

08

Твердофазный синтез плазмонных гибридных наночастиц Ag—Ag₂Se

© В.Я. Когай, Г.М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: vkogai@udman.ru

Поступило в Редакцию 15 августа 2025 г.

В окончательной редакции 15 августа 2025 г.

Принято к публикации 29 августа 2025 г.

Впервые показано, что при формировании тонкопленочной структуры Ag/Se в результате диффузии Ag в пленку Se и протекания твердофазной химической реакции образуется гибридный плазмонный материал, содержащий в матрице аморфного селена ядро из металлических наночастиц серебра с оболочкой из полупроводниковых наночастиц Ag₂Se. Показано, что в спектре экстинкции, полученном методом спектроскопической эллисометрии, наблюдается наличие двух максимумов в синей и красной областях оптического спектра, соответствующих локализованным поверхностным плазмонным резонансам. Установлено, что неотожженные синтезированные пленки имеют высокие значения коэффициента экстинкции $k = 5.0$ при $\lambda = 883$ nm и показателя преломления $n = 7.2$ при $\lambda = 1074$ nm.

Ключевые слова: тонкопленочные структуры, твердофазная химическая реакция, гибридные наночастицы, плазмонный резонанс.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.01.61916.20473

Интенсивное развитие современных нанотехнологий открывает широкие возможности для объединения нанокристаллов из различных материалов с разными характеристиками в одну суперструктуру. Значительный интерес представляют разнообразные композитные наноструктуры металл/диэлектрик и металл/полупроводник [1,2]. Гибридные наноструктуры, состоящие из диэлектрического ядра (например, SiO₂), покрытого тонким слоем благородного металла, обладают уникальными оптическими свойствами, которые были изучены в работах [3,4].

Также активизировались исследования оптических свойств гибридных наноструктур, состоящих из наночастиц металлического ядра и оболочки из нанокластеров органических молекул, характеризующихся высокой степенью упорядоченности [5–8].

В последние годы все большее внимание привлекают гибридные наноструктуры, содержащие благородный металл и сильно легированный полупроводник n - или p -типа, где оба компонента обладают плазмонными свойствами. Это приводит к значительному изменению физико-химических характеристик гибридных наноконструктивов, в частности к улучшению их фотокаталитических свойств [9,10]. В таких гибридных наноконструктивах на границе раздела происходит значительное локальное усиление электрического поля при возбуждении обоих локализованных поверхностных плазмонных резонансов по сравнению со случаем возбуждения только благородного металла или полупроводника.

По плазмонным металл-полупроводниковым материалам на основе благородных металлов и халькогенидов меди имеется обзор, в котором обобщены подходы к синтезу таких материалов с контролируруемыми плазмонными свойствами [11].

Наиболее просто и технологично гибридные наноструктуры, содержащие благородный металл и полупроводник, можно получить предложенным нами методом [12]. Он реализован на примере синтеза гибридных наночастиц Cu—CuAsSe₂ при последовательном напылении Cu и As₂Se₃ на стеклянную подложку в едином вакуумном цикле. В результате диффузии Cu в пленку As₂Se₃ и протекания твердофазной химической реакции между Cu и As₂Se₃ происходит образование гибридной наноструктуры, где наночастицы Cu капсулируются в стеклообразной оболочке CuAsSe₂. Аналогично при формировании в вакуумной камере тонкопленочной структуры Ag/Se в результате диффузии Ag в пленку Se и протекания твердофазной химической реакции между Ag и Se в ней возможно получение гибридных наночастиц Ag—Ag₂Se. Они могут состоять из наночастиц металлического ядра Ag и полупроводниковых наночастиц оболочки Ag₂Se, в которых возможно наблюдение плазмонных резонансов, исследование которых актуально с точки зрения получения нового материала с уникальными оптическими свойствами.

Целью настоящей работы является исследование влияния толщины пленки Ag в тонкопленочной структуре Ag/Se и термического отжига на плазмонный резонанс и оптические свойства синтезированных пленок.

Тонкопленочные структуры Ag/Se формировались в рабочей камере при вакууме 10^{-3} Pa и температуре стеклянной подложки 298 K. При формировании тонкопленочных структур Ag/Se во всех исследуемых образцах толщина пленки Se была одинаковой и составляла 50 nm, а толщина пленки Ag — 12, 25 и 35 nm.

