. V. 42. № 9. P. 5613.
10. *Jackson J.B., Halas N.J.* Silver nanoshells: variations in morphologies and optical properties // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 2743–2750.
11. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами М.: Мир, 1986. 664 с.

12. *Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J.* Ultrafast optical properties of gold nanoshells // *JOSA B*. 1999. V. 16. № 10. P. 1814–1823.
 13. *Haus J.W., Zhou H.S., Takami S., Hirasana M., Honma I., Komiyama H.* Enhanced optical properties of metal-coated nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. № 3. P. 1043–1048.
 14. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая опто-электроника. М.: Мир, 1976. 431 с.
 15. *Акулин В.М., Карлов Н.В.* Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике М.: Наука, 1987. 312 с.
 16. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 216 с.
 17. *Wang H., Wu Y., Lassiter B. et al.* Symmetry breaking in individual plasmonic particles // *PNAS*. 2006. V. 103. P. 10856–10860.
-