

МЕХАНІЗМИ ВПЛИВУ НА ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС В НАНОЧАСТИНКАХ Au

А. В. Заровська^{1, a}, А. В. Гільчук¹, Ю. Ю. Бачеріков², В. Р. Романюк²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
НН Фізико-технічний інститут

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Анотація

Плазмонний резонанс в металевих наночастинках залежить від багатьох факторів. Це можуть бути характеристики частинки – матеріал, розмір і форма. А також, це можуть бути характеристики навколишнього середовища. У даній роботі експериментально досліджено локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР) у сферичних наночастинках золота. Характеристики ЛППР контролюються шляхом зміни діелектричної проникності навколишнього середовища двома способами. Перший спосіб полягає у додаванні прозорого діелектричного матеріалу до зразка наночастинок. Основна ідея другого способу – збільшити поляризацію частинок за допомогою змінного у часі електричного поля. Цей метод можна використовувати для контролю характеристик поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у різних застосуваннях. За допомогою комп'ютерного моделювання досліджено вплив розміру та форми наночастинок на плазмонний резонанс.

Ключові слова: плазмонний резонанс, наночастинка, діелектрична проникність, поляризація

Вступ

Плазмонний резонанс – це коливання електронного газу в металевій частинці, яке виникає при падінні світла на частинку з частотою, що відповідає її плазмовій частоті. В моделі Друде-Лоренца плазмова частота є важливою характеристикою, яка визначається діелектричними властивостями частинки, її розміром і формою, а також діелектричними властивостями навколишнього середовища.

ЛППР виникає в металевих наночастинках з розмірами менше довжини хвилі падаючого світла і призводить до значного посилення ближнього поля. Зазвичай використовуються наночастинки благородних металів з розмірами від 1 до 100 нм, оскільки їх плазмова частота лежить у видимій частині світлового спектра.

Дослідження плазмонного резонансу охоплюють багато сфер застосування. Найбільш перспективним є використання плазмонних матеріалів у біосенсорах, фотоелектричних приладах та фотодетекторах. Наприклад, ППР-біосенсори для виявлення раку мають хороший потенціал як конкурентоспроможні за чутливістю та специфічністю у порівнянні з аналогами [1]. З іншого боку, плазмонний резонанс може запропонувати кілька методів підвищення ефективності сонячних елементів, сенсори барвником (СЕСБ). СЕСБ належать до пристроїв фотовольтаїки третього покоління, і їх основні характеристики – гнучкість та легкість. ЛППР може покращити уловлювання світла сонячними комітками та зменшити рекомбінацію без збільшення товщини. В кількох ро-

ботах повідомляється про підвищення ефективності СЕСБ з 8.78 до 44 відсотків за допомогою різних плазмонних наноструктур [2]. Найкращі результати показані у випадку поєднання наночастинок золота з навколишніми напівпровідниковими шарами.

1. Матеріали та методи дослідження

Дана робота складається з двох частин – експериментального дослідження наночастинок золота, напилених на лабораторне скло та комп'ютерного моделювання плазмонного резонансу в наночастинках різної форми та розміру.

1.1. Експериментальне дослідження

Для експериментального дослідження було обрано золоті наночастинки, оскільки плазмонний резонанс в золоті може легко бути викликаний електромагнітним випромінюванням видимої частини спектра, що полегшує дослідження в лабораторії. Зразки було отримано методом вакуумного резистентного напилення з використанням ВУП-5. Щоб переконатися, що отримані зразки містять окремі сферичні наночастинки, використовувався метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Результат мікроскопії показаний на рис. 1.

Всі зразки було нанесено на лабораторне скло без домішок. При цьому, зразки, пронумеровані з першого по четвертий, мають додатковий шар оксиду індію-олова (ІТО). ІТО – напівпровідник, який використовується для створення електродів, прозорих для видимого світла. Це дозволяє з'ясувати вплив ІТО на плазмонний резонанс.

