

Синтез и оптические свойства гибридных „плазмон-экситонных“ наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле

© О.В. Андреева, А.И. Сидоров, Д.И. Стаселько, Т.А. Хрущева

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступила в Редакцию 5 октября 2011 г.)

Описаны методы „сухого“ синтеза гибридных наноструктур Ag–AgI в объеме нанопористого силикатного стекла со средним размером пор 17 nm. Представлены спектральные характеристики полученных нанокомпозигов. Показана возможность возникновения резонанса Фано в результате электромагнитного взаимодействия экситонов AgI и плазмонов Ag.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ), а также аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проекты № РНП 2.1.1/10450 и РНП № 2.1.1/10621 Минобрнауки РФ).

1. Введение

Локальное усиление поля электромагнитной волны при плазмонных резонансах в металлических наночастицах [1] находит применение для усиления люминесценции биологических объектов [2] и редкоземельных ионов [3], терапевтического воздействия на биологические объекты [2], для усиления рамановского рассеяния [4,5], повышения эффективности фотокатализа [6] и при создании нелинейно-оптических сред и устройств с высоким нелинейно-оптическим откликом [7,8]. В последние годы возрос интерес к гибридным наноструктурам с электромагнитным взаимодействием между локализованным поверхностным плазмоном и экситоном [9,10]. В подобных наноструктурах возможно появление новых нелинейно-оптических эффектов, в частности нелинейного резонанса Фано [9]. Можно также ожидать влияния электромагнитного взаимодействия между плазмоном и экситоном на „классические“ нелинейно-оптические эффекты, например на насыщение экситонного поглощения. В работе [9] для таких гибридных наноструктур был введен термин „гибридный экситон“, а в работе [10] — термин „plexiton“.

Иодид серебра является весьма удобным объектом для создания гибридных „плазмон-экситонных“ наноструктур, так как экситонная полоса поглощения AgI ($\lambda = 420\text{--}430\text{ nm}$) практически точно совпадает с плазмонной полосой поглощения наночастиц серебра ($\lambda = 390\text{--}420\text{ nm}$). Варьируя размер наночастиц AgI, можно сдвигать экситонную полосу по спектру, а изменяя показатель преломления окружающей среды, смещать плазмонную полосу наночастиц серебра. Из всех галогенидов серебра AgI наименее чувствителен к фотолитизу [11]. В виде нанокристаллов AgI используется в твердых электролитах, фотографии, микроэлектронике, оптоэлектронике и сенсорике. Благодаря выраженным

фотокаталитическим свойствам AgI может найти применение в химии, биологии и преобразователях солнечной энергии. При фотолитизе нанокристаллов AgI возникают нейтральные атомы и нанокластеры серебра, из которых могут сформироваться наночастицы серебра, обладающие плазмонным резонансом. Как и другие галогениды серебра [12,13] AgI обладает выраженными нелинейно-оптическими свойствами [14,15].

Как правило, AgI синтезируется и исследуется в виде гранулированных тонких пленок [16–19]. В таких пленках возникает взаимное влияние соседних гранул друг на друга. В нанопористых средах появляется возможность изолировать наночастицы друг от друга. В этом случае влиять на свойства наночастицы будет лишь инертная стенка поры. Нанопористые силикатные стекла (NPG) [20,21] содержат сквозные поры, средний размер которых можно варьировать в пределах от нескольких нанометров до десятков нанометров, изменяя технологические режимы их синтеза. Каркас NPG на 90–95% состоит из диоксида кремния и является химически инертным. NPG оптически прозрачны, термостойки, а толщина пластин NPG может достигать 10 mm, что позволяет создавать объемные образцы нанокомпозигов. Фактически, нанопора в стекле может рассматриваться как нанореактор, в котором можно проводить многостадийные физико-химические реакции, термообработку и облучение изолированных нанообъектов (см., например, [22]). После завершения синтеза наночастицы могут быть законсервированы в порах путем заполнения пор полимером или путем „схлопывания“ пор при высокотемпературном нагреве. Поэтому в настоящей работе в качестве матрицы для гибридных „плазмон-экситонных“ наноструктур были выбраны NPG.

