

Плазмонні спектри наночастинок срібла

І. Болеста¹, А. Васьків², С. Вельгош¹,
О. Кушнір¹, Я. Шмигельський¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
e-mail: bolesta@lnu.edu.ua

² Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

У статті обґрунтовано метод визначення розподілу за розмірами частинок складових золю металу з оптичних спектрів поглинання. Метод використано для дослідження золю срібла, отриманого методом типу «знизу-вгору» – відновлення срібла із спиртового розчину AgNO_3 під дією ультрафіолетового випромінювання.

Ключові слова: спектри поглинання, золі срібла, теорія Мі

1 Вступ

Останніми роками інтенсивно досліджуються металічні наночастинки (НЧ), що пов'язано з існуванням у таких системах локалізованих плазмонних збуджень - колективних коливань вільних електронів металу біля його поверхні [1]. Розміри НЧ, на яких фіксуються плазмонні резонанси, є значно меншими від довжини хвилі, що дає змогу концентрувати електромагнітну енергію у малих (порівняно з λ) об'ємах [8,9]. Металічні НЧ широко використовуються у різних галузях, що зумовлено, головню, нанорозмірним масштабом НЧ та існуванням у них власних частот коливань в оптичній області спектра. Вони служать базою нового напрямку розвитку електроніки – наноплазмоніки, яка поєднує нанорозмірну величину пристроїв та оптичні частоти їхнього функціонування [1-4].

Крім того, НЧ є важливим «будівельним матеріалом» для створення нового типу наноструктурованих композиційних матеріалів, які володіють унікальними властивостями, корисними для практичного використання у сонячній енергетиці [6], як біологічних сенсорів [7,8], у медицині [9] та інших галузях.

На сьогодні розроблено багато методів синтезу діелектричних, напівпровідникових і металічних наночастинок та наноструктур, які дають змогу отримати наночастинки з заданою формою та розмірами [1,4]. При цьому, усі методи класифікують за двома принципово різними шляхами отримання наночастинок. Метод «знизу-вгору»

(bottom-up) ґрунтується на синтезі наночастинок шляхом додавання до зародка одиночних атомів. Інший метод – «зверху-вниз» (top-down) ґрунтується на екстракції (виділенні) наночастинок з макроскопічного зразка.

2 Синтез наночастинок

У статті досліджуються плазмонні спектри НЧ срібла, які отримувалися шляхом відновлення срібла із спиртового розчину AgNO_3 при його опроміненні УФ-світлом. Цей метод належить до типу «знизу-вгору» (bottom-up). Для отримання наночастинок формувався насичений розчин AgNO_3 у етиловому спирті $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Розчин у прозорій для УФ-випромінювання колбі опромінювався ртутною лампою упродовж 15 хвилин, найбільш інтенсивна лінія якої є в області 365 нм, під дією якого відновлювалося срібло. Так отримували спиртовий золь срібла.

Спектри поглинання отримувалися за допомогою спектрофлуориметра SM2203 (Solar, Білорусь). Джерелом світла слугувала УФ-лампа, а детектором – фотодіод. Спектри поглинання визначені відносно чистого спирту, використаного для отримання насиченого розчину AgNO_3 .

3 Спектри поглинання

У спектрі поглинання насиченого спиртового розчину AgNO_3 , опроміненого УФ-світлом, спостерігається інтенсивна смуга з максимумом при 301 нм, на довгохвильовому спаді якої реєструють слабкі складові при 333 та 420 нм (рис. 1).

