

УДК 544.774.4:535.34

ПЛАЗМОННЫЕ АНТЕННЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА С ОБОЛОЧКАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

© 2021 г. С. Б. Бричкин^{a, b, *}, М. Г. Спирин^{a, b}, А. В. Гадомская^{a, b},
А. А. Лизунова^b, В. Ф. Разумов^{a, b}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: brichkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

В работе представлены результаты по коллоидному синтезу плазмонных антенн на основе наностержней золота длиной около 65 нм и диаметром 10 нм и наращиванию на них SiO₂-оболочек толщиной около 15 нм. Полученные наностержни имеют плазмонное поглощение в диапазоне 1–1.8 мкм и при диспергировании формируют достаточно стабильные коллоидные растворы, устойчивые в течение не менее 10 ч, в различных растворителях, включая воду, этанол, хлороформ, тетрагидрофуран и н-гексан.

Ключевые слова: наностержни золота, оболочки диоксида кремния, элементы плазмонных антенн, ИК-фотодетекторы

DOI: 10.31857/S0023119321020042

ВВЕДЕНИЕ

Металлические плазмонные наночастицы (ПНЧ), чаще всего используют золото и серебро, могут заметно усиливать интенсивность излучения люминофоров, расположенных вблизи их поверхности [1]. Этот эффект представляет не только фундаментальный интерес, но также может иметь большое практическое значение. Наблюдаемое усиление связано со способностью ПНЧ концентрировать падающее на них электромагнитное излучение и, таким образом, создавать вблизи поверхности высокую плотность электромагнитного поля, то есть, работать как оптические наноантенны. Важным свойством таких антенн является увеличение сечения оптических процессов: флуоресценции, комбинационного рассеяния света, генерации высших гармоник и др. Оптические антенны способны существенно изменить окружающую среду вокруг излучающих частиц и, таким образом, они могут оказывать влияние на скорости поглощения и излучения люминофоров.

Особое значение имеет применение плазмонных наноантенн для улучшения характеристик ИК-фотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек за счет существенного повышения

эффективности использования света [2]. Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) – новый класс перспективных люминофоров, представляющих собой наночастицы, получаемые методами коллоидной химии. ККТ эффективно поглощают световую энергию в широком спектральном диапазоне и излучают ее в виде узкой симметричной полосы люминесценции с высоким квантовым выходом, положение которой можно варьировать путем изменения размера наночастиц. В большинстве практических приложений ККТ используются в виде плотноупакованных слоев или тонких пленок на твердой подложке, при этом важную роль играют эффекты коллективного взаимодействия ККТ, такие как фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) электронного возбуждения и транспорт зарядов. Эти процессы, в конечном счете, определяют эффективность преобразования и использования энергии света в соответствующих функциональных устройствах. На ККТ CdSe@ZnS было показано, что электромагнитное взаимодействие ККТ с поверхностным плазмонам золота не только до пяти раз увеличивает интенсивность флуоресценции ККТ, но также сильно изменяет их динамические люминесцентные свойства, включая мерца-

ние, спектральную диффузию и времена жизни флуоресценции [3]. Авторы обнаружили, что экситон-плазмонное взаимодействие оказывает существенное влияние на скорости излучательной и безызлучательной релаксации, так что обычно доминирующий канал безызлучательной Оже-рекомбинации становится уже неконкурентоспособным. В присутствии ПНЧ может наблюдаться усиление FRET между ККТ [4, 5]. Однако ПНЧ могут как усиливать фотолюминесценцию [6], так и приводить к ее тушению [7, 8] в зависимости от расстояния между поверхностями полупроводниковой и металлической частиц [9]. Наибольшее увеличение наблюдается, когда экситон и плазмон оказываются в резонансе. При очень малых расстояниях ККТ от поверхности ПНЧ происходит безызлучательная передача энергии от ККТ на ПНЧ, что приводит к тушению люминесценции ККТ [10]. Усиление люминесценции ККТ происходит при больших расстояниях от металлических наночастиц, и наилучший эффект наблюдается при оптимальном расстоянии между ККТ и НЧ [11]. Имеются работы, в которых сделаны попытки оценить это оптимальное расстояние, при котором эффекты усиления могут преобладать над процессами тушения. Анализ полученных у разных авторов результатов позволяет заключить, что для наночастиц золота оно находится в диапазоне 10–20 нм от поверхности ПНЧ [9, 12–14]. Такое пространственное разделение может быть достигнуто различными способами, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. На наш взгляд, наиболее универсальным способом, обеспечивающим необходимый пространственный резонанс, является использование ПНЧ, инкапсулированных в SiO₂-оболочки с заданной толщиной. Достоинством такого способа является принципиальная возможность нанесения рабочего слоя ККТ и Au-НЧ из одного раствора, в котором они смешаны в заданном соотношении. После высыхания нанесенного слоя расстояние между ККТ и Au-НЧ/SiO₂ будет определяться толщиной SiO₂-оболочки. Среди Au-НЧ, особый интерес представляют наностержни золота (**Au-Нст**), спектр поглощения которых, в зависимости от соотношения их длины к диаметру, может простираться далеко в ближний ИК-диапазон до 2 мкм.