Целью работы является создание гибридных „плазмон-экситонных“ наноструктур на основе Ag–AgI в на-

нопористых силикатных стеклах, а также исследование их линейных оптических свойств.

2. Методика эксперимента

Нанопористые стекла со средним размером пор 17 nm были изготовлены в СПбГУИТМО [21]. Поры образуют сквозные каналы во всем объеме стекла. Объемная концентрация пор в NPG составляла 52–55%. При такой концентрации пор толщина стенок каркаса составляет 15–20 nm. Образцы представляли собой бесцветные круглые (\varnothing 20 mm) или прямоугольные пластины размером 10 × 20 mm с толщиной 1 mm.

Для синтеза нанокристаллов AgI в порах стекла может быть использован прямой одностадийный метод — осаждение AgI из водорастворимых прекурсоров. Однако при этом в порах стекла остаются вторичные продукты реакции, для удаления которых необходима многократная и длительная промывка пор. Поэтому в наших экспериментах использовался непрямой двухстадийный метод, при котором вторичные продукты реакции являются газообразными и удаляются из пор естественным путем. На первой стадии в порах стекла формировались нанокристаллы серебра путем фотолиза наночастиц нитрата серебра (AgNO_3). Вторичными продуктами реакции в данном случае являются оксиды азота. На второй стадии проводилось иодирование нанокристаллов серебра парами иода при комнатной температуре. Иод, не вступивший в реакцию с серебром, удалялся из пор естественным путем.

Сначала поры стекла заполнялись водным раствором AgNO_3 с концентрацией 1 wt.%. Затем образец одновременно промывался дистиллированной водой для удаления раствора с поверхности и высушивался с целью удаления воды из пор. После этого проводилась обработка образца ультрафиолетовым (УФ) излучением ртутной лампы ($\lambda = 254, 313$ и 365 nm) в течение 2 h. Расстояние между УФ-лампой и образцом составляло 150 mm. В процессе облучения происходил полный фотолиз AgNO_3 до Ag. После образования наночастиц Ag исходно бесцветный образец NPG принимает краснокоричневую окраску. Спектр оптической плотности NPG после формирования в нем наночастиц Ag показан на рис. 1 (кривая 1). Спектральные измерения проводились на спектрофотометре Cary500 (Varian). На зависимости виден интенсивный пик поглощения в спектральном интервале 350–500 nm, связанный с плазмонным резонансом наночастиц Ag.

Затем проводилась обработка NPG в парах иода при комнатной температуре в течение 2 h. После иодирования образец принимает светло-желтую окраску. На спектре оптической плотности исчезает плазмонный пик поглощения, но появляется экситонный пик поглощения ($\lambda = 425$ nm) на краю фундаментальной полосы поглощения AgI (рис. 1, кривая 2). На данной зависимости также присутствует слабо выраженный пик

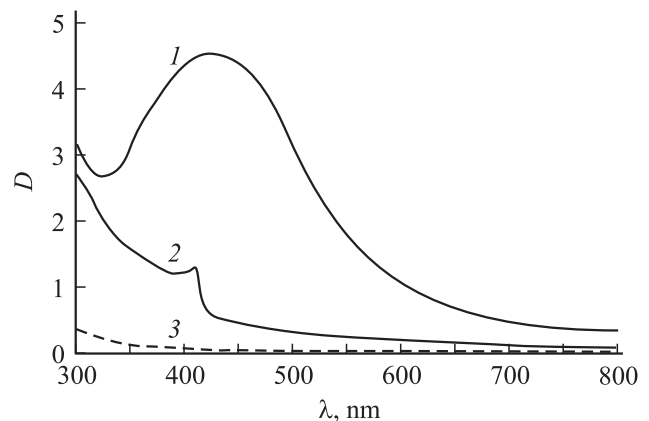


Рис. 1. Спектры оптической плотности NPG с наночастицами серебра (1) и NPG с наночастицами иодида серебра (2). 3 — сходный NPG. Концентрация AgNO_3 1 wt.%.

