ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 374-378

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 374-378

УДК 535.37: 539.216.2

ISSN 1729-4428

А.Д. Замковец, П.П. Першукевіч

Спектрально - люмінесцентні властивості плазмонних нанокомпозитів при малоінтенсивному ламповому збудженні

Інститут фізики НАН Білорусі, м. Мінськ, Білорусь
e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Вівчені спектрально-люмінесцентні властивості структурно-організованих нанокомпозитів Ag-KCl і Ag-ZnS, а також наноструктур Ag і тонких плівок ZnS, що гранічать з повітрям. Зареєстрована люмінесценція щільноупакованих моношарів наночасток Ag в спектральній області 550 - 750 нм при малоінтенсивному (щільність потужності ~ 10 мВт/см^2) ламповому збудженні на довжині хвилі 450 нм.

Ключові слова: люмінесценція, металовмісні нанокомпозити, поверхневий плазмонный резонанс

Стаття поступила до редакції 22.05.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Останніми роками інтенсивно вивчаються різного виду металовмісні нанокомпозити, до складу яких входять наночастки благородних металів. Наявність смуг плазмонного поглинання у видимому діапазоні в таких структурах, а також здатність металевих наночасток істотно посилковати локальні поля поблизу їх поверхні дозволяє розраховувати на різноманітні практичні застосування металовмісних нанокомпозитів, у тому числі і в молекулярній электроніці, що інтенсивно розвивається в останнє десятиліття, де важливо забезпечити можливість управління робочими характеристиками створюваних приладів малоінтенсивними сигналами.

Оптичні і оптоэлектронні властивості плазмонных систем істотно залежать від їх структурної організації. Видаються перспективними композити, в яких металеві наночастки розташовані в матриці у вигляді щільноупакованих моношарів. Впорядковане розташування металевих наночасток в композиті може призводити до прояву нових оптичних властивостей внаслідок посилення фазових кореляцій у напрямі поширення випромінювання, що падає.

У справжній роботі досліджуються спектрально-люмінесцентні властивості плазмонных нанокомпозитів при збудженні їх ламповим випромінюванням малої інтенсивності.

I. Методика експерименту

Експериментальні зразки виготовлялися термічним випаром у вакуумі на установці ВУ-1А при тиску залишкових газів (2 - 5)x10^{-5} Торр. Контроль товщини шарів здійснювався кварцевим датчиком. Спектри пропускания нанокомпозитів записувалися на спектрофотометрі «Cary 500». Виміри спектрів люмінесценції і спектрів збудження люмінесценції проводилися на автоматизованому спектрофлуориметрі СДЛ-2, що складається зі светосильного монохроматора збудження МДР-12 і монохроматора реєстрації МДР-23. Реєстрація світлового сигналу після проходження монохроматора здійснювалася за допомогою охолоджуваного фотопомножувача ФЭУ-100 (діапазон 230 - 800 нм) в режимі рахунку фотонів. Зразки розташовувалися під кутом 30° до випромінювання, що падало. Збудження робилося малоінтенсивним ламповим випромінюванням (щільність потужності складала близько 10 мВт/см^2). Спектри люмінесценції вимірювалися у видимому діапазоні при збуде;нні на різних довжинах хвиль. Можливість порівняння інтенсивностей світіння від різних зразків забезпечувалася їх жорсткою фіксацією і незмінними умовами реєстрації. Нами досліджувалися спектрально-люмінесцентні властивості структурно-організованих нанокомпозитів Ag-KCl і Ag-ZnS, а також наноструктур Ag і тонких плівок ZnS, що граничать з повітрям.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Нанокомпозити Ag-KCl. Нанокомпозити Ag-KCl були щільноупакованим моношаром Ag, розташованим в тонкоплівковій матриці KCl на кварцевій підкладці. Товщина шарів матриці

складала 40 нм. Середній розмір часток Ag в моношарі дорівнював 3 – 5 нм, щільність їх упаковки відповідала параметру перекриття ~ 0,4, поверхнева щільність металу складала $1{,}89 \times 10^{-6}$ г/см^2.