Целью данного сообщения являлась отработка методики получения Au-Нст с SiO₂-оболочками заданной толщины около 15 нм, перспективных для использования в качестве плазмонных наноприемников для разных практических приложений.

МЕТОДИКА

В работе использовались следующие реагенты: тетрахлоораурат(III) водорода (HAuCl₄ · 3H₂O,

≥49.0% Au), борогидрид натрия (NaBH₄, 98%), L-аскорбиновая кислота (C₆H₈O₆, ≥ 99.0%), цетилтриметиламмония бромид (**ЦТАБ**, 99%), бензилдиметилтетрадециламмония хлорид (**БДТАХ**, 98%), тетраэтилортосиликат (**ТЭОС**, 99.999%) все “Sigma-Aldrich”, нитрат серебра (AgNO₃, х. ч., ГОСТ 1277-75), натрия гидроокись (NaOH, ч. д. а., “Chemapol”). Все эти реагенты дополнительной очистке не подвергались. Во всех экспериментах применялась деионизированная вода (“Спектр”, удельная электрическая проводимость 0.06 мкСм/см). Метанол и этанол были очищены перегонкой.

Синтез Au-Нст осуществляли при комнатной температуре, исходя из зародышевой методики [15], которая была нами заметно модифицирована. Вместо смеси ЦТАБ с бензилдиметилгексадециламмоний хлоридом, предложенной в [15] для получения Au-Нст с высоким аспектным соотношением (**АС**), то есть отношением длины Au-Нст к их диаметру, мы использовали смесь ЦТАБ с БДТАХ [16]. Последний имеет более высокую растворимость в воде и позволяет гибко управлять концентрациями ПАВ в широком диапазоне.

Зародышевый раствор: смесь водных растворов ЦТАБ (5 мл, 0.2 М), HAuCl₄ (5 мл, 5 × 10⁻⁴ М) и NaBH₄ (0.6 мл, 0.01 М) интенсивно перемешивали в течение 2 мин. Полученные зародыши представляют собой сферические наночастицы золота диаметром около 2 нм [17].

Ростовой раствор: готовили смешением водных растворов [ЦТАБ]/[БДТАХ] = 1 : 3 (5 мл, [БДТАХ] = 0.15 М), AgNO₃ (200 мкл, 4 × 10⁻³ М), HAuCl₄ (5 мл, 1 × 10⁻³ М) и L-аскорбиновой кислоты (70 мкл, 0.0778 М).

Для получения Au-Нст в ростовой раствор добавляли 12 мкл зародышевого раствора, смесь перемешивали в течение 24 ч, а затем выдерживали во времени [16].

Наращивание SiO₂-оболочек на Au-Нст. Au-Нст после синтеза были очищены от избытка ЦТАБ 2-кратным центрифугированием при 10000 мин⁻¹ в течение 30 мин. После декантации промытый осадок растворили в 3 мл деионизованной воды при короткой (20 с) обработке в ультразвуковой ванне и полученный раствор был отфильтрован через PES-мембрану с диаметром пор 450 нм. По спектру поглощения была определена концентрация Au-Нст в растворе, с использованием данных из [18]. К полученному раствору добавляли расчетное количество 0.1 М водного раствора ЦТАБ для получения его концентрации в растворе — 1.14 мМ, и перемешивали раствор при комнатной температуре в течение 14 ч для установления равновесия ЦТАБ на поверхности Au-Нст. Добавлением 0.1 М водного раствора NaOH вывели заданные значения pH. Затем до-

