

06:09

Оптические свойства наночастиц металлов в каналах хризотила

© В.И. Белотицкий¹, Ю.А. Кумзеров¹, А.Е. Калмыков¹,
Д.А. Кириленко¹, U. Peschel², С.Г. Романов^{1,2},
Л.М. Сорокин¹, А.А. Сысоева¹, О. Zhuromskyy²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Optics, Information and Photonics, University Erlangen-Nuremberg, 91058 Erlangen
E-mail: belvi.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2016 г.

Методом спектроскопии поглощения исследовались образцы хризотила, макроскопически упорядоченные каналы которого были заполнены золотом и серебром. Внутренний диаметр каналов был меньше 5 nm, а длина до одного сантиметра. Наблюдалась сильная зависимость спектров пропускания от поляризации зондирующего света. Спектральные свойства, видимо, связаны с плазмонными резонансами частиц и поверхностными плазмонами-поляритонами.

Структурные, механические, электрические, магнитные и оптические свойства наноматериалов могут значительно отличаться от свойств объемных образцов. Поэтому исследование наноструктур представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Существенное различие между оптической длиной и размерами наноструктур является одним из факторов, который не позволяет применять свет во многих приложениях. Данная проблема может быть решена при использовании плазмонов, связанных колебаний света и электронов в металлах [1]. Например, необычные оптические и электрические свойства демонстрируют нанопроволоки металлов. Поэтому в последнее время уделяется много внимания исследованию таких объектов. В частности, металлические нанопроволоки могут быть использованы при конструировании метаматериалов [2], плазмонных волноводов [3], наносенсоров [4] и для получения латтинжеровских проводников [5]. Один из способов получения параллельного набора

нанопроволок — это их синтез в материалах с параллельными порами. Класс таких материалов включает в себя, например, МСМ41, хризотил, пористый кремний и др. Эти материалы при заполнении их пор другими материалами формируют параллельный набор нанопроволок из вводимых материалов. Большой интерес представляет естественный минерал хризотил, так как эта матрица может быть макроскопических размеров [6]. Она состоит из нанотрубок (рис. 1), внутренний диаметр которых порядка 5 нм, а наружный — около 30 нм. Эти нанотрубки могут быть около 1 см в длину, и они упорядочены в упаковку, близкую к гексагональной. Хризотил успешно использовался для формирования полупроводниковых, сегнетоэлектрических, металлических нанопроволок. Структурные [7], электрические, сегнетоэлектрические, магнитные [5], тепловые и другие свойства нанопроволок были ранее исследованы [6]. Введение металлов в пористые матрицы представляет некоторую сложность, так как они (в жидком состоянии), как правило, не смачивают диэлектрики. Поэтому металлы (например, индий) вводят из расплава под высоким гидростатическим давлением. В случае хризотила это метод ограничен температурой около 500°C, поскольку при нагреве до такой температуры асбест становится хрупким. Так как температуры плавления благородных металлов выше 500°C, то использовались химические методы для синтеза металлов в порах хризотила.

Цель данной работы — исследование оптических свойств минерала хризотила, в каналах которого получены благородные металлы.

Химическая формула хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Волокна хризотила формируются из скрученных плоскостей MgO и SiO_2 [8]. Типичное волокно состоит из 12–20 двойных скрученных плоскостей. Основа хризотила — центросимметричный монокристалл, который относится к планаксиальному классу моноклинной системы 2/m. Хризотил оптически прозрачен в широком спектральном диапазоне, включая интервал от 400 до 1800 нм, который использовался в данной работе. Показатель преломления близок к величине 1.57 [9]. Микрофотография среза хризотила, полученная на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F, приведена на рис. 2. Из фотографии видно, что в ближнем порядке трубки хризотила плотно упакованы. Однако в дальнем порядке хризотил может быть описан как „аморфно“ упакованный.