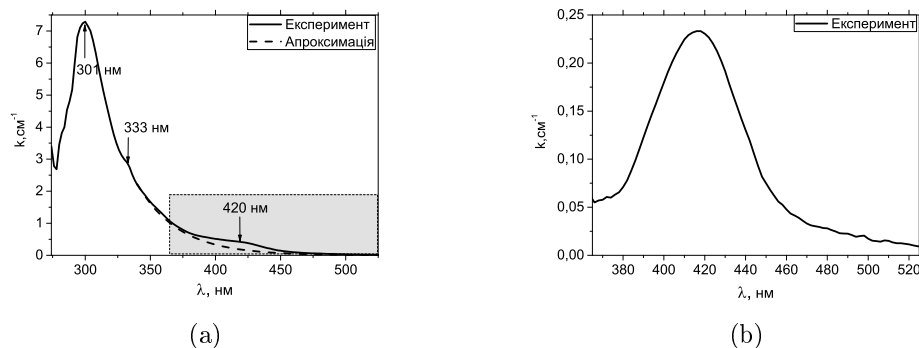
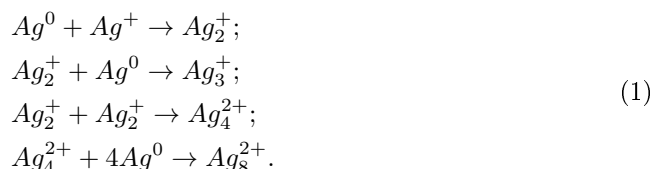


Рис. 1: Спектр поглинання насиченого спиртового розчину AgNO_3 , опроміненого УФ-світлом. Пунктирна крива відповідає гаусовій апроксимації довгохвильового спаду смуг з максимумом при 301 та 333 нм, шляхом розкладання спектра на складові (а) та виділений окремо максимум при 420 нм (b)

Короткохвильові смуги з максимумами при 301 та 333 нм пов'язані з малими кластерами срібла, які формуються із атомів та/або іонів срібла при радіаційно-хімічному відновленні іонів Ag^+ під дією УФ-випромінювання [10, 11]. Радіаційно-хімічне відновлення іонів металу описують реакцією $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$ [10, 11]. Атоми

Ag^0 , та іони Ag^+ , які є у розчині, слугують матеріалом для подальшого формування наночастинок. Встановлено, що утворенню нанорозмірних частинок передують низка проміжних стадій утворення стійких малих кластерів, злипання яких призводить до утворення квазіметалічних та нанорозмірних частинок [10,11]. Зокрема, нейтральні атоми Ag^0 та іони Ag^+ формують таке сімейство «магічних» кластерів:



Кластер Ag_8^{2+} є стійким, і характеризується основною смугою поглинання при 290 нм [10, 11] у водному розчині. Збіг спектрального положення смуги кластерів Ag_8^{2+} у воді (290 нм) зі смугою поглинання при 301 нм у спирті може свідчити про її зв'язок з кластерами Ag_8^{2+} , які утворюються при УФ-опроміненні спиртового розчину $AgNO_3$. Більш довгохвильова компонента при 333 нм пов'язана, ймовірно, з квазіметалічними центрами, які включають більшу кількість атомів срібла [10, 11]. З різницевого спектра поглинання в області 365 – 525 нм впливає наявність смуги поглинання при 420 нм (рис. 1, b). Півширина цієї смуги становить $\Delta\omega = 0,387$ еВ, а спектральне положення смуги, з урахуванням умови Фрьоліха, свідчить про її зв'язок з поверхневим плазмонним резонансом (показник заломлення спирту $n_m = 1,353$) [13].

Механізм формування наночастинок срібла при УФ-опроміненні спиртового розчину $AgNO_3$ пов'язаний, ймовірно, із злиттям малих кластерів, які формуються згідно з реакціями (1), з квазіметалічними центрами та/або іонами Ag^+ та атомами Ag^0 . Механізм утворення таких структур описується моделлю «кластер-кластер» [15, 16].

Цікавим є питання про розміри НЧ, які формуються у такому процесі, оскільки розміри та розподіли за розмірами наночастинок мають суттєвий вплив на їхні властивості. Оптичні спектри золей з низькою концентрацією НЧ, зумовлені сумарним впливом неваємодіючих частинок різних розмірів, що уможливорює знаходження розподілу частинок за радіусами із їхніх оптичних спектрів [17].