^aanna.sarovska@gmail.com

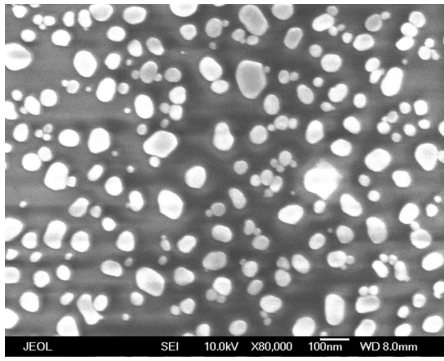


Рис. 1. Скануюча електронна мікроскопія наночастинок Au

Було досліджено спектри поглинання зразків з наночастинками золота на повітрі, за наявності діелектрика та змінного електричного поля. Було описано вплив діелектричної проникності середовища на ЛППР.

1.2. Комп'ютерне моделювання

Комп'ютерне моделювання виконано за допомогою програмного забезпечення *COMSOL Multiphysics*, модуля *Radio Frequency*. Було досліджено вплив форми та розміру частинок на плазмонний резонанс в наночастинках золота.

Для моделювання було обрано три основні геометричні конфігурації – наносфера, наностержень, спрямований вздовж поляризації електричної складової електромагнітного випромінювання, та наностережень, спрямований перпендикулярно до поляризації електричної складової (рис. 2).

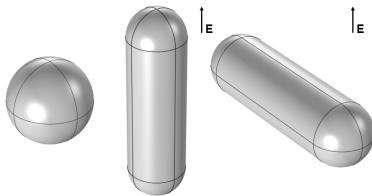


Рис. 2. Розглянуті геометричні конфігурації наночастинок: зліва – наносфера; по центру – наностержень, спрямований вздовж поляризації електричної складової електромагнітного випромінювання; наностережень, спрямований перпендикулярно до поляризації електричної складової електромагнітного випромінювання

Було змодельовано плазмонний резонанс для наносфер радіусів: 10 нм, 20 нм, 50 нм, 70 нм, 100 нм та 120 нм та для наностержнів з радіусом 20 нм та співвідношеннями сторін: 1.5, 2, 2.5, 3 та 3.5. При цьому довжина наностержнів обчислювалась за формулою:

$$l_{nr} = 2 \cdot r_0 \cdot a_r, \quad (1)$$

де r_0 – радіус, a_r – співвідношення сторін.

Було побудовано тетраедричну розрахункову сітку, для області наночастинок максимальний розмір елемента сітки складав $r_0/6$, для області навколо

наночастинок – $\lambda/8$, де λ – середня довжина хвилі джерела світла.

2. Результати та обговорення

Для початку було отримано спектри екстинкції зразків 1-4 з наночастинками на повітрі (рис. 3)

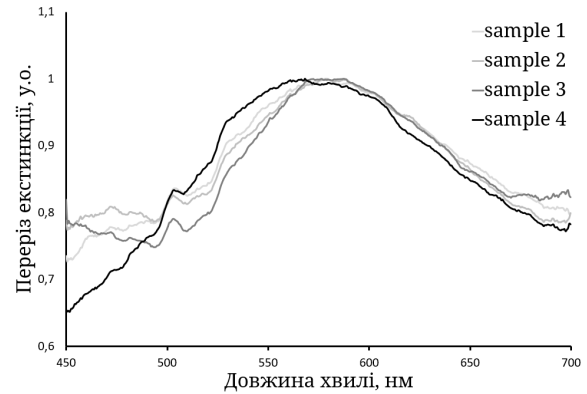


Рис. 3. Спектри екстинкції наночастинок зразків 1-4 на повітрі

Екстремуми графіків з'являються на довжинах хвиль приблизно ≈ 590 нм. Зразок 4 має найбільшу спектральну ширину – це означає, що він має найбільшу дисперсію розмірів наночастинок. Крім того, фіксуються невеликі піки на довжині хвилі ≈ 505 нм. Це говорить про те, що зразки містять дві виражені групи наночастинок, які відрізняються середнім розміром – більші частинки утворюють основний резонансний пік. Менші частинки відповідають меншому піку.

2.1. Вплив діелектричної проникності середовища на плазмонний резонанс

Для дослідження впливу діелектричної проникності середовища на частоту плазмонного резонансу була використана рицинова олія. Рицинова олія є рідким полярним діелектриком, її діелектрична проникність $\epsilon_{oil} = 4.6 - 4.8$ що більше, ніж, наприклад, у трансформаторної чи вазелінової олії. Це означає, що рицинова олія більше підходить для фіксації діелектричного впливу на плазмонний резонанс. Для цього було виготовлено конденсатор. Один електрод конденсатора містив зразок 4 з наночастинками золота, інший – скло з шаром ІТО. Простір між електродами було заповнено рициновою олією. Товщина конденсатора становила 30 мкм. На рис. 4 показані спектри екстинкції наночастинок золота з діелектриком і без нього.