Рентгенофазовый анализ синтезированных пленок проводился на дифрактометре D2 PHASER (Bruker)

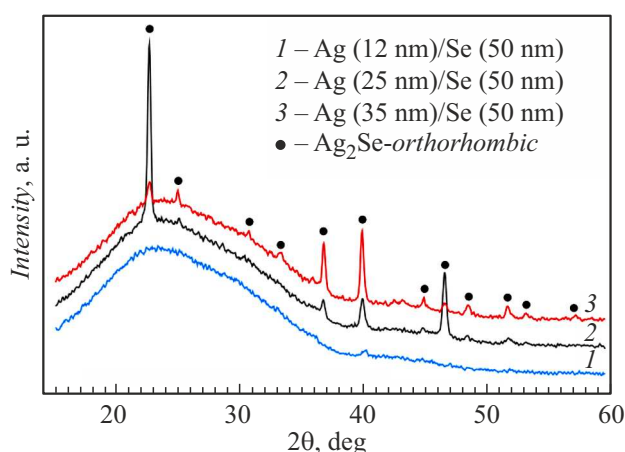


Рис. 1. Дифрактограммы исходных пленочных структур, содержащих пленку Ag различной толщины.

с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны 0.1541 nm).

Оптические свойства полученных пленок изучались на спектроскопическом эллипсометре SENresearch 4.0 серии SER 850 (SENTECH Instruments GmbH) в широком диапазоне длин волн от 240 до 2500 nm.

Отжиг синтезированных пленок осуществляли в печи СНОЛ-3.5 в атмосфере воздуха при температуре 140 °C в течение часа.

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходных пленочных структур Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) до их термического отжига. На дифрактограмме образца Ag (12 nm)/Se (50 nm) наблюдается один низкоинтенсивный дифракционный пик от орторомбической фазы Ag_2Se при угле $2\theta = 40.4^\circ$ (PDF 89-2591) (кривая 1 на рис. 1). Мелкодисперсные наночастицы Ag, диффундируя в аморфную пленку Se, вступают в твердофазную химическую реакцию с Se, образуя соединение Ag_2Se . С увеличением толщины пленки Ag возрастает концентрация наночастиц Ag_2Se , что приводит к появлению на дифрактограммах образцов Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) множества высокоинтенсивных дифракционных пиков от орторомбической фазы Ag_2Se (PDF 89-2591) (кривые 2, 3 на рис. 1).

Во всех исходных образцах до их термического отжига селен находится в аморфном состоянии, поэтому на дифрактограммах пиков от кристаллической фазы селена не наблюдается. Также не наблюдаются дифракционные пики от фазы кристаллического Ag, так как при диффузии в пленку Se наночастицы Ag имеют малый размер.

После термического отжига исходных образцов Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) наряду с орторомбической фазой Ag_2Se в синтезированной пленке образуются гексагональная фаза Se, о чем свидетельствует появление дифракционных пиков при углах $2\theta = 23.5^\circ$

и 29.7° (PDF 06-0362), гексагональная фаза Ag (пики при углах $2\theta = 35.9, 40.3$ и 45.3° , PDF 41-1402) и моноклинная фаза Se (пики при $2\theta = 21.6$ и 21.8° , PDF 76-1865) (кривые 1–3 на рис. 2).

При отжиге мелкодисперсное серебро коагулирует, превращаясь в более крупные наночастицы Ag, о чем свидетельствует появление дифракционных пиков от кристаллических гексагональных фаз Ag в образцах Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) (кривые 1–3 на рис. 2).

По-видимому, не все серебро вступает в твердофазную химическую реакцию с образованием соединения Ag_2Se , его незначительная часть остается в виде металлических наночастиц. Значения средних размеров кристаллитов, рассчитанные с помощью универсальной программы Diffrak Eva в образце Ag (35 nm)/Se (50 nm), для Se составляли 22 nm, для Ag — 30 nm, для Ag_2Se — 34 nm.