На рис. 1,а представлені спектри люмінесценції такого нанокомпозиту для різних довжин хвиль збудження. Рисунок демонструє наявність для нанокомпозитів Ag-KCl у видимому діапазоні двох смуг люмінесценції - на довжинах хвиль ~ 420 – 450 нм і ~ 550 – 750 нм. Дані смуги істотно розрізняються по інтенсивності і напівширині.

Смуга люмінесценції в області ~ 550 – 750 нм виявляється при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 450 нм і, як буде показано далі, обумовлена випромінюванням наночасток срібла. На рис. 1,б приведено зіставлення даної смуги люмінесценції (крива 2) із смугою поверхневого плазмонного резонансу поглинання (ППРП) нанокомпозиту Ag-KCl (крива 1). Збуджуюче випромінювання $\lambda_{збудж}$ = 450 нм доводиться на область, близьку до максимуму смуги ППРП нанокомпозиту. Смуга люмінесценції має напівширину порядка 200 нм, що істотно перевищує напівширину смуги плазмонного поглинання (менше 100 нм). Максимум смуги люмінесценції зрушений відносно максимуму смуги ППРП в довгохвильову область на ~ 250 нм.

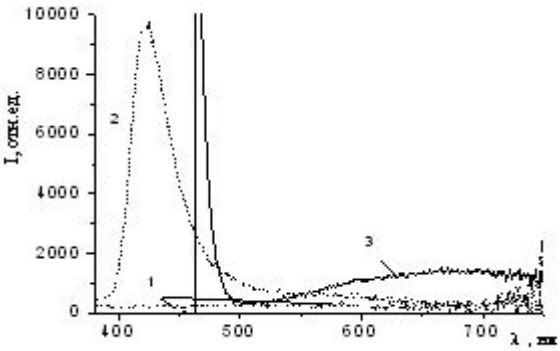

Рис. 1,а. Спектри люмінесценції монослоя Ag, розташованого в тонкоплівкової матриці KCl на кварцовою підкладці, при збудженні на різних довжинах хвиль: 1 - $\lambda_{збудж}$ = 290 нм, 2 - $\lambda_{збудж}$ = 337 нм, 3 - $\lambda_{збудж}$ = 450 нм.

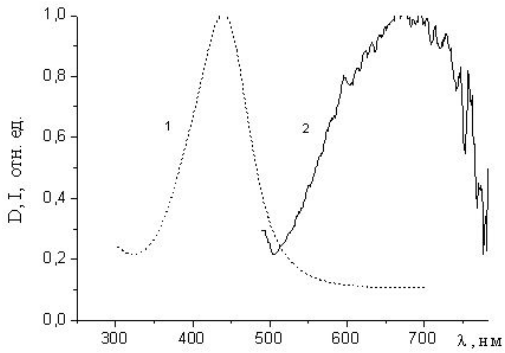

Рис. 1,б. Спектри ослаблення (1) і люмінесценції (2) монослоя Ag, розташованого в матриці KCl на кварцовою підкладці при збудженні на довжині хвилі 450 нм.

Інтенсивніша смуга люмінесценції спостерігається в синьою області спектру при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 337 нм. Її напівширина складає близько 50 нм. Можна виділити декілька вірогідних причин появи цієї смуги. Відомо, що в спектральної області ~ 470 – 530 нм люмінесцируют монокристали AgCl [1]. У нашому випадку на кордонах розділу шарів Ag і KCl можуть утворюватися нанокристали AgCl, які будуть люмінесцировать в більш короткохвильовою в порівнянні з монокристалами AgCl області унаслідок квантових ефектів [2]. Ця смуга може бути також пов'язана зі свіченням комплексів, посиленим неоднорідним локальним полем поблизу поверхні металевих наночасток. Такі комплекси можуть виникати при формуванні нанокристалів Ag1 або утворенні дефектів структури в матриці KCl.

