

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР АНОДНО-ОБРАБОТАННОЙ СЕРЕБРЯНОЙ ПЛЕНКИ

Е.И. Константинова¹⁾, В.А. Слежкин¹⁾, В.В. Брюханов²⁾, И.И. Лятун²⁾, П.Н. Медведская²⁾

¹⁾Калининградский государственный технический университет, Советский пр. 1,
236022 Калининград, Россия, konstantinovaeliz@gmail.com, vslezhkin@mail.ru

²⁾Балтийский федеральный университет им. И. Канта, ул. Невского 14а,
236041 Калининград, Россия, ilyatun@innopark.kantiana.ru,
pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru, bryukhanov@mail.ru

В работе исследовались наноструктуры анодно-обработанной серебряной пленки, модифицированные в результате адсорбции наночастицами серебра (НЧ Ag) радиусом 10 нм. Методами электронной микроскопии было установлено, что при низких концентрациях ($N=0.5 \cdot 10^{13}$ см⁻²) адсорбаты НЧ распределены по поверхности относительно равномерно, при высоких ($N=3.5 \cdot 10^{13}$ см⁻²) наблюдается агрегирование НЧ. В спектрах возбуждения образцов были обнаружены полосы колебаний, соответствующие как одиночным НЧ, так и агрегатам из двух и более частиц. Было установлено, что взаимодействие в агрегате имеет диполь-дипольный характер. Также при непрерывном лазерном возбуждении $\lambda=355$ нм была зарегистрирована сине-зеленая люминесценция окислов НЧ типа Ag/Ag₂O_xN, образованных на поверхности анодно-обработанной пленки под воздействием лазерного излучения высокой мощности.

Ключевые слова: фотолюминесценция; наночастицы серебра; поверхностные плазмоны; островковая серебряная пленка.

OPTICAL STUDY MODIFIED NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF ANODICALLY TREATED SILVER FILM

Elizaveta Konstantinova¹⁾, Vasily Slezhkin¹⁾, Valery Bryukhanov²⁾,
Polina Medvedskaya²⁾, Ivan Lyatun²⁾

¹⁾Kaliningrad State Technical University, 1 Sovietsky Ave., 236022 Kaliningrad,
Russia, konstantinovaeliz@gmail.com, vslezhkin@mail.ru

²⁾Immanuel Kant Baltic Federal University, 14 A Nevskogo Str., 236016 Kaliningrad, Russia,
ilyatun@innopark.kantiana.ru, pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru, bryukhanov@mail.ru

In this work, we investigated nanostructures on the surface of an anodically treated silver film. The average size of nanostructures was 250-300 nm. Nanostructures on the surface of an anodically treated silver film were modified with silver nanoparticles (NPs) with an average radius of 10 nm by their adsorption from a hydrosol. The modified nanostructures were studied by electron and scanning probe microscopy. It was found that NPs are uniformly distributed over the surface of nanostructures, and with an increase in their concentration, NP aggregation is observed. In the excitation spectra of the samples, the vibration band $\Delta\lambda = 330-350$ nm, as well as vibrations at the wavelengths of 380, 410, and 435 nm, were found. This indicates the dipole-dipole interactions between NPs and the dipole-quadrupole interaction of NPs with the nanostructure. Upon continuous laser excitation of Ag/Ag₂O_xN NPs by radiation with a wavelength of $\lambda = 355$ nm, blue-green luminescence with an average duration of 0.3 ms was recorded. We assume that Ag/Ag₂O_xN NPs were formed on the surface of the anodically treated film as a result of exposure to high-power laser radiation.

Keywords: photoluminescence; silver nanoparticles; surface plasmons; anodically treated silver film.

Введение

Металлические наночастицы различной геометрии и формы, в том числе массивы упорядоченных и самоупорядоченных наночастиц, благодаря эффекту по-

верхностного плазмонного резонанса, как усилители оптического сигнала анализируемых веществ малых концентраций широко используются в медицине, биотехнологии, экологии. В последнее время

интерес исследователей сконцентрирован на различных макро-, наноструктурированных поверхностях, а также гибридных и композитных материалах на основе металлических наночастиц. Цель таких исследований состоит в увеличении коэффициента усиления комбинационного рассеяния. Коэффициент усиления микро- и нано- металлических поверхностей составляет 10^5 - 10^6 , а на наноструктурированных и самоорганизованных металлических пленках - 10^6 - 10^8 [1].