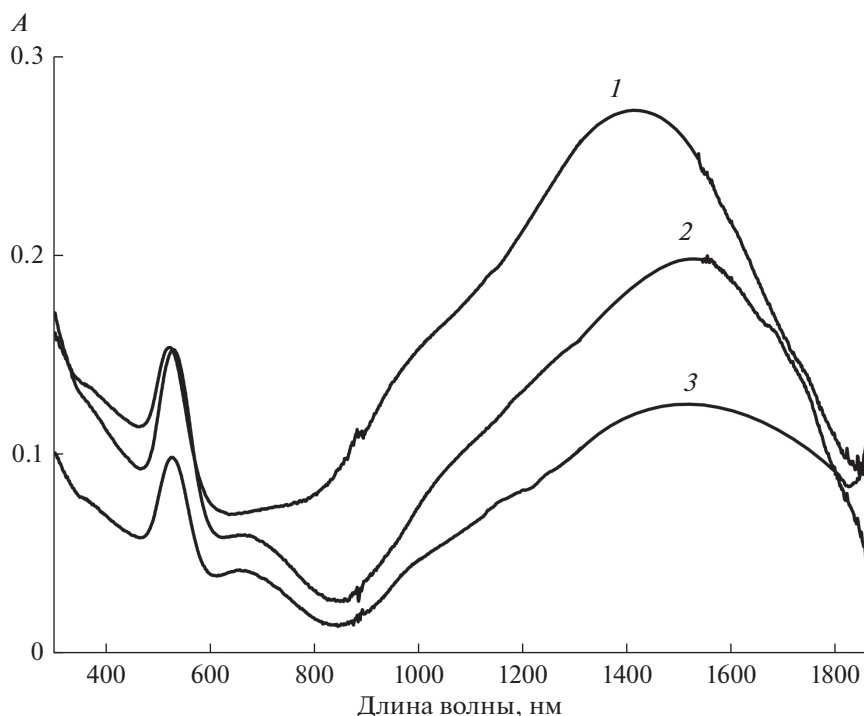


Рис. 1. Спектры поглощения Au-Нст до (1) и после нанесения SiO_2 -обочек в воде (2) и в этаноле (3) для образца 1 (при pH 10.6).

бавляли необходимое количество 4% раствора ТЭОС в метаноле.

Осаждение наночастиц золота при промывках проводили на лабораторной центрифуге ОПН-16 (до 12000 мин^{-1}). Величину pH растворов определяли pH-метром Hanna Instruments pH211. Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 3101PC. Контроль средних размеров наночастиц проводили методом динамического светорассеяния на спектрометре Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., USA). Пробирки с растворами перед измерениями по 10–15 с обрабатывались ультразвуком. Для этого использовали ультразвуковую ванну УЗВ-3/100-МП, РЭЛТЕК, с рабочей частотой 22 кГц. Микрофотографии Au-Нст были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Для приготовления образцов наночастицы золота были предварительно отмыты от избытка ПАВ двух-трехкратным осаждением на центрифуге (10000 мин^{-1}) в течение 30 мин с последующим диспергированием в воде. Затем капля полученной дисперсии наночастиц наносилась на медную сеточку, покрытую тонким слоем углерода, и высушивалась при нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектры поглощения растворов Au-Нст. Кривая 1 относится к Au-Нст в воде после их промывки до нанесения SiO_2 -обочек. В спектре наблюдаются две выраженные полосы при 524 нм и в области 1420 нм, соответствующие поперечному и продольному поверхностному плазмонному резонансам (ППР).