Наноструктури Ag. Важливу роль в розглянутих вище нанокомпозитах Ag - KCl виконують щільноупаковані моношари наночасток срібла. Смуги ППРП в металевих наночастках дуже чутливі до форми, розміру наночасток, їх внутрішньої структури [3]. На рис. 2 приведені спектри поглинання (1) і люмінесценції (2) щільноупакованого моношару наночасток Ag1 з поверхневою щільністю металу $1{,}89 \times 10^{-6}$ г/см^2 (розміри наночасток складають порядка 3-5 нм, параметр перекриття η ~ 0,4) при збудженні на довжині хвилі 450 нм. Смуга люмінесценції моношару Ag1 розташована в червоній частині видимого спектрального діапазону, в більш довгохвильової області відносно смуги плазмонного поглинання. Напівширина смуги складає ~ 150 нм, а її максимум доводиться на 680 – 730 нм.

На рис. 3 представлені спектри люмінесценції для щільніших моношарів наночасток срібла. Смуги люмінесценції щільноупакованих шарів Ag2 і Ag3 також розташовані в червоній частині видимого спектрального діапазону, проте їх максимуми

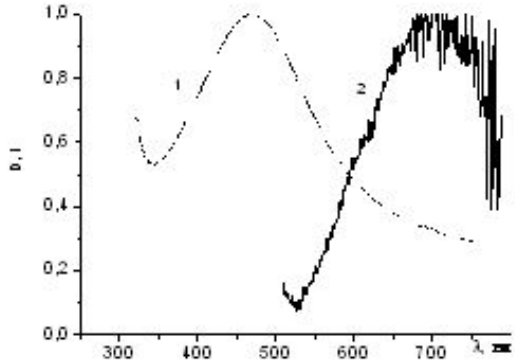

Рис. 2. Спектри ослаблення (1) і люмінесценції (2) монослоя Ag із середнім розміром частинок 3 – 5 нм, розташованого на кварцовою підкладці, при збудженні на довжині хвилі 450 нм.

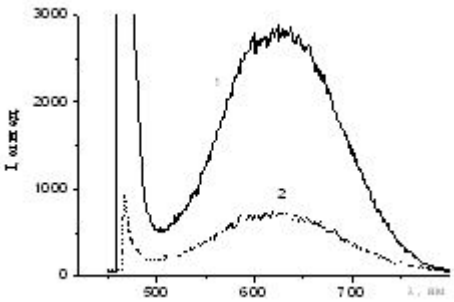

Рис. 3. Спектри люмінесценції монослоя наночастинок Ag з різною поверхневою щільністю металу на кварцових підкладках при збудженні на довжині хвилі 450 нм: Ag 2 – 5,5· 10^{-6} г/см^2 (а); Ag 3 – 7,66 · 10^{-6} г/см^2 (б).

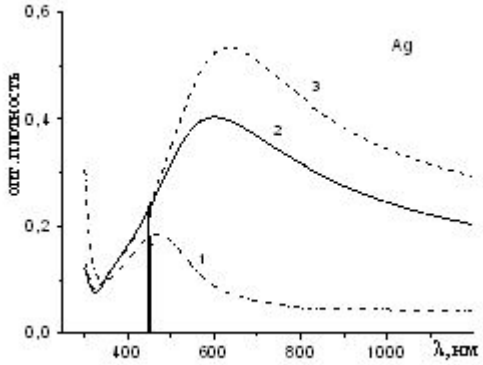

Рис. 4. Спектри оптичної щільності моношарів наночасток срібла з різною поверхневою щільністю металу на підкладках зі скла (1) і кварцу (2, 3): 1, 2, 3 – (1,89; 5,5; 7,66) · 10^{-6} г/см^2, відповідно.

зрушені в більш короткохвильову область 600-650 нм відносно максимуму смуги люмінесценції моношару Ag1.

На рис. 4 приведені спектри оптичної щільності досліджених наноструктур Ag1-Ag3. Звертає на себе увагу та обставина, що смуги плазмонного поглинання щільноупакованих шарів Ag2 і Ag3 значно зміщені в довгохвильову область спектру відносно смуги Ag1. Збільшення поверхневої щільності срібла від 1,89x10^{-6} г/см^2 до 7,66x10^{-6} г/см^2 приводить до посилення інтенсивності смуги ППРП і до довгохвильового зрушення максимуму смуги λ_{max} більш, ніж на 150 нм. Це зрушення пов'язане з посиленням електродинамічних взаємодій між металевими наночастками [3, 4] унаслідок збільшення параметра перекриття при зростанні поверхневої щільності металу в даних системах. Слід зазначити, що майже трикратне підвищення поверхневої щільності маси металу в зразку 2 і більш, ніж чотирикратне – в 3 в порівнянні із зразком 1, представленими на рис. 4, дають підстави передбачати, що поряд із збільшенням концентрації наночасток, для зразків срібла 2 і 3 матиме місце і збільшення розмірів наночасток, і їх агрегація. Про це можна побічно судити по дуже повільному зменшенню для зразків 2 і 3 на рис. 4 оптична щільність в довгохвильовому діапазоні λ > 700 нм.