На рис. 3 представлены спектры коэффициентов экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ исследуемых пленочных структур Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) до и после их термического отжига. Из рис. 3 видно, что в исходных образцах в диапазоне длин волн от 320 до 890 nm спектральные зависимости $k(\lambda)$ имеют два максимума, характерных для эффекта локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Для гибридных наночастиц Ag– Ag_2Se максимумы плазмонных пиков находятся при 442 и 883 nm (кривая 3 на рис. 3). Положение левого пика достаточно близко к положению пика, обусловленного локализованным поверхностным плазмонным резонансом непокрытой частицы серебра. Интенсивность правого пика существенно больше, чем левого. Это связано с различным соотношением между энергией возбуждения экситона в оболочке Ag_2Se и энергией плазмонного резонанса в ядре Ag. Возникновение двойного плазмонного резонанса наблюдали

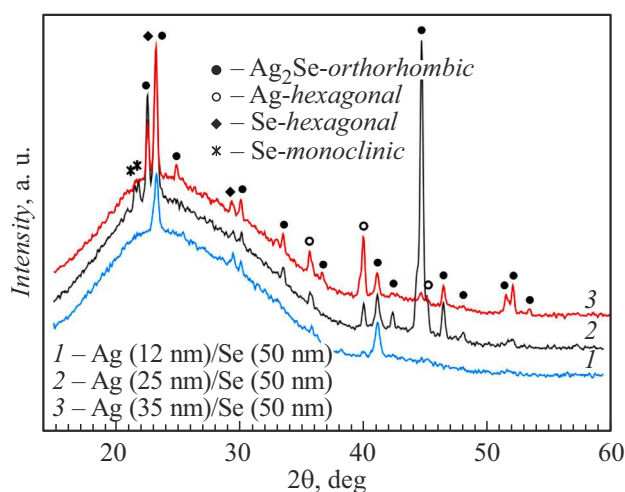


Рис. 2. Дифрактограммы пленочных структур, содержащих пленку Ag различной толщины, после термического отжига.

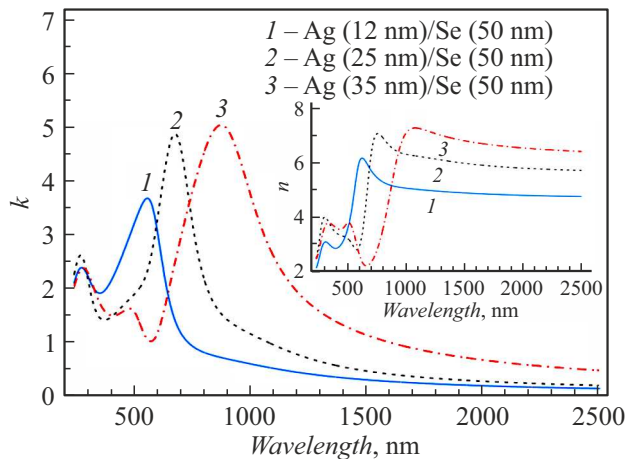


Рис. 3. Зависимости коэффициента экстинкции k и показателя преломления n (на вставке) от длины волны λ падающего света для исходных пленочных структур, содержащих пленку Ag различной толщины.

в сферических наноструктурах, состоящих из металлического ядра и двух оболочек (диэлектрической и металлической). С помощью численного моделирования оптических свойств таких структур показано, что при спектральном совпадении плазмонных резонансов ядра и металлической оболочки происходит локальное усиление поля электромагнитной волны до 10^4 и увеличение сечения рассеяния до 10^3 раз [13].

Мелкодисперсные наночастицы Ag могут возникать в процессе диффузии Ag в пленку Se при релаксации энергии упругих напряжений в пленке Se. Кинетика реакционной диффузии Ag в пленку Se при релаксации энергии упругих напряжений исследовалась нами