Электронная микрофотография этих Au-Нст представлена на рис. 2а. Из этой фотографии следует, что наностержни имеют диаметр около 10 нм и длину около 65 нм, и их АС равно 6.5. Данные динамического светорассеяния показали 15.27 и 69.26 нм соответственно. Учитывая, что эти значения соответствуют гидродинамическим размерам Au-Нст, а размер молекул ЦТАБ, адсорбированных на их поверхности составляет около 2.2 нм [19], эти результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии. Концентрация Au-Нст в растворе, определенная по спектру поглощения, около $1.87 \times 10^{-10} \text{ М}$. Были приготовлены два образца с такой концентрацией Au-Нст объемом по 3 мл каждый. В каждый из них был добавлен раствор ЦТАБ с концентрацией $5 \times 10^{-2} \text{ М}$, так чтобы его конечная концентрация составила 1.14 мМ. Образцы перемешивались в течение ночи, после чего добавлением 0.05 М раствора NaOH в одном образце было установлено значение pH, равное 10.6, во втором – 11.2. Че-

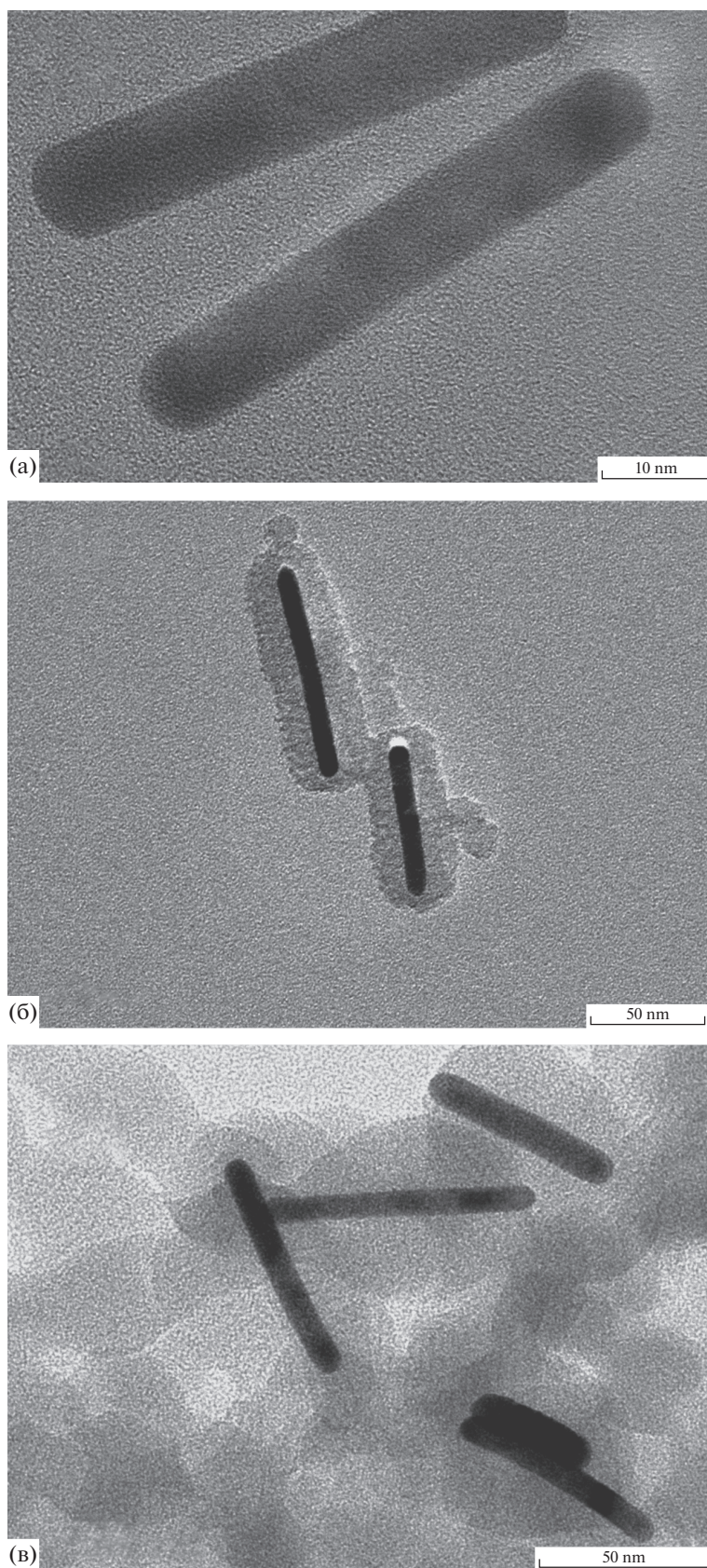


Рис. 2. Электронные микрофотографии: (а) исходные наностержни золота без SiO_2 -оболочек; (б) наностержни золота с SiO_2 -оболочками в образце 1 при pH 10.6; (в) наностержни золота с SiO_2 в образце 2 при pH 11.2.