В результаті значного довгохвильового зрушення смуги ППРП для систем Ag2 і Ag3 спектральне положення смуги люмінесценції для цих зразків збігається з областю поверхневого плазмонного поглинання. Попадання смуг люмінесценції наноструктур Ag2 і Ag3 в спектральну область їх плазмонного поглинання, на нашу думку, і є основною причиною відмінності спектрального положення максимумів люмінесценції наноструктур Ag2 і Ag3 з максимумом смуги люмінесценції наноструктури Ag1. У наноструктурах Ag2 і Ag3 в області спектру 600 – 800 нм в значній мірі здійснюється ослабіння (гасіння) люмінесценції поверхневим плазмонним поглинанням. Порівнюючи інтенсивності смуг люмінесценції наноструктур Ag, можна відзначити, що для моношарів Ag1 і Ag2 вони порівнянні по величині, а для моношару Ag3 інтенсивність люмінесценції нижча ~ у 4 рази.

Для моношару Ag з поверхневою щільністю металу 1,89x 10^{-6} г/см^2, як і для композиту Ag - KCl на основі даного моношару Ag, спостерігається ширша смуга люмінесценції, максимум якою розташований в більш довгохвильової області (на ~ 50 нм). У літературі є зведення про люмінесцентні властивості плазмонних наносистем. Зокрема, в роботі [5] для наночасток срібла встановлена наявність смуги люмінесценції в спектральному діапазоні ~ 550 – 650 нм з максимумом смуги на ~ 600 нм. Дана смуга виявляється при опроміненні наночасток досить потужним (30 – 200 Вт/см^2) лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 442 нм. Порівнюючи характеристики смуг люмінесценції для зразків з наночастками Ag, представлених в роботі [5] з отриманими нами результатами, слід зазначити як що є деяка схожість (спектральна область прояву люмінесценції), так і відмінності (напівширина смуги і положення максимуму). Основна відмінність полягає в тому, що в нашому випадку люмінесценція наночасток срібла зареєстрована при збудженні малоінтенсивним випромінюванням (щільність потужності більш, ніж на 3 порядки менше використаною авторами [5]). Настільки низький поріг збудження люмінесценції може бути частково пов'язаний з особливостями топології зразків - наявністю в плоскості щільноупакованого моношару “загострених” виступів між окремими близько розташованими частинами агрегатів наночасток і освітою внаслідок цього областей підвищеної концентрації електромагнітного поля між даними виступами.

Нанокомпозити Ag - ZnS. Нанокомпозити Ag-ZnS були щільноупакованим моношаром Ag, розташованим в тонкоплівковій матриці ZnS на підкладці із скла або кварцу. Спектри люмінесценції даних наноструктур також істотно залежать від довжини хвилі збудження, проте картина люмінесценції для них є складнішою в порівнянні з наноструктурами Ag - KCl. Це може бути пов'язано з тим, що в даному випадку поряд з можливими

вкладами в люмінесценцію комплексів (наприклад, Ag_2S) і наночасток Ag, випромінювальними властивостями володіє і сама матриця ZnS. При збудженні плівки ZnS випромінюванням λ = 260 нм смуга люмінесценції спостерігається в спектральної області 380 – 440 нм, при збудженні на довжині хвилі λ = 450 нм досить широка смуга люмінесценції формується на довжинах хвиль 670 – 800 нм.