Рицинова олія зміщує пік екстинкції в сторону червоної частини спектра. Без олії резонансна довжина хвилі становить ≈ 570 нм, з олією це ≈ 595 нм. Інтенсивність екстинкції зменшується після додавання діелектрика. Цей ефект може бути викликаний нагріванням лампи під час експерименту. Таким чином, зменшення екстинкції на графіку не показує реальної ситуації. Це і є основним недоліком використовуваного методу вимірювання – після нанесення

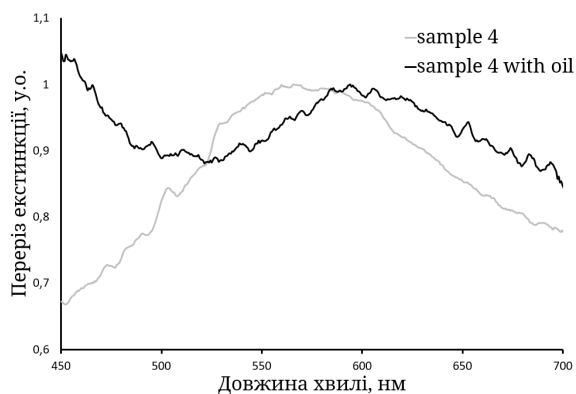


Рис. 4. Спектри екстинкції наночастинок з та без рицинової олії

рицинової олії на зразок з наночастинками її вже неможливо прибрати, не пошкодивши зразок. З іншого боку, підготовка зразка займає кілька годин, тому за цей час спектр лампи може змінитися. Однак це не впливає на екстремуми спектрів, що дозволяє фіксувати зсуви піків.

2.2. Контроль плазмонного резонансу за допомогою змінного електричного поля

Першим кроком була перевірка впливу змінного в часі електричного поля на плазмонний резонанс в наночастинках золота без діелектричного середовища. Результати показані на рис. 5.

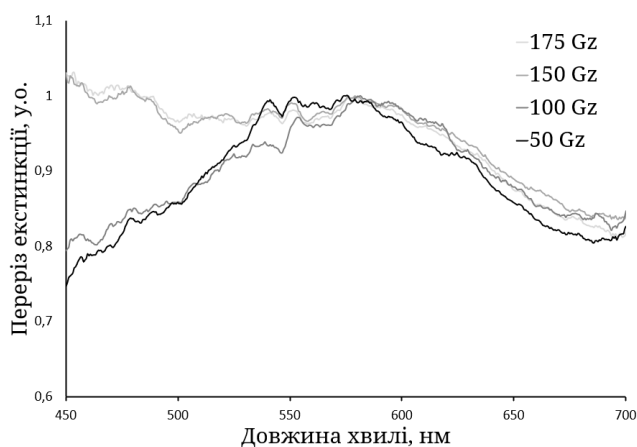


Рис. 5. Спектри екстинкції наночастинок в змінному електричному полі

Спостерігається червоне зміщення піка плазмонного резонансу. Це особливо помітно, якщо звернути увагу на менший пік, який змістився від довжини хвилі ≈ 505 нм до довжини ≈ 550 нм. Більший пік змістився з ≈ 570 нм до ≈ 580 нм. Якщо до системи подати негативний потенціал, резонанс зміщується в синю область спектра, і навпаки, якщо потенціал позитивний, відбувається червоне зміщення через поляризацію провідника. У цьому випадку поле змінюється в часі, але зсув все одно спостерігається. Це пояснюється тим, що щільність заряду на поверхні наночастинок зростає.

Другим кроком є поляризація діелектрика (рис. 6).