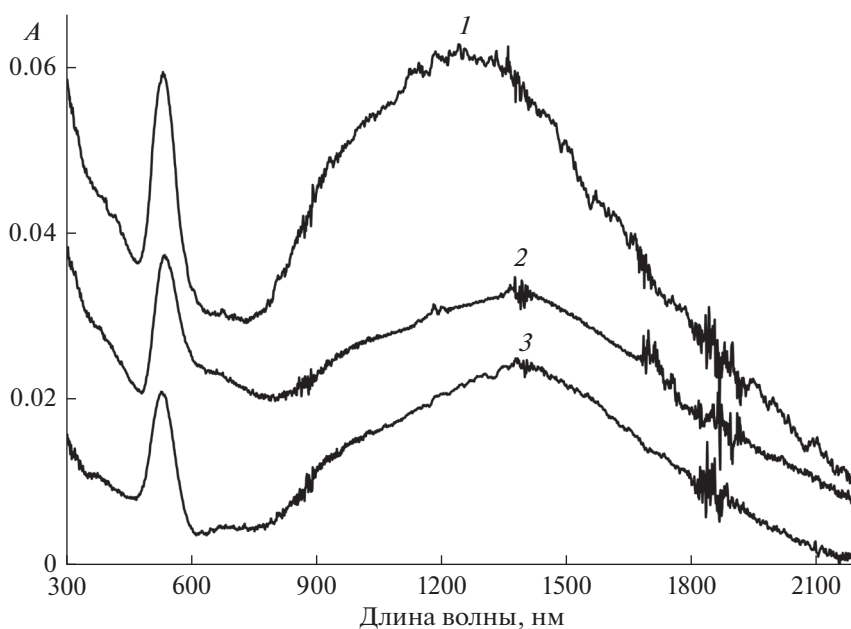


Рис. 3. Спектры поглощения дисперсий Au-Нст с SiO₂-оболочками в разных растворителях: 1 – хлороформ; 2 – н-гексан, 3 – тетрахлорэтилен. Спектры разнесены по оси ординат для наглядности.

рез 30 мин в каждый из образцов было добавлено по 50 мкл 4% раствора ТЭОС в метаноле и образцы выдерживались при комнатной температуре (23°C) при умеренном перемешивании в течение 24 ч.

Спектр поглощения Au-Нст образца 1, записанный после окончания наращивания оболочек, показан на рис. 1, кривая 2. В спектре наблюдается значительный (около 100 нм) длинноволновый сдвиг полосы продольного ППР и небольшой (8 нм) сдвиг полосы поперечного ППР. Сдвиг полос обусловлен изменением диэлектрической проницаемости среды, окружающей Au-Нст. Полученные Au-Нст-SiO₂ были отцентрифугированы в течение 20 мин при 8000 мин⁻¹. Осадок при добавлении этанола легко диспергируется при простом встряхивании и 20 с ультразвуковой обработке. Спектр поглощения Au-Нст-SiO₂ в этаноле показан на рис. 1, кривая 3. В этом спектре видны сдвиги полос ППР, аналогичные тем, что наблюдались для водного раствора.

На рис. 2 показаны электронные микрофотографии наночастиц в образце 1 при рН 10.6 (рис. 2б) и в образце 2 при рН 11.2 (рис. 2в). Видно, что в первом образце вокруг Au-Нст образовались вполне однородные SiO₂-оболочки с толщиной 13–14 нм, а во втором – оболочек нет. В нем сформировались “облака” SiO₂, в которые захвачены наностержни. Таким образом, показано, что величина рН является ключевым параметром для нанесения SiO₂-оболочек, так как все остальные параметры синтеза в обоих образцах были

одинаковы. Следует отметить, что в образце 1 наблюдается небольшое количество SiO₂, не вошедшего в состав оболочек, что может свидетельствовать о некотором избытке добавленного раствора ТЭОС. Однако это обстоятельство не мешает Au-Нст с SiO₂-оболочками сохранять свою индивидуальность, будучи диспергированными в различных растворителях. Наиболее стабильные коллоиды этих наночастиц образуются в воде и этаноле.