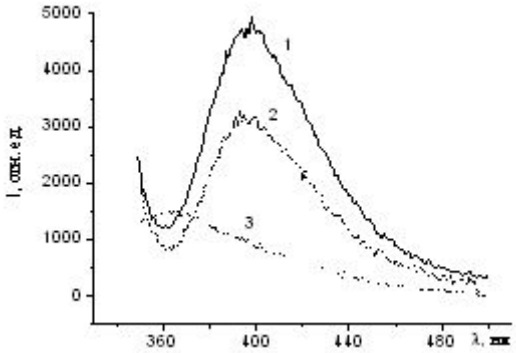

Рис. 5,а. Спектри люмінесценції плівки ZnS (1), монослоя Ag, розташованого в матриці ZnS (2) і нанокомпозиту ZnS-Ag, що складається з 3 моношарів Ag, розділених прошарками ZnS, на кварцових підкладках, при $\lambda_{збудж}$ = 260 нм.

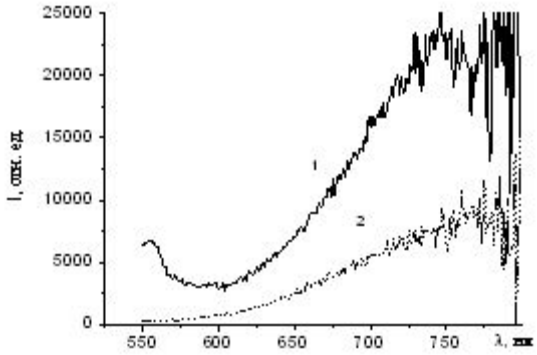

Рис. 5,б. Спектри люмінесценції плівки ZnS (1) і нанокомпозиту ZnS-Ag, що складається з 3 моношарів Ag, розділених прошарками ZnS, на кварцових підкладках, при $\lambda_{збудж}$ = 450 нм.

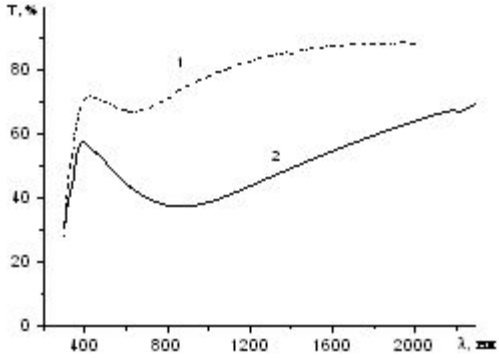

Рис. 5,в. Спектри пропускання монослоя Ag з η ~ 0,6, розташованого в матриці ZnS (1), а також системи ZnS-Ag (2), що складається з 3 моношарів Ag, розділених плівками ZnS, розташованих на кварцових підкладках.

Розміщення в матриці ZnS щільноупакованих моношарів наночасток Ag приводить до зміни картини люмінесценції. На рис. 5,а приведені спектри люмінесценції плівки ZnS (1), моношару Ag, перекриття, що характеризується параметром η ~ 0,6, розташованого в тонкоплівковій матриці ZnS (2) і нанокомпозиту ZnS-Ag (3), що складається з 3 моношарів Ag з η ~ 0,6, розділених прошарками ZnS, при збудженні на довжині хвилі 260 нм. З рис. 5,а видно, що додавання наночасток Ag в матрицю ZnS приводить до ослабіння люмінесценції в синьою області спектру. Збільшення кількості моношарів металевих наночасток підсилює процес гасіння люмінесценції ZnS. Такий же ефект ослабіння люмінесценції плівок ZnS при введенні наночасток Ag спостерігається і в червоної області спектру при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 450 нм (див. рис. 5,б). Такий результат може бути частково пов'язаний із значним ослабінням системою ZnS-Ag випромінювання видимого діапазону (див. рис. 5,в). Слід зазначити, що крива ослабіння 2 на рис. 5в є гібридною і формується як плазмонним поглинанням, так і інтерференцією на наноструктурі ZnS - Ag як на єдиному шарі ZnS, який допирований металевими наночастками. Інша причина ослабіння люмінесценції в нанокомпозитах ZnS - Ag може бути пов'язана із збільшенням долі безвипромінювальних переходів в ZnS із-за зміни локальних полів і перерозподілу електронної щільності в системі Ag-ZnS. Така ситуація може бути корисною в сонячних елементах, де необхідно максимально зменшити число випромінювальних переходів.