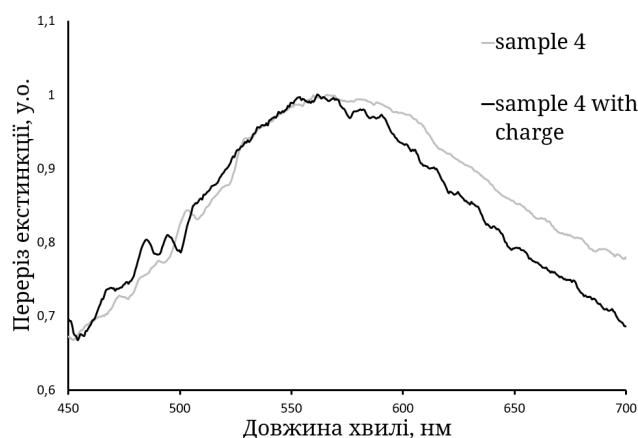


Рис. 6. Спектри екстинкції наночастинок в поляризованому діелектричному середовищі

Таким чином, була досягнута поляризація рицинової олії, що призводить до збільшення діелектричної проникності та зміщення піка ППР у синю частину спектра.

2.3. Вплив розміру наночастинок на плазмонний резонанс

В якості діелектричного середовища, яке оточує наночастинку, було вибрано гліцерин, оскільки його діелектрична проникність та інші характеристики близькі до характеристик рицинової олії. Оскільки абсолютне значення перерізу екстинкції зростало на кілька порядків зі збільшенням розміру наночастинок, для зручності графіки було нормалізовано. Результат зображений на рис. 7.

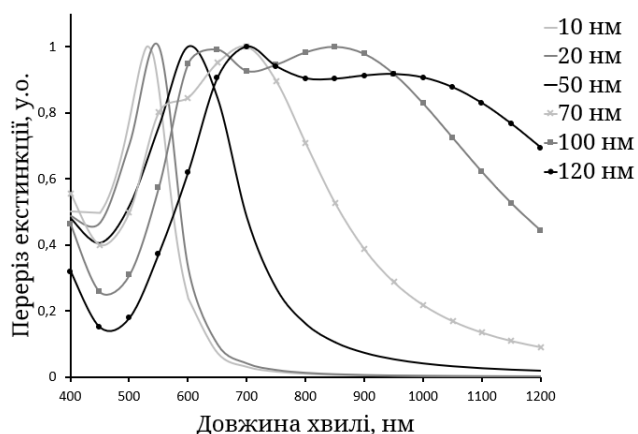


Рис. 7. Залежність нормальних спектрів екстинкції наночастинок Au сферичної форми від розміру

При збільшенні діаметра сферичних наночастинок пік екстинкції зміщується з червоної області спектра. При цьому для частинок з радіусами 70 нм, 100 нм та 120 нм спостерігається вплив вищих гармонік – графіки мають кілька піків.

2.4. Вплив форми наночастинок на плазмонний резонанс

Було розглянуто наностержні різної довжини, починаючи від сферичної наночастинок з радіусом

20 нм до стержня довжини 140 нм. На рис. 8 зображені спектри екстинкції для наностержнів, спрямованих вздовж поляризації електричної складової електромагнітного випромінювання, а на рис. 9 – спрямованих перпендикулярно до поляризації.

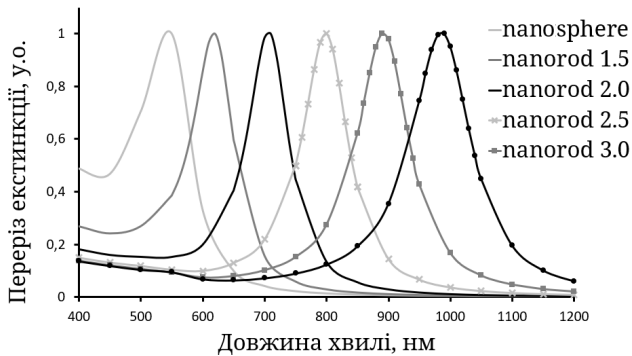


Рис. 8. Залежність нормальних спектрів екстинкції наностержнів Au, паралельних до електричного поля, від довжини