Для перевода в другие растворители Au-Нст с SiO₂-оболочками отгонялись на центрифуге и после декантации высушивались при нормальных условиях. К сухим осадкам добавлялись разные растворители: хлороформ, тетрахлорэтилен или н-гексан. После 20–30 секундной ультразвуковой обработки получались коллоиды, сохраняющие свою стабильность в течение 8–10 ч. На рис. 3 показаны спектры поглощения дисперсий Au-Нст с SiO₂-оболочками в указанных выше растворителях. Вообще двуокись кремния химически очень инертна. Она совершенно не растворима ни в воде, ни в других испытанных растворителях. И тот факт, что полученные нами Au-Нст с SiO₂-оболочками образуют довольно устойчивые коллоиды, может объясняться тем, что сформировавшиеся оболочки имеют пористую структуру [20], и молекулы растворителя, проникая в поры, создают вокруг наночастиц соответствующую оболочку, способствующую стабилизации наночастиц в коллоиде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены плазмонные антенны на основе Au-Нст с аспектным соотношением 6.5, на которые были нанесены SiO₂-оболочки толщиной около 13.5 нм. Насколько нам известно, наращивание SiO₂-оболочек на Au-Нст, имеющих АС более 5 [21], проведено впервые. Установлено, что величина рН является ключевым параметром для нанесения однородных SiO₂-оболочек на наностержни. Показано, что полученные наночастицы сохраняют свою индивидуальность в различных растворителях, образуя довольно устойчивые коллоиды. Использование таких наночастиц может обеспечить необходимый пространственный резонанс между ПНЧ и фотоактивными частицами в организованных наноструктурах.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России (грант № 13.1902.21.0006) и по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Govorov A.O., Lee J., Kotov N.A.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 125308.
2. *Yifat Y., Ackerman M., Guyot-Sionnest P.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 041106.
3. *Shimizu K.T., Woo W.K., Fisher B.R., Eisler H.J., Bawendi M.G.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 117401.
4. *West R.G., Sadeghi S.M.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 20496.
5. *Wang C.H., Chen C.W., Chen Y.T., Wei C.M., Chen Y.F., Lai C.W., Ho M.L., Chou P.T., Hofmann M.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 071906.
6. *Komarala V.K., Rakovich Y.P., Bradley A.L., Byrne S.J., Gun'ko Y.K., Gaponik N., Eychmuller A.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 253118.
7. *Schneider G., Decher G., Nerambourg N., Praho R., Werts M.H.V., Blanchard-Desce M.* // Nanoletters. 2006. V. 6. P. 530.
8. *Jin L.-H., Li S.-M., Kwon B.-J., Choa Y.-H.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 124310.
9. *Chan Y.-H., Chen J., Wark S.E., Skiles S.L., Son D.H., Batteas J.D.* // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1735.
10. *Su X.R., Zhang W., Zhou L., Peng X.N., Wang Q.Q.* // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 6516.
11. *Jung D.-R., Kim J., Nam S., Nahm C., Choi H., Kim J.I., Lee J., Kim C., Park B.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 041906.
12. *Rodriguez-Fernandez J., Pastoriza-Santos I., Perez-Juste J., Garcia de Abajo F.J., Liz-Marzan L.M.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13361.
13. *Kulakovich O., Strelak N., Yaroshevich A., Maskevich S., Gaponenko S., Nabiev I., Woggon U., Artemyev M.* // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 1449.
14. *Abadeer N.S., Brennan M.R., Wilson W.L., Murphy C.J.* // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 8392.
15. *Nikoobakht B., El-Sayed M.A.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 1957.
16. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Юшков Е.С., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 339.
17. *Ozdil Z.C.C., Spalla O., Menguy N., Testard F.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 25320.
18. *Orendorff C.J., Murphy C.J.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 3990.
19. *Sreeprasad T.S., Samal A.K., Pradeep T.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 4589.
20. *Gorelikov I., Matsuura N.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 369.
21. *Sendroui I.E., Warner M.E., Corn R.M.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11282.