Спектрально-люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалітів визначаються їх електронними властивостями, які багато в чому залежать від мікрооточення, а також від надлишку або дефіциту атомів металу в сформованих термічним випаром наношарах. На електронну структуру і спектрально-люмінесцентні властивості може істотно впливати і кисень [6]. За деяких умов люмінесценція в нанокомпозитах Ag - ZnS може спостерігатися в дуже широкому діапазоні, що перекриває практично всю видиму область спектру.

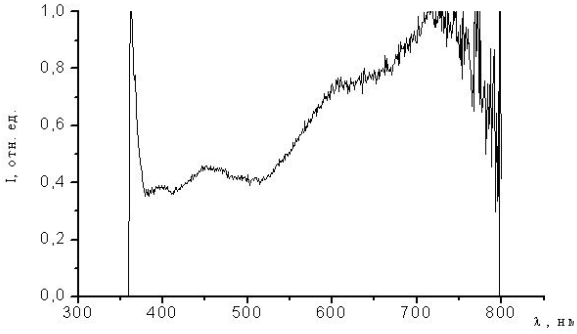

Рис. 6. Спектри люмінесценції монослоя наночастинок Ag, расположенного в матриці ZnS на скляній підкладці, при довжині хвилі збудження $\lambda_{збудж}$ = 337 нм.

Приклад такого випадку наведений на рис. 6, де представлений спектр люмінесценції нанокомпозиту Ag - ZnS при збудженні на довжині хвилі 337 нм. Товщина шарів матриці ZnS складала ~ 20 нм, середній розмір часток Ag в моношарі дорівнював 3 - 5 нм, поверхнева щільність металу – $1{,}89 \times 10^{-6}$ г/см^2. Такі нанокомпозити можуть представляти інтерес для підвищення можливостей створення ефективних випромінювачів з широким спектром випромінювання.

Висновки

Таким чином, в даній роботі вивчені спектрально-люмінесцентні властивості структурно-організованих нанокомпозитів Ag - KCl і Ag - ZnS, а також наноструктур Ag і тонких плівок ZnS, що граничать з повітрям. Зареєстрована люмінесценція щільноупакованих моношарів наночасток Ag в спектральної області 550 - 750 нм при малоінтенсивному (щільність потужності ~ 10 мВт/см^2) ламповому збудженні на довжині хвилі 450 нм. Показаний істотний вплив матриці на спектрально-люмінесцентні властивості. Досліджені структури можуть виявитися корисними для використання як складові елементи як світлопоглинальних, так і світловипромінюючих систем.

[1] Т.В. Волошина, М.Н. Левин, М.А. Дронов, Т.В. Кавецкая. Воздействие импульсных магнитных полей на люминесцентные свойства монокристаллов хлорида серебра // *Письма в ЖЭТФ*. **32**(2). СС. 84-89 (2006).

[2] Ч. Пул -мл., Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии*. М., Техносфера. 336 с. (2006).

[3] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: «Мир». 660 с. (1986).

[4] A.D. Zamkovets, S.M. Kachan, A.N. Ponyavina. Optical Properties of Thin-Film Metal-Dielectric Nanocomposites // *Physics and Chemistry of Solid State*. **4**(4). pp.628-632 (2003).

[5] C.D. Geddes, A. Parfenov, I. Gryczynski, J.R. Lakowicz. Luminescent Blinking from Silver Nanostructures // *J.Phys.Chem.B.* V**107**.PP.9989-9993 (2003).

[6] Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS. /Н.К.Морозова [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. **39**(5), СС. 513-519 (2005).

A.D. Zamkovets, P.P. Pershukevich

Spectra-Luminescent Properties of Plasmonic Nanocomposites at a Low-Intensive Lamp Excitation

Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

The spectral-luminescent properties of structurally organized nanocomposite Ag-KCl, Ag-ZnS, and bordering on the air Ag nanostructures and thin films of ZnS have been studied. Luminescence of Ag nanoparticles densely-packed monolayers in the spectral range 550 – 750 nm at low-intensive (a power density of 10 mW/cm^2) 450 nm lamp excitation have been registered.

Key words: luminescence, metal nanocomposites, surface plasmon resonance