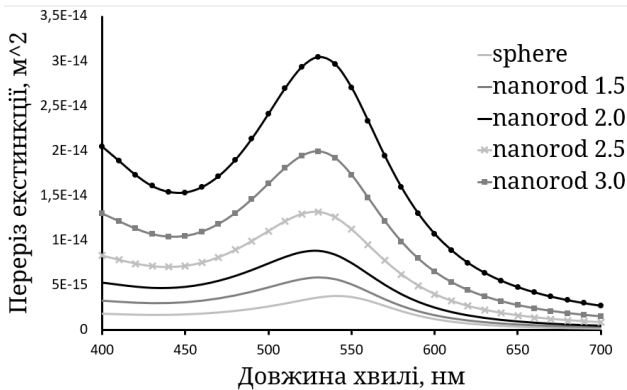


Рис. 9. Залежність спектрів екстинкції наностержнів Au, перпендикулярних до електричного поля, від довжини

Пік екстинкції наностержнів, паралельних до електричного поля, зміщується в червону область спектра при збільшенні довжини стержнів. Для наностержнів, перпендикулярних до електричного поля, такої залежності не спостерігається.

Ще одним результатом плазмонного резонансу є потужне посилення локального електромагнітного поля, індукованого локалізованими резонансами металевих наночастинок. Воно сприяє генерації фотозбуджених електронів і дірок у сонячних елементах, що призводить до підвищення їх ефективності [3], [4]. На рис. 10 (а, б) показано розподіл ближнього поля для наносфери радіусом 30 нм на повітрі та в діелектричному середовищі.

Висновки

У цій роботі досліджується вплив різних факторів на локалізований поверхневий плазмонний резонанс в наночастинках золота. Визначено, що збільшення діелектричної провідності середовища призводить до червоного зміщення спектра плазмонного резонансу.

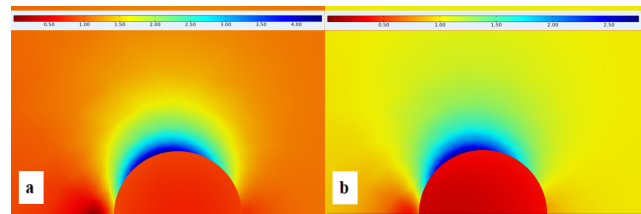


Рис. 10. Розподіл ближнього поля для наносфери Au: (а) в діелекту; б) без діелектрика.

Електричне поле, що змінюється в часі, викликає синє червоне зміщення через збільшення щільності заряду частинки. Зменшення діелектричної проникності діелектрика внаслідок його поляризації викликає синій зсув локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Збільшення розміру наночастинок спричиняє червоне зміщення спектра плазмонного резонансу, при цьому переріз екстинкції збільшується. Для наностержнів, паралельних до електричної складової електромагнітної хвилі збільшення їх довжини також призводить до червоного зміщення спектра разом зі збільшенням перерізу екстинкції. Для паралельних до електричної складової електромагнітної хвилі зміщення не спостерігається.

Ці ефекти можна використовувати для контролю характеристик локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Одні із можливих застосувань є біосенсори або фотоелектричні пристрої. У будь-якому випадку при використанні плазмонних систем слід враховувати досліджувані ефекти.

Перелік використаних джерел

1. Falkowski P., Lukaszewski Z., Gorodkiewicz E. Potential of surface plasmon resonance biosensors in cancer detection // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. — 2021. — Feb. — Vol. 194. — P. 113802. — Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113802>.
2. Perovskite solar cells: importance, challenges, and plasmonic enhancement / Ijaz M., Shoukat A., Ayub A., Tabassum H., Naseer H., Tanveer R., Islam A., and Iqbal T. // *International Journal of Green Energy*. — 2020. — Sep. — Vol. 17, no. 15. — P. 1022–1035. — Access mode: <https://doi.org/10.1080/15435075.2020.1818567>.
3. Olaimat Melad M., Yousefi Leila, Ramahi Omar M. Using plasmonics and nanoparticles to enhance the efficiency of solar cells: review of latest technologies // *Journal of the Optical Society of America B*. — 2021. — Feb. — Vol. 38, no. 2. — P. 638. — Access mode: <https://doi.org/10.1364/josab.411712>.
4. Plasmonic Nanoparticles and Island Films for Solar Energy Harvesting: A Comparative Study of Cu, Al, Ag and Au Performance / Fabijanac I., Janicki V., Ferré-Borrull J., Bubaš M., Blažek Bregovic V., Marsal L.F., and Sancho-Parramon J. // *Coatings*. — 2019. — June. — Vol. 9, no. 2. — P. 382. — Access mode: <http://www.mdpi.com/2079-6412/9/6/382>.