4 Визначення розподілу за розмірами частинок

У роботі обґрунтовано метод визначення розподілу частинок за радіусами із їхніх оптичних спектрів. Суть методу полягає у визначенні сукупності вагових коефіцієнтів [18], що відповідають вкладу частинок певного радіуса у сумарний експериментальний спектр поглинання золю. Визначення коефіцієнтів реалізується шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між експериментальним та розрахованим спектрами поглинання досліджуваної системи наночастинок.

Для реалізації запропонованого методу вибирають прогнозовану сукупність з n радіусів частинок, наприклад, від 1 до 20 нм з кроком в 1 нм. Для всіх частинок з вибраними радіусами на основі теорії Мі розраховують спектри поглинання у діапазоні довжин хвиль, де вимірювалися експериментальні спектри.

Експериментальний спектр E_l у «просторі» довжин хвиль можна зобразити вектором, що містить m «компонент» для різних довжин хвиль $\lambda_i (i = 1, \dots, m)$. Розраховані спектри $C_{ji} (j = 1, \dots, n; i = 1, \dots, m)$ у цьому ж «просторі» формують матрицю C з n стовпцями та m стрічками, кожен елемент C_{ji} якої задає значення поглинання кульки з радіусом r_i на довжині хвилі C_j .

При такому зображенні кожен пункт експериментальної кривої E_l можна апроксимувати лінійною комбінацією розрахованих значень поглинання $C_{jl} (j = 1, \dots, n)$ на вибраній довжині хвилі λ_l :

$$E_l = \sum_{j=1}^n C_{jl} \omega_j, \quad (2)$$

де ω_j – вага вкладу j -тої частинки у сумарний спектр. Тоді апроксимація експериментального спектра E досягається мінімізацією середньоквадратичного відхилення (СКВ) за допомогою методу Монте-Карло:

$$S = \sum_{i=1}^m \left(E_i - \sum_{j=1}^n C_{ji} \omega_j \right)^2. \quad (3)$$

Точність апроксимації визначалася з середньоквадратичного відхилення за формулою:

$$\delta = \frac{\sqrt{S}}{\sum_{i=1}^m |E_i|}. \quad (4)$$

Для цього спочатку задають початкові значення вектора W , наприклад, $W = W_0 = 1$, для яких розраховуються спектр та середньоквадратичне відхилення для експериментальної та розрахованої кривих. В наступному циклі змінюються усі вагові коефіцієнти на випадкову величину в діапазоні $(0, 2w_i]$, для яких знову розраховується спектр та нове СКВ.

У запропонованому методі СКВ відіграє роль енергії в класичному методі Монте-Карло [19]. Тому, якщо СКВ для нового набору ваг зменшується, то його приймають. У протилежному випадку, тобто коли СКВ зростає, змінений набір ваг відкидається. Для реалізації методу розраховувалися в рамках теорії Мі спектри поглинання наночастинок різних радіусів з урахуванням розмірного ефекту [19,20].

На рис. 2,а наведено експериментальний і розрахований за формулою (2) спектри поглинання наночастинок срібла, отриманих з насиченого спиртового розчину AgNO_3 . Розрахований зі спектра екстинції розподіл наночастинок срібла за розмірами показано на рис. 2,б.

Задовільний збіг експериментального та розрахованого спектрів поглинання (рис. 2,а) свідчить про те, що визначений із спектрів розподіл наночастинок за розмірами (рис. 2,б) добре відтворює реальний розподіл. Це свідчить, що при УФ-опроміненні насиченого спиртового розчину AgNO_3 упродовж ~ 15 хвилин формуються, головню, наночастинки срібла з радіусами від 22 до 30 нм. При таких умовах формуються також наночастинки менших розмірів (5-20 нм), однак, їхнє число є принаймні на порядок меншим.