второй полосы экситонного поглощения в спектральном интервале 330–340 nm. Таким образом, описанная методика позволяет синтезировать в объеме NPG нанокристаллы AgI размером менее 17 nm. Отсутствие коротковолнового спектрального сдвига первой полосы экситонного поглощения указывает на то, что в нанокристаллах AgI отсутствуют квантово-размерные эффекты и минимальный размер частиц заметно превышает радиус свободного экситона в кристалле AgI, примерно равный 4 nm [23]. Кристаллическую структуру нанокристаллов можно отождествить с β -фазой (гексагональная структура типа вюрцита), так как эта фаза стабильна при комнатной температуре и дает светло-желтую окраску. Обращает на себя внимание наличие широкой полосы поглощения в спектральном интервале 430–700 nm, обусловленной большим количеством примесных уровней в запрещенной зоне AgI. На основании особенностей использованной методики синтеза нанокристаллов можно предположить, что примесные уровни связаны с избытком иода, характерным для β -AgI, а также с присутствием в нанокристаллах атомарного водорода и точечными дефектами.

Для формирования гибридных „плазмон-экситонных“ наноструктур использовались два метода. В первом случае нанокристаллы AgI, полученные согласно описанной выше методике, подвергались частичному фотолизу путем облучения NPG ртутной лампой в течение 10–60 min. При этом происходило частичное разложение AgI до Ag и выделение металлического серебра на поверхности нанокристаллов AgI. Образование металлического серебра на поверхности нано- и микрокристаллов галогенидов серебра при их фотолизе является характерной особенностью данного процесса [6,11]. Следует отметить, что полного разложения нанокристаллов AgI в порах стекла не наблюдалось даже после УФ-облучения в течение 5 h. Возможной причиной этого является то, что молекулы иода, образующиеся при фотолизе, не могут сразу покинуть поры и снова вступают в реакцию с серебром. Во втором

случае поры стекла, уже содержащие нанокристаллы AgI, заполнялись водным раствором AgNO_3 , после чего стекло высушивалось, и проводился кратковременный ($\tau = 30$ min) УФ-фотолиз, достаточный для полного разложения AgNO_3 до металлического серебра.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2, *a* показаны спектры оптической плотности NPG с AgI до и после УФ-облучения в течение $\tau = 30$ min. Из рисунка видно, что экситонная полоса поглощения после такой процедуры сохраняется, однако появляется широкая полоса поглощения в спектральном интервале 350–600 nm. На рис. 2, *b* показаны разностные спектры оптической плотности NPG с AgI после УФ-облучения в течение различных интервалов времени. Возникающая полоса поглощения связана с плазмонными резонансами фотолитических наночастиц металлического серебра. Известно [6,11], что в результате фотолиза металлическое серебро выделяется на поверхности