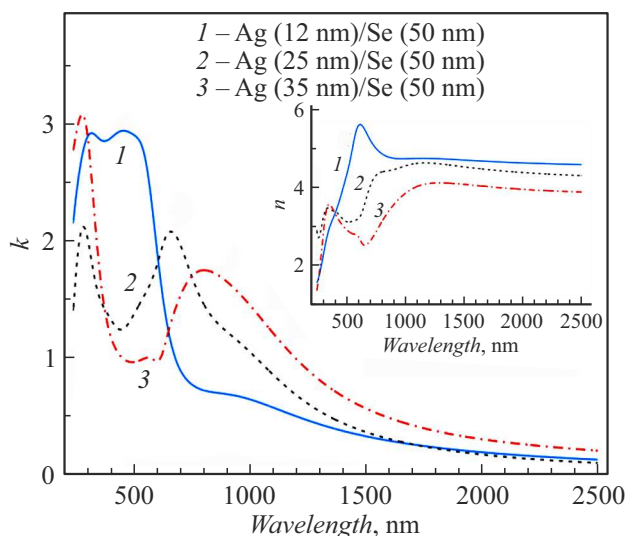


Рис. 4. Зависимости коэффициента экстинкции k и показателя преломления n (на вставке) от длины волны λ падающего света для пленочных структур, содержащих пленку Ag различной толщины, после термического отжига.

в работе [14]. Возможность протекания твердофазной химической реакции, активированной энергией упругих напряжений, продемонстрирована нами на примере пленочной структуры Cu/As₂Se₃ [15]. В результате диффузии мелкодисперсные наночастицы Ag полностью погружаются в аморфную матрицу селена и, контактируя с селеном, вступают в твердофазную химическую реакцию с образованием на поверхности наночастицы Ag соединения Ag₂Se. Таким способом можно синтезировать гибридные наночастицы Ag–Ag₂Se.

С увеличением толщины пленки Ag в тонкопленочной структуре Ag/Se интенсивность плазмонного пика возрастает до $k = 5.0$ при $\lambda = 883$ nm для образца Ag (35 nm)/Se (50 nm) и сдвигается в красную спектральную область (кривая 3 на рис. 3). Это связано с возрастанием концентрации гибридных наночастиц Ag–Ag₂Se в матрице аморфного селена.

Показатель преломления в исходных пленочных структурах Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) с увеличением толщины пленки Ag также возрастает и достигает своего максимального значения $n = 7.23$ при длине волны $\lambda = 1074$ nm для образца Ag (35 nm)/Se (50 nm) (кривая 3 на вставке к рис. 3). Одновременное сосуществование в синтезированной пленке мелкодисперсных наночастиц Ag, а также более крупных наночастиц Ag₂Se приводит к полидисперсности пленочной системы. Полидисперсность увеличивается с ростом толщины пленки Ag в тонкопленочной структуре Ag/Se, а это в свою очередь приводит к возрастанию показателя преломления. Высокие значения показателя преломления (от 5.5 до 7) в диапазоне длин волн от 3000 до 6000 nm были обнаружены в трехмерных изотропных метаматериалах из золота [16].

На рис. 4 представлены спектры коэффициентов экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ исследуемых пленочных структур Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) после их термического отжига. Из рис. 4 видно, что в образцах, где толщина пленки Ag была максимальной (35 nm), уменьшается интенсивность плазмонного пика до $k = 1.8$ при $\lambda = 803$ nm и происходит его уширение (кривая 3 на рис. 4). Такое поведение обусловлено ускорением твердофазной химической реакции между Ag и Se с образованием фазы Ag₂Se, а следовательно, и увеличением ее концентрации, а также объединением (коалесценцией) мелкодисперсных наночастиц Ag в более крупные наночастицы Ag, о чем свидетельствуют дифракционные пики от гексагональных фаз Ag (кривые 1–3 на рис. 2). Показатель преломления в отожженных пленочных структурах Ag (12 nm)/Se (50 nm), Ag (25 nm)/Se (50 nm) и Ag (35 nm)/Se (50 nm) с увеличением толщины пленки Ag в тонкопленочной структуре Ag/Se уменьшается до $n = 4.07$ при $\lambda = 1148$ nm для образца Ag (35 nm)/Se (50 nm) (кривая 3 на вставке к рис. 4). При отжиге полидисперсность пленочной системы уменьшается и значения показателя преломления снижаются.