Таким образом, расстояние между волокнами много меньше длины волны светового излучения видимого диапазона и хризотил, в поры

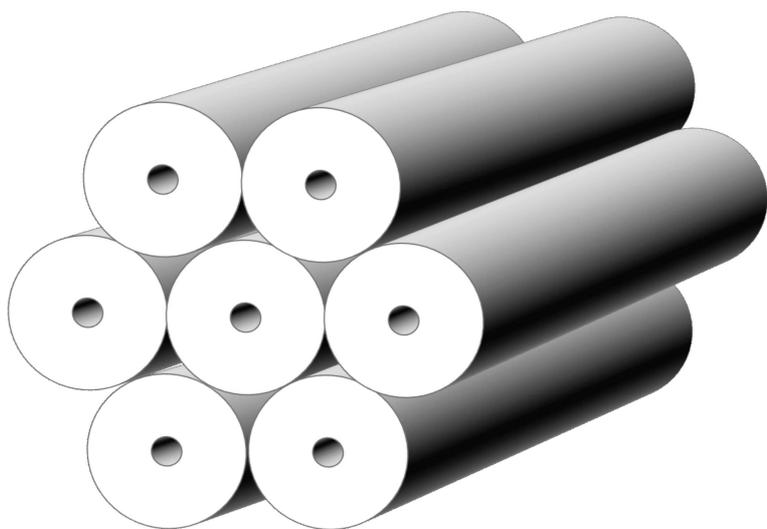


Рис. 1. Модель структуры хризотила.

которого введено другое вещество, может рассматриваться как эффективная среда при его использовании в оптических приложениях, таких как метаматериалы, оптические датчики-сенсоры и другие.

В данной работе исследовался хризотил, каналы которого были заполнены серебром и золотом. Процесс заполнения заключался в следующем. Вначале каналы хризотила заполнялись водяными растворами солей металлов. Для этого использовались нитрат серебра AgNO_3 и тетрахлороаурат (III) водорода HAuCl_4 . Затем образцы высушивались на воздухе. Восстановление металлов проводилось в потоке водорода при нагревании (до 300°C) в течение нескольких часов (2–6 h). Контроль полноты восстановления осуществлялся анализом состава выходящих газов. При необходимости цикл „пропитка–восстановление“ повторялся. Заполнение образцов составляло примерно 5–10% от объема пор. Присутствие металлов подтверждалось исследованием дифракции рентгеновских лучей. Размеры образцов составляли приблизительно 8 mm вдоль волокон, 3–4 mm перпендикулярно волокнам и 0.5 mm толщиной.

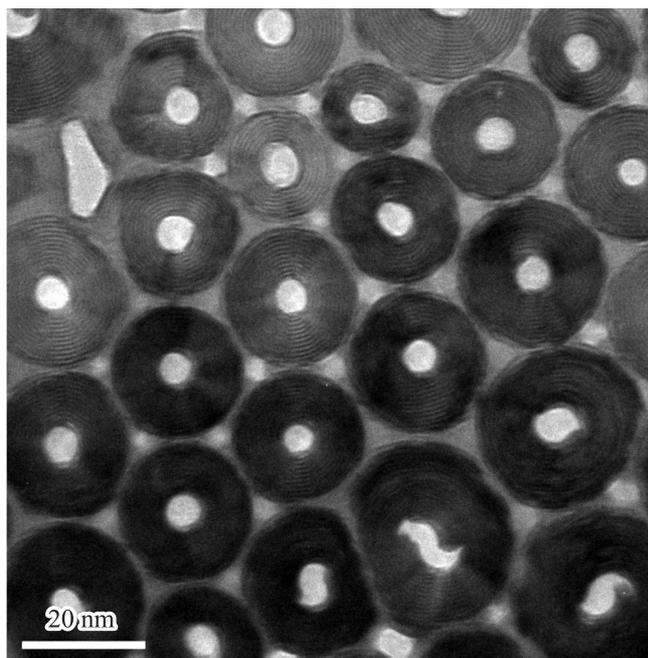


Рис. 2. Фотография хризотила, полученная на трансмиссионном электронном микроскопе.