Однако исследований, направленных на изучение дипольных и диполь-квадрупольных механизмов взаимодействия в плазмонных структурах НЧ и эффективности передачи электромагнитной энергии, а также генерации люминесценции и рассеяния света в серебряных и золотых нанопроволоках [2, 3], крайне мало.

В работе оптическими методами проводилось изучение диполь-дипольных и диполь-квадрупольных взаимодействий в модифицированных наноструктурах серебряной анодно-обработанной пленки.

Материалы и методы исследования

Серебряные островковые пленки получали методом электроосаждения из синеродистороданистого электролита на медные пластины. Далее поверхность образцов структурировали путем анодного растворения при плотности тока 5 mA/cm^2 поверхностного слоя толщиной 0.5 мкм , которое привело к формированию наноструктур (анодно-обработанная пленка). Модифицированные наноструктуры были созданы в результате диффузионной самосборки НЧ Ag при послойном нанесении на структурированную поверхность. НЧ синтезировали по методике [4] и исследовали на фотокорреляционной установке FotoCor-Complex. Средний радиус НЧ Ag при погрешности измерений $\sim 7\%$ составил $R=10 \text{ нм}$. Концентрация НЧ Ag на поверхности с одним слоем составила $N=0.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Морфологию образцов характеризовали на двулучевой системе (FIB-SEM) Zeiss CrossBeam 540 в режиме

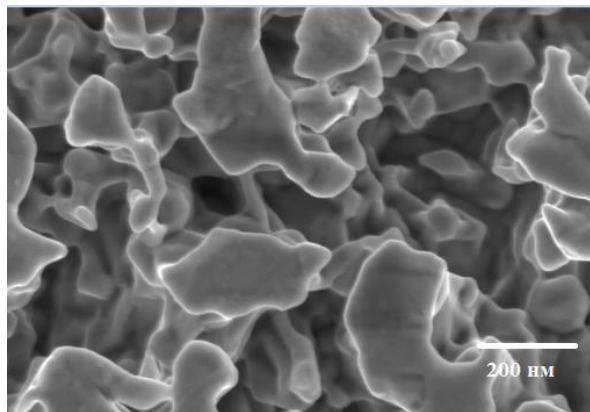
вторичных электронов при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе электронного зонда 176 пА . Спектры диффузионного отражения были измерены на двухлучевом спектрофотометре Shyimadzu-UV-2600 (Япония) в диапазоне 300 - 700 нм и пересчитаны в функцию Кубелки-Мунка ΔF . Спектры возбуждения и фотолюминесценции регистрировали на оптической системе Fluorolog производства Horiba (Франция) с использованием стационарной ксеноновой лампы и импульсного лазера NanoLed ($\lambda = 405 \text{ нм}$ с частотой повторений 1 MHz и длительностью импульса $\tau=200 \text{ пс}$). Длительность фотолюминесценции измеряли на лазерной установке с генератором излучения LQ929 оптического преобразователя LG103T ($\lambda=355 \text{ нм}$, $\lambda=532 \text{ нм}$) и параметрическим блоком LG603 на длине волны $\lambda=420 \text{ нм}$ ($t_{\text{ген}} \sim 10 \text{ нс}$). Все измерения проводились при комнатной температуре над двумя сериями образцов, при этом регистрация оптического сигнала проводилась в пяти различных точках поверхности.

Результаты и их обсуждение

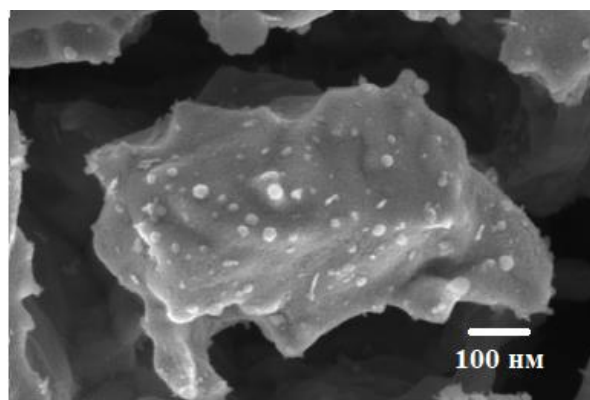
Морфология модифицированных самоупорядоченных серебряных наноструктур изучалась методами электронной микроскопии (рис. 1). Из снимков видно, что поверхность анодированной пленки имеет нерегулярную фрактальную структуру, которую формируют частицы продолговатой формы со средним размером 250 - 350 нм (рис. 1а). В результате адсорбции НЧ Ag на поверхности НЧ распределяются относительно равномерно, в то же время наблюдается димеризация НЧ, а при увеличении концентрации агрегация большего числа НЧ (рис. 1б).