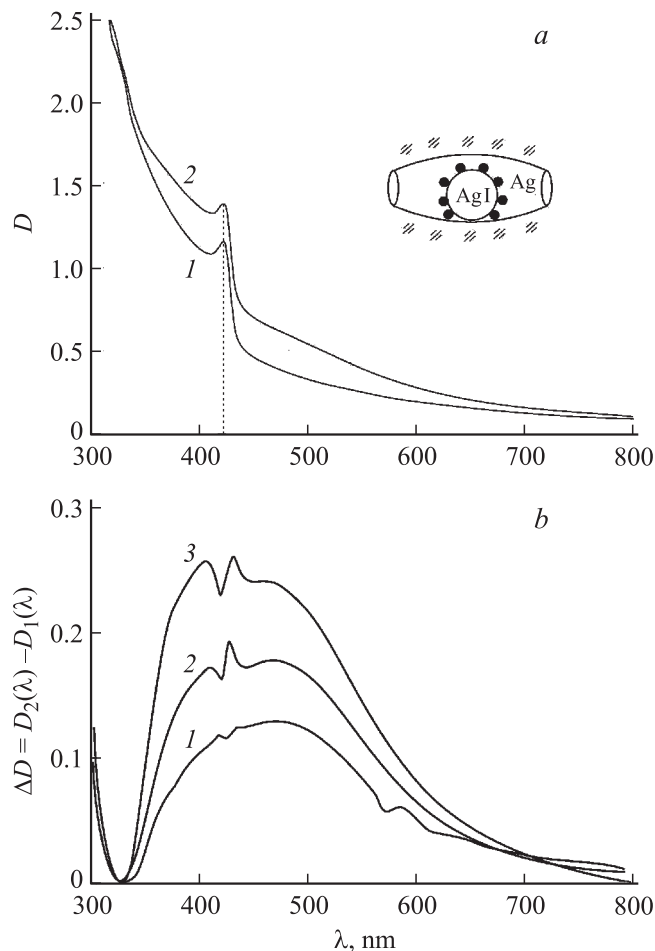


Рис. 2. *a* Спектры оптической плотности NPG с AgI до (1) и после (2) УФ-облучения ($\tau = 30$ min); *b*) Разностные спектры оптической плотности после УФ-облучения в течение 10 (1), 20 (2) и 30 min (3). На вставке — модельное представление гибридной „плазмон-экситонной“ наноструктуры в поре стекла.

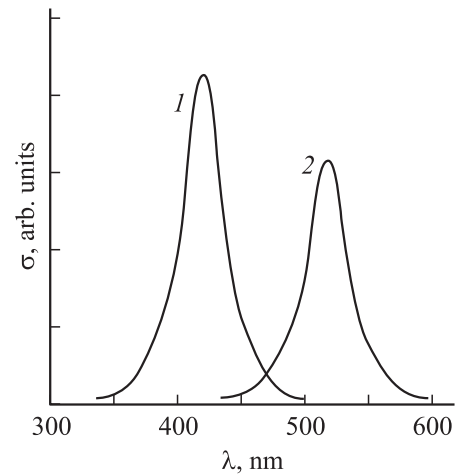


Рис. 3. Спектральные зависимости сечения поглощения сферической наночастицы серебра в среде с $n = 1.46$ (1) и 2.2 (2).

нанокристаллов галогенидов серебра. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате описанной выше процедуры синтеза в порах стекла образуются нанокристаллы AgI, содержащие поверхностные вкрапления наночастиц фотолитического серебра, обладающие плазмонным резонансом (см. вставку на рис. 2, *a*). Большая спектральная ширина и асимметрия плазмонной полосы могут быть вызваны несколькими причинами: 1) несовершенством кристаллической структуры нанокристаллов Ag; 2) отличием формы нанокристаллов Ag от сферической [1]; 3) влиянием электромагнитного взаимодействия между близкорасположенными нанокристаллами Ag [24]; 4) влиянием высокого показателя преломления AgI ($n \approx 2.2$), приводящего к длинноволновому спектральному сдвигу плазмонной полосы поглощения.

Последний фактор иллюстрирует рис. 3. На рисунке показаны спектры сечения поглощения сферических наночастиц серебра, окруженных средой с показателем преломления n . Расчет проводился в дипольном квазистатическом приближении [25]. Из рисунка видно, что увеличение показателя преломления среды приводит к существенному длинноволновому сдвигу плазмонной полосы поглощения.