Измерения спектров отражения и пропускания проводились в белом свете, в качестве источника которого использовалась лампа накаливания. Параллельный поляризованный световой пучок формировался оптическим телескопом и направлялся на образец. Образец ориентировался так, что его волокна были направлены параллельно или перпендикулярно направлению вектора электрического поля оптического излучения. Далее прошедшее или отраженное излучение направлялось сквозь собирающие линзы в оптический спектрометр. В диапазоне длин волн 400–1000 nm использовался спектрометр фирмы Ocean Optics QE 65000, а в диапазоне 900–1700 nm — NIR 512. Оптическое пропускание воздуха использовалось для калибровки спектрометра.

Спектр пропускания хризотила при введении в каналы золота показан на рис. 3. Хризотил достаточно прозрачен в видимом и ближнем

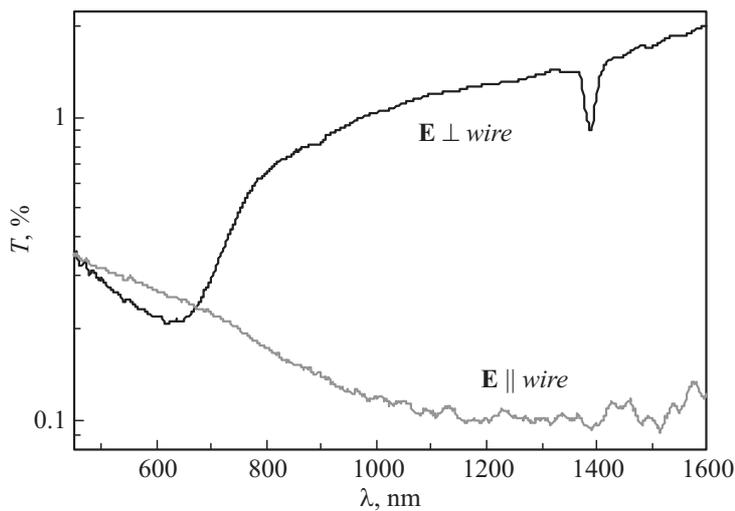


Рис. 3. Спектры пропускания хризотила, каналы которого заполнены золотом, полученные в линейно-поляризованном оптическом излучении.

инфракрасном диапазоне из-за отсутствия большого затухания в чистом материале и небольшого размера нанотрубок. Однако наблюдается и рассеяние света, которое связано с существованием блоков волокон. Линейные оптические свойства хризотила с незаполненными порами исследовались ранее, например в [7]. Экспериментально было показано, что поглощение света, поляризованного вдоль волокон, несколько превышает поглощение оптического излучения, которое поляризовано перпендикулярно нанотрубкам. Следует отметить, что отношение коэффициентов поглощения для различных поляризаций остается приблизительно одинаковым в используемом оптическом диапазоне и коэффициенты поглощения „чистого“ хризотила уменьшаются с увеличением длины волны. Также следует заметить, что для поляризации оптического излучения, перпендикулярной нанотрубкам, наблюдается увеличение поглощения в области 1400 nm [7]. Этот эффект связан с обертоном продольных колебаний гидроксильной группы.

Спектры оптического поглощения и отражения для золота и серебра были похожи. Рассмотрим более подробно спектр пропускания для хризотила с золотом. Из рис. 3 видно, что для поляризации света, перпен-