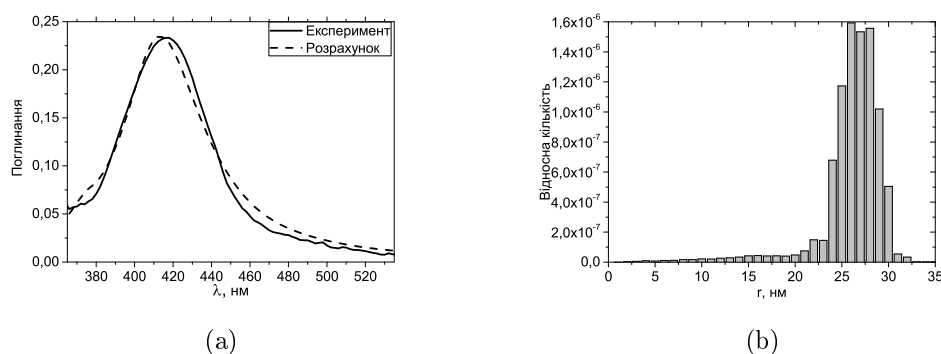


Рис. 2: Експериментальний і розрахований за формулою (2) спектри поглинання наночастинок срібла, отриманих з насиченого спиртового розчину AgNO_3 (а), та розрахований із спектра розподіл наночастинок срібла за розмірами (б).

Коректність оцінки отриманих розмірів підтверджується значенням, отриманим із параметрів смуги поглинання. В рамках теорії вільного газу півширина смуги $\Delta\omega$ пов'язана з провідністю σ металу співвідношенням [22] $\sigma = \frac{ne^2}{m\Delta\omega}$. Оскільки $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$, то з порівняння останніх виразів отримуємо, що час релаксації $\tau = 1/\Delta\omega$. З іншого боку $\tau = l/v_F$, де l – довжина вільного пробігу. Прирівнявши довжину вільного пробігу з радіусом наночастинки $l = R$, [22], отримуємо такий вираз для радіуса наночастинок:

$$R = \frac{v_F}{\Delta\omega}. \quad (5)$$

Оскільки швидкість Фермі для срібла $v_F = 1.4 \cdot 10^6$ м/с, то, використовуючи експериментальне значення $\Delta\omega$, значення радіуса наночастинок становить $R \approx 15$ нм.

Висновки

Отримані результати свідчать про можливість використання відносно простих методів синтезу у плазмоніці. Також показана можливість і доцільність використання чисельних методів і моделювання для непрямої оцінки параметрів матеріалу із оптичних спектрів. Представлений метод визначення розподілу за розмірами може стати потужним інструментом для швидкого оцінювання параметрів без використання точних мікроскопічних методів.