Плазмонные полосы поглощения, показанные на разностных спектрах (рис. 2, *b*), имеют особенности в спектральном интервале 405–430 nm. Эти особенности возникают в результате того, что после появления наночастиц серебра на поверхности нанокристаллов AgI происходят спектральные уширение и сдвиг, уменьшение амплитуды и деформация экситонной полосы поглощения AgI. Количественное восстановление формы экситонной полосы поглощения после УФ-облучения затруднено, так как кривая 2 на рис. 2, *a* состоит по крайней мере из четырех полос поглощения — фундаментальной, экситонной, плазмонной и примесной. Однако на качественном уровне можно провести рекон-

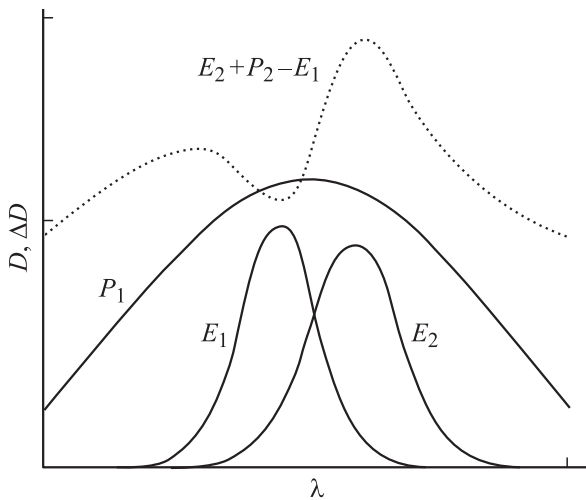


Рис. 4. Качественная реконструкция особенностей разностного спектра оптической плотности (рис. 2, *b*) вблизи экситонной полосы поглощения. P_1 — плазменная полоса поглощения, E_1 и E_2 — экситонные полосы поглощения до и после УФ-облучения соответственно, $(E_2 + P_2 - E_1)$ — разностный спектр, для наглядности эта кривая смещена вверх.

струкцию изменений в экситонной полосе поглощения после возникновения плазмонного резонанса. Для этого необходимо решить обратную задачу: на основании особенностей разностного спектра в спектральном интервале экситонного поглощения (рис. 2, *b*, кривая 3) найти спектральное изменение экситонной полосы поглощения. Пример такой качественной реконструкции показан на рис. 4. Плазменная и экситонные полосы поглощения аппроксимировались гауссовыми функциями.

Сравнение рис. 2, *b* и 3 показывает, что особенности на разностном спектре возникают в результате длинноволнового сдвига, уменьшения амплитуды и спектрального уширения экситонной полосы поглощения.

Данный эффект может быть связан с линейным резонансом Фано [26], возникающим при взаимодействии дискретных возбуждений (экситоны) с возбуждением континуума (плазмоны). Для системы плазмон-экситон подобный эффект был теоретически описан в работе [9] для гибридной наноструктуры, состоящей из полупроводниковой квантовой точки и металлической наночастицы. Как показано в [9], резонансное взаимодействие экситона и плазмонов сопровождается деформацией экситонной полосы поглощения, уменьшением ее амплитуды, а также спектральными сдвигом и уширением. При увеличении интенсивности излучения возможно возникновение нелинейного резонанса Фано [9]. Экспериментально линейный и нелинейный резонансы Фано наблюдались в работе [10] в наноструктуре, состоящей из диэлектрического ядра, первой оболочки из золота и второй оболочки из J-агрегата, имеющего экситонную полосу поглощения на $\lambda = 690$ nm. В нашем случае спектральное совпадение экситонной и плазмонной полос поглощения и непосредственный контакт полупро-

водниковой и металлической наночастиц обеспечивают высокую вероятность появления линейного резонанса Фано, что и приводит к изменению спектра экситонного поглощения.

На рис. 5 показаны спектры оптической плотности NPG с AgI до и после добавки AgNO_3 (0.5 wt.%) с последующим УФ-облучением в течение $\tau = 30$ min. Из рисунка видно, что данная процедура приводит к существенному изменению суммарного спектра поглощения, вызванному появлением интенсивной плазмонной полосы поглощения (кривая 2 на рис. 5).

Эта плазменная полоса поглощения слабо деформирована, симметрична, а ее максимум приходится на длину волны 420 nm. Эти факты указывают на то, что данная плазменная полоса сформирована сферическими наночастицами серебра, слабо взаимодействующими между собой и расположенными на стеклянных стенках пор, имеющих показатель преломления $n \approx 1.46$. Расчетная спектральная зависимость сечения поглощения сферических наночастиц серебра, находящихся в таких условиях, показана на рис. 3 (кривая 1). На плазмонной полосе поглощения отсутствуют особенности в спектральном интервале 405–430 nm, указывающие на изменение спектра экситонного поглощения. Поэтому можно сделать вывод, что наночастицы серебра не находятся в непосредственном контакте с нанокристаллами AgI, что ослабляет плазмон-экситонное взаимодействие. Необходимо отметить, что в процессе УФ-облучения в

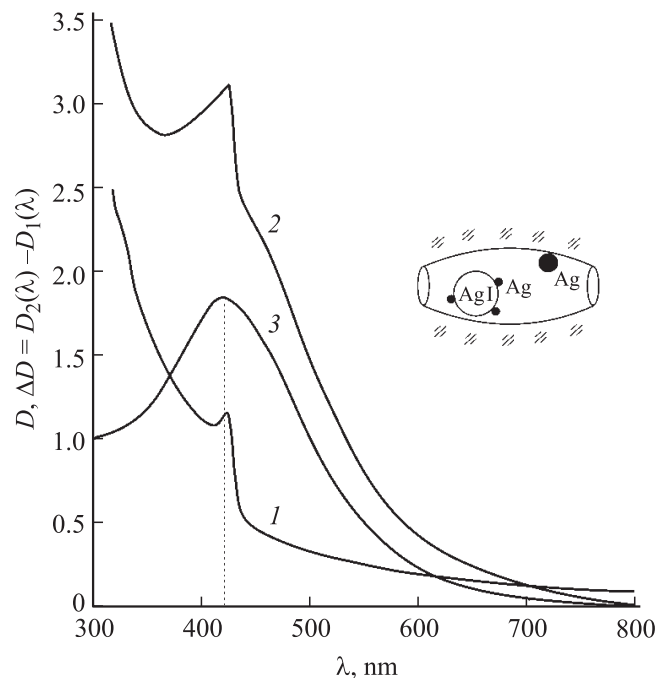


Рис. 5. Спектры оптической плотности исходного NPG с AgI до (1) и после добавки AgNO_3 (0.5 wt.%) с последующим УФ-облучением ($\tau = 30$ min) (2). 3 — разностный спектр оптической плотности после УФ-облучения. На вставке — модельное представление плазмонной и „плазмон-экситонной“ наночастиц в поре стекла.

данном эксперименте, как и в предыдущем, происходит частичный фотолиз нанокристаллов AgI с образованием наночастиц из металлического серебра. Однако, как показали эксперименты, скорость фотолиза наночастиц AgNO₃ существенно превышает скорость фотолиза нанокристаллов AgI. Разложение AgNO₃ до металлического серебра происходит с высокой эффективностью и под воздействием излучения видимой области спектра. Поэтому окончательную геометрию наноструктуры можно представить так, как показано на вставке к рис. 5. Как показано выше, для наночастиц серебра на поверхности нанокристаллов AgI имеет место плазмон-экситонное взаимодействие. Однако их вклад в суммарную плазмонную полосу поглощения мал, и в спектре поглощения особенности не наблюдаются.

Таким образом, в системе AgI–Ag плазмон-экситонное взаимодействие заметно проявляется лишь при непосредственном контакте полупроводниковой и металлической наночастиц. В то же время, как показано в [9], линейный резонанс Фано может возникать при расстоянии между полупроводниковой и металлической наночастицами в десятки нанометров. Поэтому можно ожидать, что при увеличении интенсивности излучения плазмон-экситонное взаимодействие в системе AgI–Ag может появиться и при отсутствии непосредственного контакта наночастиц.