Таким образом, в работе впервые при формировании в едином вакуумном цикле тонкопленочной структуры Ag/Se синтезированы гибридные наночастицы Ag–Ag₂Se, содержащие в матрице аморфного селена металлическое ядро Ag и полупроводниковую оболочку Ag₂Se. В полученных гибридных наночастицах Ag–Ag₂Se наблюдаются локализованные поверхностные плазмонные резонансы. Частотные положения и интенсивность плазмонных пиков в гибридных наночастицах Ag–Ag₂Se зависят от толщины пленки Ag в тонкопленочной структуре Ag/Se, концентрации гибридных наночастиц Ag–Ag₂Se, температуры отжига. Синтезированные гибридные наночастицы Ag–Ag₂Se, имеющие высокие значения коэффициента экстинкции и показателя преломления, могут быть использованы в различных приложениях, таких как оптические приборы, сенсоры и устройства хранения информации.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Т.Н. Могилевой за техническую помощь, оказанную при выполнении работы.

Эксперименты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер госрегистрации 1021032422167-7-1.3.2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, M. Ishikawa, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2469 (2008). DOI: 10.1007/s00216-008-2185-7
- [2] I. Boginskaya, A. Gainutdinova, A. Gusev, K. Mailyan, A. Mikhailitsyn, M. Sedova, A. Vdovichenko, A. Glushchenkov, A. Dorofeenko, I. Ryzhikov, *Coatings*, **11**, 1171 (2021). DOI: 10.3390/coatings11101171
- [3] E. Prodan, P. Nordlander, *J. Chem. Phys.*, **120** (11), 5444 (2004). DOI: 10.1063/1.1647518
- [4] D.W. Brandl, N.A. Mirin, P. Nordlander, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12302 (2006). DOI: 10.1021/JP0613485
- [5] J. Hranisavljevic, N.M. Dimitrijevic, G.A. Wurtz, G.P. Wiederrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4536 (2002). DOI: 10.1021/ja012263e
- [6] В.С. Лебедев, А.Д. Кондорский, *УФН*, **195**, 50 (2025). DOI: 10.3367/UFNr.2024.08.039742 [V.S. Lebedev, A.D. Kondorskiy, *Phys. Usp.*, **68**, 46 (2025). DOI: 10.3367/UFNe.2024.08.039742].
- [7] V.S. Lebedev, A.G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, N. Kometani, Y. Yonezawa, *Coll. Surf. A*, **326**, 204 (2008). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.06.027
- [8] M.R. Younis, C. Wang, R. An, S. Wang, M.A. Younis, Z.Q. Li, Y. Wang, A. Ihsan, D. Ye, X.H. Xia, *ACS Nano*, **13**, 2544 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.8b09552
- [9] K. Chen, L.L. Gong, S.J. Ding, J. Liu, S. Ma, J.H. Wang, D.J. Yang, G.M. Pan, Z.H. Hao, L. Zhou, Q.Q. Wang, *Plasmonics*, **15**, 21 (2020). DOI: 10.1007/s11468-019-01002-y
- [10] H. Tang, Z.A. Chen, C. Ouyang, Z. Ye, S. Li, Z. Hong, M. Zhi, *J. Phys. Chem. C*, **126** (47), 20036 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06373
- [11] M. Ivanchenko, H. Jing, *Chem. Mater.*, **35**, 4598 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c00346
- [12] В.Я. Когай, Г.М. Михеев, *Письма в ЖЭТФ*, **120** (3), 197 (2024). DOI: 10.31857/S0370274X24080061 [V.Ya. Kogai, G.M. Mikheev, *JETP Lett.*, **120** (3), 190 (2024). DOI: 10.1134/S0021364024602458].
- [13] А.И. Сидоров, *ЖТФ*, **76** (4), 86 (2006). [A.I. Sidorov, *Tech. Phys.*, **51** (4), 477 (2006). DOI: 10.1134/S106378420604013X].
- [14] В.Я. Когай, *ЖТФ*, **86** (3), 143 (2016). [V.Ya. Kogai, *Tech. Phys.*, **61** (3), 461 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216030117].
- [15] В.Я. Когай, *Письма в ЖТФ*, **44** (22), 3 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46915.17450 [V.Ya. Kogai, *Tech. Phys. Lett.*, **44** (11), 1002 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018110226].
- [16] J. Shin, J.T. Shen, S. Fan, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 093903 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.093903