

УДК 544.77:535

*В.И. ШЕВЦОВА, П.И. ГАЙДУК***ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОСЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА
В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА**

Structural and optical properties of gold and silver colloids has been investigated by transmission electron microscopy, electron diffraction and optical spectroscopy. Colloids have been synthesized using different chemical methods which allow to produce nanoparticles of different size and aggregation state. The position of localized surface plasmon band in gold and silver colloids depends on both nanoparticle size and medium dielectric constant. Optical properties of gold and silver colloids have been interpreted within Mie theory. The results of numerical calculations are in a good agreement with the experimental data.

Оптические свойства наночастиц благородных металлов характеризуются наличием в области видимого света ярко выраженной резонансной полосы, называемой полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Ее возникновение связано с образованием поверхностных плазмонов [1] – коллективных колебаний электронов проводимости металла вблизи границы раздела металл/диэлектрик. Данное резонансное взаимодействие сопровождается рядом нелинейных оптических эффектов, таких как увеличение эффективности поглощения света, усиление люминесценции и комбинационного рассеяния и др., которые успешно применяются для увеличения КПД солнечных элементов [2], повышения разрешающей способности микроскопов [3], прецизионной доставки лекарств и лечения опухолевых заболеваний [4].

Известно [5], что на положение полосы ППР существенным образом влияют характеристики индивидуальных частиц и диэлектрические свойства окружающей среды. Эти свойства наночастиц могут быть использованы для улучшения чувствительности химических и биологических сенсоров [6]. Сенсоры на основе ППР позволяют в режиме реального времени анализировать процессы межмолекулярного взаимодействия. В этом случае диссоциация либо образование комплексов сопровождается изменением показателя преломления окружающей среды, что в свою очередь вызывает сдвиг положения полосы ППР. Таким образом, исследование изменений положения ППР играет важную роль в изучении внутренних процессов системы.

В настоящей работе приведены результаты анализа оптических свойств и структурно-фазовых состояний коллоидных растворов наночастиц золота и серебра, полученных методами химического синтеза; проведен комплексный анализ положения полосы ППР для полученных образцов.

Методика эксперимента

Экспериментальные образцы для исследований – коллоидные растворы серебра и золота с наночастицами разных размеров – были приготовлены методами химического синтеза.

Коллоидные растворы наночастиц серебра (образцы А1, А2) синтезировались различными методами. Для получения образца А1 использовали 10 мл 8,5 % водного раствора AgNO_3 и 40 мл 0,76 %

водного раствора NaBH_4 , синтез проводился боргидридным методом [8]. Образец А2 был получен трилонатным методом [9, 10]: 2,1 мл 0,3 % раствора трилона Б, 2,5 мл 0,17 % раствора AgNO_3 и 1 мл 0,3 % NaOH .

Размеры наночастиц золота контролировали путем модификации соотношения основных реагентов. Коллоидные растворы наночастиц золота (образцы Б1, Б2) синтезировали методом цитратного восстановления [7]: к 50 мл 0,01 % водного раствора HAuCl_3 добавляли 1,5 мл и 1 мл 1 % водного раствора Na_3Cit для Б1 и Б2 соответственно.

Образцы коллоидных растворов наночастиц золота и серебра исследовали методами оптической спектроскопии (ОС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД). Для проведения ОС использовали спектрофотометр Spесord M 40 с рабочим диапазоном длин волн 185÷900 нм и разрешающей способностью 0,06÷0,12 нм. В качестве оптических характеристик наночастиц золота и серебра измеряли коэффициент экстинкции и положение полосы ППР. Гранулометрический и структурно-фазовый составы полученных коллоидных растворов были исследованы методами ПЭМ и ПЭД. Препарирование образцов для ПЭМ проводилось путем нанесения капли коллоидного раствора на предварительно подготовленные микроскопические сеточки, покрытые коллодиевыми пленками.