дикулярной нановолокнам, так же, как и в чистом хризотиле, наблюдается тенденция уменьшения коэффициента поглощения с увеличением длины волны. При этом наблюдаются два максимума в коэффициенте поглощения в области 630 и 1400 nm. Последний максимум так же, как и в чистом хризотиле, связан с поглощением гидроксильной группы [7]. А второй широкий максимум (~ 100 nm) можно рассматривать как резонанс, связанный с локализованным плазмоном [10]. Небольшая разница в длинах волн максимумов в [10] и в данном исследовании может быть связана с формой наночастиц золота в каналах хризотила [11]. Более неожиданный результат получен при исследовании пропускания в оптическом излучении, которое было поляризовано вдоль нанотрубок хризотила. В отличие от чистого хризотила пропускание для хризотила при заполнении золотом (или серебром) значительно уменьшается с увеличением длины волны оптического излучения. Полученные экспериментальные результаты по исследованию пропускания света могут быть качественно объяснены выводами работы [12]. Так, излучение, поляризация которого перпендикулярна нанотрубкам хризотила, возбуждает локализованные плазмоны в „голубой“ части спектра, а излучение с поляризацией, направленной вдоль каналов, возбуждает резонансы в „красной“ области спектра. Наблюдаемая разница в длинах волн резонансов для разных поляризаций связана со взаимодействием металлических наночастиц, которые образуют цепочки в хризотиле. Для объяснения этого эффекта надо рассмотреть поля, с которыми частички действуют на своих соседей при различной поляризации света. Для поляризации света, перпендикулярной нанотрубкам, возвращающая сила увеличивается и наблюдается „синее“ смещение резонанса (расчет показывает, что он составляет около 1%). При поляризации вдоль нанотрубок возвращающая сила уменьшается, и при расстоянии между частичками меньше 25 nm частота резонанса может уменьшиться даже в 2 раза. Если расстояние между частичками имеет большой разброс, то может наблюдаться большой разброс длин волн для продольных плазмонных мод, и в результате наблюдается широкий минимум. Такое объяснение применимо, если расстояние между частичками металла меньше, чем расстояние между нанотрубками [12].

Таким образом, в данной работе показано, что нанотрубки хризотила могут быть заполнены металлами, в которых наблюдаются плазмонные свойства. Исследование структуры хризотила показывает, что он вполне может быть использован в различных применениях плазмоники. Наблюдаемые особенности оптических свойств минерала хризотила

с благородными металлами качественно объясняются с точки зрения современной теории. Возможность заполнения нанотрубок хризотила красителями [13] и возможность перекрытия полос усиления красителей и плазмонных резонансов позволяют надеяться на уменьшение эффектов, связанных с затуханием в плазмонных устройствах.

Электронно-микроскопические исследования были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, функционирующего на базе ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Авторы благодарны П.А. Белову за полезные замечания.

Работа выполнена при частичной поддержке EU projects „PHANTASY“, „LIMACONA“ (IRSES-GA-2013-612600) и гранта РФФИ (RFBR 15-02-01413).

Список литературы

- [1] *Cai W., Brongesma M.L.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 485–486.
- [2] *Wells B.M., Zayats A.V., Podolskiy V.A.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 035 111.
- [3] *Fang Y., Sun M.* // Light: Science & Applications. 2015. V. 4. P. e294.
- [4] *Bogue R.* // Sensor Review. 2009. V. 29. P. 310–315 .
- [5] *Zaitsev S.V., Kumzerov Yu.A., Firsov Yu.A., Monceau P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. L303–L309 .
- [6] *Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B.* // Nanostructures within Porous Materials in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by H.S. Nalva (American Sci. Publ., Los Angeles). 2004. V. 8. P. 811.
- [7] *Вахрушев С.Б., Иванов А., Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А., Петров А.А., Семкин В.Н., Фокин А.В.* // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 381–385.
- [8] *Yada K.* // Acta Crystallogr. 1971. V. A27. P. 659–664.
- [9] *Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Фокин А.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. С. 465–469.
- [10] *Ranjan M., Oates T.W.H., Fasko S., Muller W.* // Opt. Lett. 2010. V. 35. P. 2576–2578.
- [11] *Mock J.J., Barbic M., Smith D.R., Schultz D.A., Schultz S.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 6755–6759.
- [12] *Maier S.A., Brongersma M.L., Kik P.G., Atwater H.A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 193 408.
- [13] *Старовойтов А.А., Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Сысоева А.А.* // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113. С. 565–570.