Список використаної літератури

1. Климов В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. — Москва: Физматлит, 2010. — 480 с.
2. Майер С. А. Плазмоника: теория и приложения / С. А. Майер. — Москва-Ижевск: НИИЦ "Регулярная и хаотическая динамика 2011. — 296 с.
3. Stockman M. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future / M. Stockman // Opt. Exp. — 2011. — Vol. 19. — P. 22029–22106. doi:10.1364/OE.19.022029.
4. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев. — Москва: КомКнига, 2006. — 592 с.
5. Lal S. Nanoshell-Enabled Photothermal Cancer Therapy: Impending Clinical Impact / S. Lal, S. E. Clare, N. J. Halas // Accounts Chem. Res. — 2008. — Vol. 41. — P. 184–1851. doi:10.1021/ar800150g.
6. Atwater H. Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. Atwater, A. Polman // Nat. Mater. — 2010. — Vol. 9. — P. 205–213. doi:10.1038/nmat2866.
7. Hu M. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications / M. Hu, J. Chen, Z. Li, L. Au, G. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia // Chem. Soc. Rev. — 2006. — Vol. 35. — P. 1084–1094. doi:10.1039/B517615H.
8. Garcia M. A. Surface plasmons in biomedicine Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications / M. A. Garcia. — New York: Novascience Publishers, 2010. — 372 p.
9. Garcia M. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications / M. Garcia // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2011. — Vol. 44. — 283001. doi:10.1088/0022-3727/44/28/283001.
10. Ершов Б. Г. Короткоживущие малые кластеры металлов в водных растворах: получение, идентификация и свойства / Б. Г. Ершов // Известия РАН. Серия химическая — 1999. — № 1. — С. 1–15.
11. Ершов Б. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Ершов // Российский химический журнал. — 2001. — Т. 45, № 3. — С. 20–30.
12. Kreibitz U. Interfaces in nanostructures: optical investigations on cluster-matter / U. Kreibitz, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf // Nanostr. Mat. — 1999. — Vol. 11, № 8. — P. 1335–1342. doi:10.1016/S0965-9773(00)00426-8.
13. Ershov B. Growth of silver particles in aqueous solution: long-lived "magic" clusters and ionic strength effects / B. Ershov, E. Janata, A. Henglein // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97. — P. 339–343. doi:10.1021/j100104a013.
14. Болеста І. М. Металічні кластери / І. М. Болеста // Фізичний збірник НТШ. — 2008. — Т. 7. — С. 9–25.
15. Witten T. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon / T. Witten, L. Sander // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 47, № 19. — P. 1400–1403. doi:10.1103/PhysRevLett.47.1400.
16. Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation / P. Meakin // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Vol. 51, № 13. — P. 1119–1122. doi:10.1103/PhysRevLett.51.1119.
17. Bolesta I.M Determination of Metal Nanoparticle Size Distribution in Gold Hydrosol of Plasmonic Absorption Spectra / I. M. Bolesta, R. V. Gamernyuk, O. M. Shevchuk, O. O. Kushnir, I. I. Kolych, T. E. Konstantinova, A. S. Zaichenko // J. Nano- Electron. Phys. — 2012. — Vol. 4, № 4 — P. 4025–4030.
18. Пат. 86830 Україна, МПК G01N 15/02. Спосіб визначення розподілу за розмірами частинок металу у дисперсійних системах / Кушнір О. О., Болеста І. М., Колич І. І., Ковальчук М. Г.; заявник власник патенту Львівський національний університет імені Івана Франка. — № U201309260; заявл. 23.07.13; опубл. 10.01.14. — Бюл. № 1.
19. Гулд Х. Компьютерное моделирование в физике: в 2-х частях / Х. Гулд, Я. Тобочник. — Москва: Мир, 1990. — Ч. 1 — 349 с., Ч. 2 — 400 с.
20. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. — М.: Мир, 1986. — 664 с.
21. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — Москва: Наука, 1978. — 790 с.

References

1. V. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, (Fizmatlit, Moscow, 2010), 480 p.
2. S. A. Maier, *Plasmonics: theory and applications*, (SPC «Regular and Chaotic Dynamics», Moscow-Izhevsk, 2011), 296 p.
3. M. Stockman, *Opt. Exp.* **19**, 22029 (2011). doi:10.1364/OE.19.022029.
4. I. P. Suzdalev, *Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*, (KomKniga, Moscow, 2006), 592 p.
5. S. Lal, S. E. Clare and N. J. Halas, *Accounts Chem. Res.* **41**, 184 (2008). doi:10.1021/ar800150g.
6. H. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010). doi:10.1038/nmat2866.
7. M. Hu, J. Chen, Z. Li, L. Au, G. Hartland, X. Li, M. Marquez and Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1084 (2006). doi:10.1039/B517615H.
8. M. A. Garcia, *Surface plasmons in biomedicine Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications*, (Novascience Publishers, New-York, 2010), 372 p.
9. M. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011). doi:10.1088/0022-3727/44/28/283001.
10. B. Ershov, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences.* **1**, 1 (1999).
11. B. Ershov, *Rossiiskii khimicheskii zhurnal. Russian chemical journal.* **45** (3), 20 (2001).
12. U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger and R. Neuendorf, *Nanostr. Mat.* **11** (8), 1335 (1999). doi:10.1016/S0965-9773(00)00426-8.
13. B. Ershov, E. Janata and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **97**, 339 (1993). doi:10.1021/j100104a013.
14. I. Bolesta, *Fizychnyi zbirnyk NTSH. Physical Collection SSSh.* **7**, 9 (2008).
15. T. Witten and L. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47** (19), 1400 (1981). doi:10.1103/PhysRevLett.47.1400.
16. P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51** (13), 1119 (1983). doi:10.1103/PhysRevLett.51.1119.
17. I. M. Bolesta, R. V. Gamernyk, O. M. Shevchuk, O. O. Kushnir, I. I. Kolych, T. E. Konstantinova and A. S. Zaichenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **4** (4), 4025 (2012).
18. O. O. Kushnir, I. M. Bolesta, I. I. Kolych, M. G. Kovalchuk, *Ukraine Patent No. 86830* (10 January, 2014).
19. Kh. Guld and Ia. Tobochnik, *Computer simulation in physics*, 1st and 2nd ed. (Mir, Moscow, 1990), 1st ed. – 349 p., 2nd ed. – 400 p.
20. K. Boren and D. Khafmen, *Absorption and scattering of Light by Small Particles*, (Mir, Moscow, 1986), 664 p.
21. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Nauka, Moscow, 1978), 790 p.