Изменение поверхности анодно-обработанной пленки адсорбатами НЧ должна проявляться в эволюции спектров отражения и возбуждения. На рис. 2 представлены спектры диффузионного отражения, вычисленные по теории Кубелки-Мунка. Спектры образца с модифицированной поверхностью (кривая 1) имеет

большую интенсивность и значительно уширен, чем аналогичный спектр анодно-обработанной пленки (кривая 2). При этом максимум спектра модифицированной пленки сдвинут относительно максимума неизменной пленки в длинноволновую область.



а(а)



б(б)

Рис. 1. Сканы поверхности: анодно-обработанной серебряной пленки (а), дополнительно модифицированной НЧ Ag ($N=1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) из боргидридного гидрозоля (б)

Fig. 1. The surface scans: anodically treated silver film (а), additionally modified with Ag NPs ($N = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) from borohydride hydrosol (б)

На рис. 2 также представлен спектр отражения самоупорядоченных НЧ Ag на поверхности пористого стекла (кривая 3). Сравнивая спектры модифицированной пленки со спектром НЧ на пористом стекле (кривые 1, 3), можно утверждать, что в результате самосборки НЧ на твердой поверхности получаются наноструктуры различного размерного состава.

На вставке к рис. 2 приведен график зависимости функции Кубелки-Мунка от

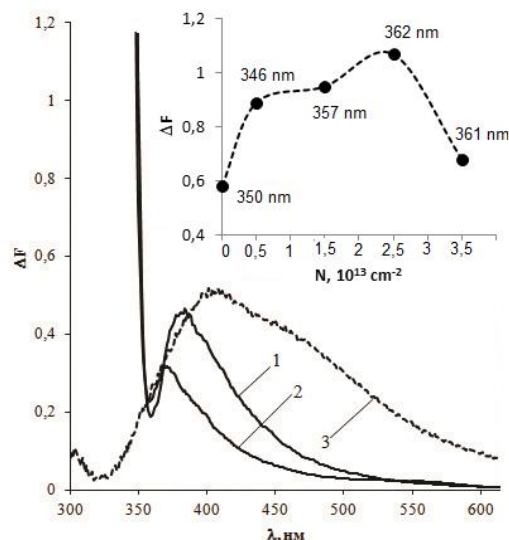


Рис. 2. Спектры диффузного отражения по Кубелки-Мунку наночастиц серебра в различных средах: 1 - самоупорядоченные НЧ Ag на наноструктурах анодно-обработанной пленки серебра; 2 - боргидридном гидрозоле; 3 – самоупорядоченные НЧ Ag на пористом стекле. На вставке приведен график зависимости (функция Кубелки-Мунка) от концентрации НЧ Ag на поверхности наноструктур анодно-обработанной пленки

Fig. 2. Kubelka-Munk diffuse reflectance spectra of silver nanoparticles in various media: 1 - self-ordered Ag NPs on nanostructures of an anodically treated silver film; 2 - borohydride hydrosol; 3 - self-ordered Ag NPs on porous glass. The inset shows a graph of the dependence (Kubelka-Munk function) on the concentration of Ag NPs on the surface of the nanostructures of the anodically treated film

концентрации адсорбатов на поверхности наноструктур. Из графика видно, что с ростом концентрации вместе с длинноволновым сдвигом максимума спектра наблюдается увеличение величины поглощения. Однако при концентрации $N=3.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ значение функции Кубелки-Мунка падает. Предполагаем, что увеличение концентрации НЧ приводит к перераспределению энергии сгенерированной плазмонной волны в наноструктуре, что ведет к затуханию плазмонных колебаний.