Экспериментально определенные оптические характеристики наночастиц золота и серебра – коэффициент экстинкции и положение полосы ППР – были также рассчитаны с помощью теоретической модели. Численное моделирование осуществляли с использованием программы NOLFS [11] на основе теории Ми [12], предлагающей точное аналитическое решение задачи о дифракции плоской волны на сфере. Расчеты проводились в дискретных точках в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм, так как в данном диапазоне действительная часть диэлектрической проницаемости металла имеет отрицательное значение и по амплитуде больше диэлектрической проницаемости окружающей среды, т. е. выполняется условие возникновения поверхностных плазмонов [1].

Результаты и их обсуждение

Типичные результаты исследований образцов коллоидных растворов серебра и золота методами ПЭМ, ПЭД и ОС приведены на рис. 1. На светлопольных ПЭМ-изображениях присутствует ярко выраженный контраст от наночастиц. Результаты численного анализа ПЭМ-микрофотографий отражены на гистограммах (вставки к рис. 1). Из данных следует, что средний размер наночастиц серебра в образце А1 составляет 12÷18 нм, а в образце А2 – 35÷55 нм. Средний размер наночастиц золота в образце Б1 составляет 8÷14 нм, для образца Б2 было обнаружено присутствие наночастиц двух различных размеров: 15÷17 нм и 22÷24 нм.

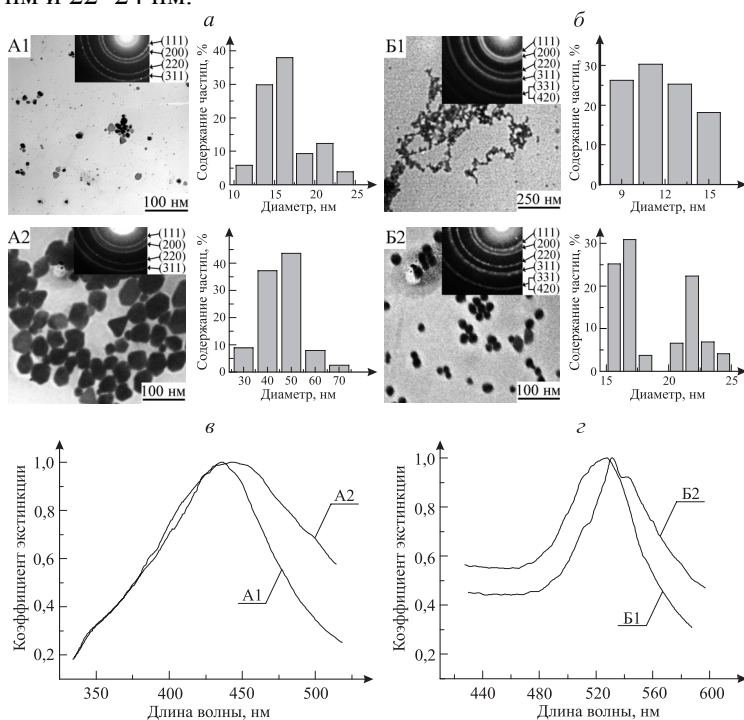


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ-изображения, картины дифракции (вставки) и гистограммы распределения наночастиц по размерам (а, б), а также спектральные зависимости коэффициента экстинкции (в, з) образцов коллоидных растворов серебра (А1, А2 – в) и золота (Б1, Б2 – з)

Картини ПЭД (вставки на светлорольных ПЭМ-изображениях) имеют вид колец, соответствующих нанокристаллической фазе. Анализ картин ПЭД позволил установить, что все дифракционные кольца в образцах серебра А1, А2 обусловлены дифракцией на частицах серебра кубической структуры с параметром решетки $a = 0,40862$ нм (JCPD 4-783 [13]), а дифракционные кольца образцов золота (Б1, Б2) соответствуют дифракции на частицах золота кубической структуры с параметром решетки $a = 0,40786$ нм (JCPD 4-784 [13]).