Стаття надійшла до редакції 14.06.2019
прийнята до друку 23.07.2019

Plasmonic spectra of silver nanoparticles

I. Bolesta¹, A. Vaskiv², S. Velgosh¹, O. Kushnir¹, Ya. Shmygelsky¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
hen. Tarnavskoho str., 107, 79017 Lviv, Ukraine
e-mail: bolesta@lnu.edu.ua*

² *Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine*

The article deals with silver colloid, obtained by one of the methods of "bottom-up" type. Namely, the method of restoring silver from an alcoholic solution AgNO₃ under the action of ultraviolet radiation. In the absorption spectra of the resulting colloids three bands at 301, 330 and 420 nm were detected. Two short-wave bands are probably related to the formation of small clusters of silver, which are formed from atoms and/or metal ions in the radiation-chemical restoration of ions Ag⁺ under the action of UV-radiation. The article analyzes the possible mechanisms for the formation of such small clusters. The authors consider the longwave band at 420 nm as associated with plasmon resonance in silver nanoparticles of larger sizes. To estimate the distribution by size of these nanoparticles, the authors used their own technique for processing optical absorption spectra. For this, a set of spectra for particles of different sizes is calculated in the Mi theory. By changing the contribution of each of the spectra, the deviation of the superposition of the calculated spectra and the experimental absorption spectrum is minimized. The resulting adjustment coefficients correspond to the particle size distribution. Thus it was found that nanoparticles with radii of 22 nm to 30 nm have the greatest contribution. It is shown that the result obtained is commensurate with the other estimates of the size of silver nanoparticles in the experimental colloid.

Key words: absorbance spectra, silver colloids, Mi theory

Плазмонное поглощение наночастиц серебра**И. Болеста¹, А. Васьків², С. Вельгош¹, А. Кушнір¹, Я. Шмигельський¹**

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина
e-mail: bolesta@lnu.edu.ua

² Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина

В статье исследуются золи серебра, полученные одним из методов типа «снизу-вверх». Использован метод восстановления серебра из спиртового раствора AgNO_3 под действием ультрафиолетового излучения. В спектрах поглощения полученных золей обнаружены три полосы поглощения при 301, 330 и 420 нм. Две коротковолновые полосы, вероятно, связаны с образованием малых кластеров серебра, которые формируются из атомов и/или ионов металла при радиационно-химическом восстановлении ионов Ag^+ под действием УФ-излучения. В статье проанализированы возможные механизмы образования таких малых кластеров. авторы считают, что длинноволновая полоса при 420 нм связана с плазмонного резонанса в наночастицах серебра больших размеров. Чтобы оценить распределение по размерам этих наночастиц, авторами использована собственная методика обработки оптических спектров поглощения. Для этого рассчитывается набор спектров для частиц разного размера в теории Ми. Путем изменения вклада каждого из спектров, минимизируется отклонение суперпозиции рассчитанных спектров от экспериментального спектра поглощения. Полученные подгонные коэффициенты соответствуют распределению частиц по размерам. Таким образом показано, что наибольший вклад дают наночастицы с радиусами от 22 нм до 30 нм. Показано, что полученный результат соразмерен с другим оценкам размера наночастиц серебра в экспериментальном золе.

Ключевые слова: спектрі поглинання, золи срібра, теорія Ми