В спектре возбуждения образцов модифицированной пленки (рис. 3) регистрируется полоса $\Delta\lambda=330-370 \text{ нм}$ и несколько широких и малоинтенсивных полос на длинах волн: $\lambda=380$, $\Delta\lambda=440-475$,

$\lambda=490$ и $\lambda=580$ нм. Полоса $\Delta\lambda=330-370$ нм имеет два максимума на $\lambda=333$ нм и $\lambda=355$ нм, что характерно для димеров НЧ Ag[5].

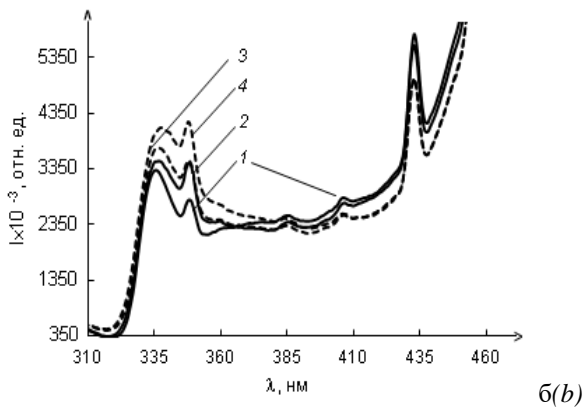
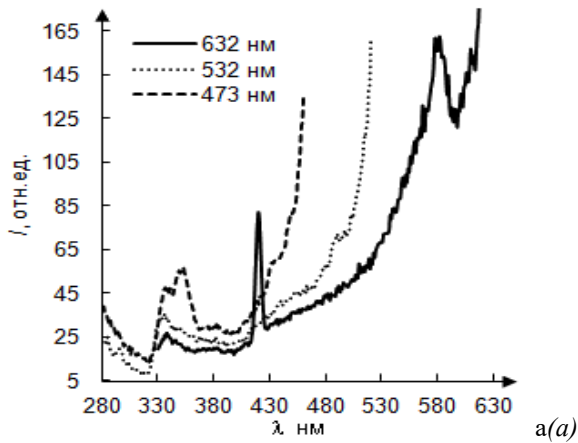


Рис. 3. Спектры многорезонансного возбуждения (а) лазерным излучением с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 473$ нм модифицированных наноструктур анодно-обработанной пленки с различной концентрацией НЧ (см^{-2}): 1- $0.5 \cdot 10^{13}$; 2 - $1.5 \cdot 10^{13}$; 3 - $2.5 \cdot 10^{13}$; 4 - $3.5 \cdot 10^{13}$. Спектры возбуждения (б) образца (2) лазерным излучением с длинами волн $\lambda = 473$ нм, $\lambda = 532$ нм и $\lambda = 632$ нм
 Fig. 3. Multiresonant excitation spectra (a) by laser radiation with a wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 473$ nm of modified nanostructures of an anodically treated film with different NP concentration (см^{-2}): 1- $0.5 \cdot 10^{13}$; 2 - $1.5 \cdot 10^{13}$; 3 - $2.5 \cdot 10^{13}$; 4 - $3.5 \cdot 10^{13}$. Excitation spectra (b) of sample (2) by laser radiation with wavelengths $\lambda = 473$ nm, $\lambda = 532$ nm and $\lambda = 632$ nm

Колебания на длинах волн $\lambda=405$ нм, $\lambda=430$ нм и $\lambda=490$ нм обусловлены диполь-дипольным взаимодействием НЧ в агрегатах и диполь-квадрольным с поверхностью наноструктур анодно-обработанной пленки [6].

Малоинтенсивность колебаний в области $\Delta\lambda=360-420$ нм, по-видимому, связана с тем, что внутри модифицированной наноструктуры происходит суммирование

различных типов плазмонных колебаний, что приводит к суммированию различных типов плазмонных мод, поэтому вклад НЧ в энергию Ван-дер-Ваальса может взаимно уничтожаться.

На рис. 3б представлены спектры возбуждения наноструктур анодно-обработанной пленки с различной концентрацией адсорбатов на поверхности. Из рисунка видно, что интенсивности полос с максимума на $\lambda=355$ нм и $\lambda=435$ нм от концентрации НЧ перераспределяется: интенсивность полосы на $\lambda=355$ нм уменьшается, а полосы на $\lambda=435$ нм – растет. Данные спектральные изменения могут указывать на уменьшение диполь-квадрольного взаимодействия НЧ с наноструктурой анодно-обработанной пленки и усиление взаимодействий в агрегате НЧ.