Установлена хорошая корреляция результатов структурно-фазовых и оптических исследований образцов коллоидных растворов. Так, в спектрах экстинкции (рис. 1 в, г) присутствует ярко выраженная резонансная полоса, которая свидетельствует о возникновении ППР. Сравнительный анализ результатов ПЭМ и ОС коллоидных растворов наночастиц серебра позволяет отметить небольшой сдвиг положения полосы ППР в длинноволновую область для образца А2 с наночастицами больших размеров. Для коллоидных растворов золота выявлена другая картина. Так, сравнение спектров экстинкции образцов с наночастицами разных размеров Б1, Б2 показывает, что сдвиг полосы ППР практически отсутствует, при этом для образца Б2 с бимодальным распределением частиц по размерам наблюдается расщепление полосы ППР. На основании полученных результатов, а также с учетом данных литературы [5] можно предположить, что в рассматриваемых коллоидных растворах наночастиц золота и серебра положение полосы ППР определяется комплексным влиянием как свойств наночастиц, так и характеристик окружающей среды.

Для интерпретации результатов структурных и оптических исследований было проведено теоретическое моделирование оптических свойств коллоидных растворов в зависимости от размеров частиц и диэлектрических свойств окружающей среды.

Согласно теории Ми [12] суммарное сечение поглощения и рассеяния света C_{ext} частицей равно:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (1)$$

где R – радиус частицы, ϵ_m – вещественная часть диэлектрической проницаемости среды, λ – длина волны падающего света, диэлектрическая проницаемость материала $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

Отсюда следует: резонансное взаимодействие происходит при выполнении условия минимальности $|\epsilon + 2\epsilon_m|$, что для случая малой ϵ_2 упрощается до $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$. Данное соотношение выражает также зависимость резонансной частоты и, следовательно, положения ППР от диэлектрических свойств среды. При увеличении ϵ_m происходит смещение ППР в длинноволновую область. Такой эффект связан с тем, что области положительного и отрицательного заряда, сформировавшиеся вблизи поверхности наночастицы, могут вызывать поляризацию окружающей среды и приводить к уменьшению частоты колебаний индуцированного плазмона и, как следствие, – к сдвигу положения ППР.

Из формулы (1) следует, что при увеличении размера наночастицы возрастает интенсивность полосы ППР. Однако результаты моделирования рассеяния плоской световой волны частицами серебра и золота (рис. 2) свидетельствуют о том, что при увеличении размера наночастиц происходит также смещение полосы ППР в длинноволновую область. Данное смещение более заметно для наночастиц серебра (рис. 2, кривая 1), так как мнимая часть диэлектрической проницаемости, ответственная за рассеяние, для серебра невелика. Влияние размера частиц на положение полосы ППР связано с тем, что диэлектрическая проницаемость золота [14] и серебра [15] зависит от размера наночастиц. Для сферических частиц больших размеров возникают дополнительные полосы ППР, что можно интерпретировать с учетом возможного формирования систем разделенных зарядов более высокого порядка – квадруполь и других мультиполей. Вклад квадруполь становится существенным при размере частиц больше 45 и 50 нм для наночастиц серебра и золота соответственно.

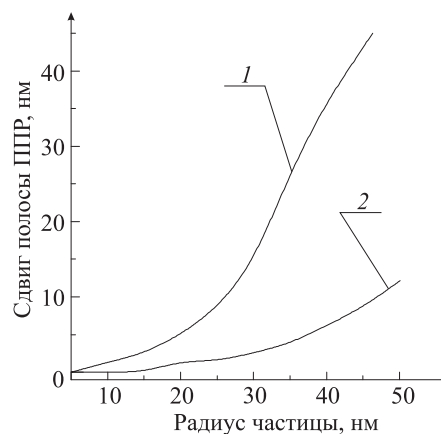


Рис. 2. Теоретическая зависимость сдвига положения полосы ППР для коэффициента экстинкции в сферических наночастицах серебра (1) и золота (2). Начальное положение полосы ППР для наночастиц серебра и золота радиусом 5 нм составляет 354 и 509 нм соответственно. Коэффициент преломления окружающей среды $n_m = 1$

При исследовании коллоидных растворов наночастиц золота (образцы Б1 и Б2) методом ОС сдвиг полосы ППР не был обнаружен, так как размер наночастиц по результатам моделирования не оказывает существенного влияния на положение полосы ППР (рис. 2, кривая 2). Данный эффект связан со значительной мнимой частью диэлектрической проницаемости золота.