4. Заключение

Таким образом, в объеме нанопористого стекла могут быть сформированы изолированные гибридные наноструктуры, состоящие из полупроводниковых (AgI) и металлических (Ag) наночастиц различной стехиометрии, строения и взаимного расположения, которые контролируемым образом и в широких пределах могут варьироваться с помощью изменения условий их синтеза. Так, в зависимости от метода синтеза наночастицы, входящие в состав этих наноструктур, могут находиться либо в непосредственном контакте, либо на расстоянии до нескольких нанометров. Электромагнитное взаимодействие между экситонами в полупроводниковой наночастице и плазмонами в металлической наночастице может приводить к линейному резонансу Фано, проявляющемуся в спектральном сдвиге и уширении экситонной полосы поглощения.

Список литературы

- [1] В.В. Климов. Наноплазмоника. Физматлит, М. (2009). 480 с.
- [2] Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. Наука, М. (2008). 319 с.
- [3] Z. Pan, A. Ueda, R. Aga, Jr., A. Burger, R. Mu, S.H. Morgan. J. Non-Cryst. Solids **356**, 1097 (2010).
- [4] H.-Y. Wu, B.T. Cunningham. Appl. Phys. Lett. **98**, 153 103 (2011).
- [5] Y. Chen, J.J. Jaakola, A. Saynatjoki, A. Tervonen, S. Honkaniemi. J. Raman Spectrosc. **42**, 936 (2011).
- [6] L. Kuai, B. Geng, X. Chen, Y. Zhao, Y. Luo. Langmuir **26**, 18 723 (2010).
- [7] A. Lin, X. Liu, P.R. Watekar, W. Zhao, B. Peng, C. Sun, Y. Wang, W.-T. Han. Opt. Lett. **34**, 791 (2009).
- [8] А.И. Сидоров, О.П. Виноградова, О.В. Бандюк. ЖТФ **78**, 6, 70 (2008).
- [9] W. Zhang, A.O. Govorov, G.W. Bryant. Phys. Rev. Lett. **97**, 146 804 (2006).
- [10] N.T. Fofang, N.K. Grady, Z. Fan, A.O. Govorov, N.J. Halas. Nano Lett. **11**, 1556 (2011).
- [11] Т.Х. Джеймс. Теория фотографического процесса. Химия, Л. (1980). 672 с.
- [12] M.R.V. Sahyun, S.E. Hill, N. Serpone. J. Appl. Phys. **79**, 8030 (1996).
- [13] Е.Ю. Перлин, Д.И. Стаселько. Опт. и спектр. **88**, 57 (2000).
- [14] R. Khaton, S. Kashiwagi, T. Iimori, N. Ohtaa. Appl. Phys. Lett. **93**, 234 102 (2008).
- [15] M.C. Brelle, J.Z. Zhanga. J. Chem. Phys. **108**, 3119 (1998).
- [16] A.I. Gavriluk. Phys. Rev. B **75**, 195 412 (2007).
- [17] D.B. Mohan, C.S. Sunandana. J. Appl. Phys. **100**, 064 314 (2006).
- [18] P.S. Kumar, C.S. Sunandana. Nano Lett. **2**, 431 (2002).
- [19] D.B. Mohan, K. Sreejith, C.S. Sunandana. Appl. Phys. B **89**, 59 (2007).
- [20] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Наука, Л. (1991). 276 с.
- [21] О.В. Андреева, И.Е. Обыкновенная, Е.Р. Гаврилюк, А.А. Парамонов, А.П. Кушнарченко. Опт. журн. **72**, 37 (2005).
- [22] О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, С.Д. Ханин, Т.А. Хрущева. ФТТ **50**, 734 (2008).
- [23] O.I. Micic, M. Meglic, D. Lawless, D.K. Sharma, N. Serpone. Langmuir **6**, 487 (1990).
- [24] M. Quinten, U. Kreibig. Appl. Opt. **32**, 6173 (1993).
- [25] D.F. Bohren, D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, N.Y. (1983). 660 p.
- [26] U. Fano. Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).