На рис. 4 представлен спектр фотолюминесценции наноструктур, модифицированной самоупорядоченными НЧ Ag.

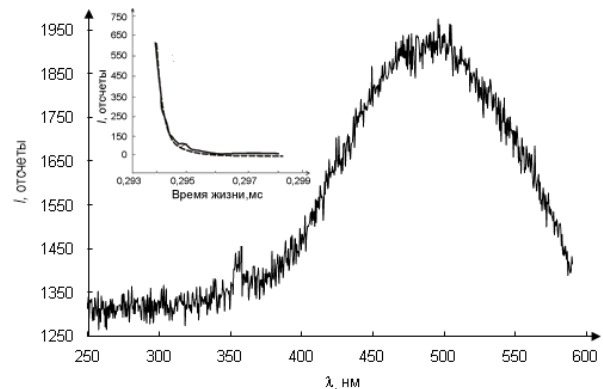


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции модифицированных наноструктур анодно-обработанной серебряной пленки при непрерывном лазерном возбуждении излучением с длиной волны $\lambda \approx 355$ нм. На вставке приведена кривая затухания люминесценции (сплошная линия) и ее двухэкспоненциальная аппроксимация (пунктирная линия). Регистрация длительности фотолюминесценции проводилась на длине волны $\lambda_{\text{рег}} \approx 450$ нм.
 Fig. 4. The photoluminescence spectrum of the modified nanostructures of the anodically treated silver film under continuous laser excitation by radiation with a wavelength of $\lambda \approx 355$ nm. The inset shows the luminescence decay curve (solid line) and its two-exponential approximation (dashed line). The photoluminescence duration was recorded at the wavelength of $\lambda_{\text{рег}} \approx 450$ nm.

Как видно из рисунка, спектр фотолюминесценции уширен и имеет один максимум в области $\lambda \approx 475$ нм.

Для исследования фотолюминесценции анодно-обработанных пленок были измерены кинетические кривые затухания (рис. 4, вставка). Длительность фотолюминесценции рассчитывали путем вычитания импульса источника из интегрального контура кривой затухания с последующим моделированием по двухэкспоненциальному закону в программе OriginPro. Таким образом, было установлено, что времена жизни фотолюминесценции лежат в миллисекундном диапазоне ($\tau=0.352$ мс) и растут с ростом концентрации адсорбатов НЧ Ag на поверхности.

Данные длительности люминесценции характерны для оксидов наночастиц. В связи с этим был проведен эксперимент по выявлению механизма наблюдаемой фотолюминесценции. Методом снятия тонкой оксидной пленки путем перевода ионов серебра в водный раствор в виде аммиачного комплекса $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ люминесценция была полностью погашена. Таким образом, было установлено, что природа наблюдаемой люминесценции обусловлена протеканием фотохимических процессов с участием НЧ Ag боргидридного золя, окисленных после адсорбции до оксидов типа $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}_x\text{N}$. Полагаем, что окислы на поверхности пленки

образовались в результате воздействия мощного лазерного излучения.

Заключение

Таким образом, в результате самосборки НЧ Ag из гидрозоля со средними радиусами $R=10$ нм на наноструктуры анодно-обработанной пленки серебра образуются агрегаты НЧ различного состава, взаимодействие в которых имеет диполь-дипольный и диполь-квадрупольный характер. Также в работе была зарегистрирована фотолюминесценция миллисекундной длительности оксидов НЧ Ag типа $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}_x\text{N}$.

Библиографические ссылки/ References

1. Yoon H. et al. Universal substrates based on Ag colloidal particles for routine surface-enhanced Raman scattering spectral measurements *RSC Advances* 2017; 7(46): 28573-28579.
2. Wang H. and al. Plasmon-driven surface catalysis in hybridized plasmonic gap modes *Sci.Rep.* 2014; 4: 7087.
3. Lin K.-Q. and et al. Intraband Hot-Electron Photoluminescence from Single Silver Nanorods *ACS Photonics* 2016; 3(7): 1248-1255.
4. Schmid G. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols' *Chem. Rev.* 1992; 92: 1709-1727.
5. Kelly K. L. and al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment *J.Phys.Chem. B* 2003; 107: 668-677.
6. Theiss J. and al. Plasmonic mode mixing in nanoparticle dimers with nm-separation via substrate-mediated coupling *Nano Res.* 2014; 7:1344-1354.