Сдвиг полосы ППР в спектрах ОС, полученных от коллоидных растворов наночастиц серебра, в первую очередь определяется различием размеров наночастиц. Однако наблюдаемый сдвиг существенно меньше предсказываемого теоретическим исследованием. Так, в результате моделирования было установлено, что сдвиг полосы ППР для водных коллоидных растворов наночастиц серебра с размерами 12÷18 нм и 35÷55 нм находится в пределах 15÷20 нм, что существенно больше наблюдаемого сдвига в 5 нм. Такое различие позволяет предположить, что диэлектрические параметры окружающей среды в коллоидных растворах серебра отличаются. В результате проведенного моделирования было обнаружено, что коэффициент преломления диэлектрической среды в образце А1 равен $n_m \approx 1,5 \div 1,6$, что соответствует коэффициенту преломления использованного при синтезе стабилизатора поливинилового спирта. Напротив, в образце А2, полученном трилонатным методом, коэффициент преломления диэлектрической среды составил $n_m \approx 1,4 \div 1,45$. С учетом данных литературы [16] можно предположить, что в последнем случае происходит образование комплексного соединения трилона Б с наночастицами серебра.

Таким образом, методами химического синтеза получены коллоидные растворы серебра и золота с различным средним размером наночастиц. Оптические свойства и структурно-фазовые состояния наночастиц исследованы методами ПЭМ, ПЭД и ОС. Обнаружено, что средний размер наночастиц в коллоидных растворах серебра составляет 12÷18 нм и 35÷55 нм, золота – 8÷14 нм и 15÷24 нм. В последнем случае наблюдалось бимодальное распределение наночастиц по размерам, пики которого соответствуют частицам 15÷17 и 22÷24 нм. Результаты оптической спектроскопии показывают наличие ярко выраженной резонансной полосы, положение которой менялось в зависимости от условий получения коллоидных растворов. Положение полосы ППР в рассматриваемых образцах объяснено с помощью теоретического моделирования на основе теории Ми. При этом установлена хорошая корреляция экспериментальных данных с результатами численных расчетов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке ГПНИ «Электроника и фотоника» (проект 1.1.02, номер госрегистрации 20114943). Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику лаборатории нанохимии кандидату химических наук Г.П. Шевченко за предоставленные образцы коллоидных растворов наночастиц серебра, а также полезные дискуссии. Выражаем искреннюю признательность ведущему инженеру оптического и лазерного оборудования кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Н.П. Вилейшиковой за помощь при измерении спектров ОС.

1. Maier S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer, 2007.
2. Atwater H. A., Polman A. // Nat. Mater. 2010. Vol. 9. № 3. P. 205.
3. Валянский С. И. // Сорос. образоват. журн. 1999. № 8. С. 76.
4. Atwater H. A. // Sci. Am. 2007. Vol. 296. № 4. P. 56.
5. Noguez C. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. № 10. P. 3806.
6. Jeffrey N. A. et al. // Nat. Mater. 2008. Vol. 7. № 6. P. 442.
7. Frens G. // Nature Physical Science. 1973. Vol. 241. P. 20.
8. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М., 1985.
9. Третьяк Е.В., Ковальчук Т.В. Влияние комплексонов на морфологию наночастиц серебра, формируемых в водных растворах: Междунар. форум по нанотехнологиям Rusnanotech. М., 2008.
10. Fabrikanos A., Athanassiou S., Lieser K. H. // Z. Naturforsch. 1963. Vol. 18. P. 612.
11. Baudilio T., Tyler T., Logan A., George C. S. Nanosphere Optics Lab Field Simulator. 2010.
12. Mie G. // Ann. Phys. 1908. Vol. 25. P. 377.
13. X-ray diffraction date cards, ASTM.
14. Stephan L., Mostafa A. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. № 21. P. 4212.
15. Liebsch A. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. № 15. P. 11317.
16. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М., 2007.

Поступила в редакцию 19.03.12.

Виктория Игоревна Шевцова – студентка 5-го курса факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий.