

М. В. Яников, В. Л. Вейсман, А. А. Гонян, А. Е. Лукин,
С. Г. Романов, В. Г. Соловьёв, В. И. Гербредер, А. С. Огурцов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ВВЕДЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМОДИФФУЗИИ В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ ОПАЛА

Новые нанокмпозиционные материалы получены путем введения серебра в матрицу опала методом электротермодиффузии. Исследованы оптические и электрические свойства полученных нанокмполитов на основе опалов. Предложено объяснение положения оптических резонансов брэгговской дифракцией, а асимметричной формы резонансной кривой — резонансом Фано.

Ключевые слова: наночастицы серебра, матрица опала, нанокмполиты, фотонные кристаллы, резонанс Фано.

На протяжении последних десятилетий большой интерес вызывают физические свойства нанокмполитов, полученных методом В. Н. Богомолова [1–3] путем введения наночастиц различных веществ в регулярные субнано- и нанопористые диэлектрические матрицы, в частности, в опалы. Гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка опала [4] построена из плотно упакованных сфер субмикронных размеров и выступает как трехмерная дифракционная решетка для видимого света. Благодаря этому опалы рассматривают как фотонные кристаллы (ФК), способные управлять потоком электромагнитного (ЭМ) излучения [5–7]. Для расширения функциональных возможностей ФК неоднократно предпринимались попытки дополнить дифракционные резонансы оптическими возбуждениями иной природы, например, плазмонными, экситонными, фононными и т. д. Так в последние годы выделился особый класс гибридных металлдиэлектрических плазмонно-фотонных кристаллов на основе опалов, перенос света в которых определяется совместно действующими дифракционными и плазмонными резонансными транспортными механизмами [8, 9].

В настоящей работе исследованы оптические и электрические свойства нового нанокмпозиционного материала, полученного введением серебра в опаловую матрицу, образованную плотно упакованными сферами из диоксида кремния диаметром (288 ± 15) нм (рис. 1).

Серебро вводилось в поры опаловой матрицы методом электротермодиффузии с серебряного анода в течение 2,5 часов при напряженности электрического поля 1,7 кВ/см и постоянной температуре (664 ± 2) К ; при этом сила тока через образец с размерами $10 \times 10 \times 2$ мм³ увеличилась с течением времени в 500 раз (от 2,6 мкА до 1,3 мА), выйдя на насыщение. Концентрация вошедших в образец при электролизе катионов Ag^+ оценивается в 10^{20} см⁻³. Полученный в результате этого процесса образец в дальнейшем мы будем обозначать как нанокмполит $Ag / опал$. Заметим, что во всех известных авторам работах введение металлов (золота [10–12], серебра

[13], железа и никеля [14]) в опаловые матрицы под действием электрического поля осуществлялось ранее не в твердой фазе, а из раствора.

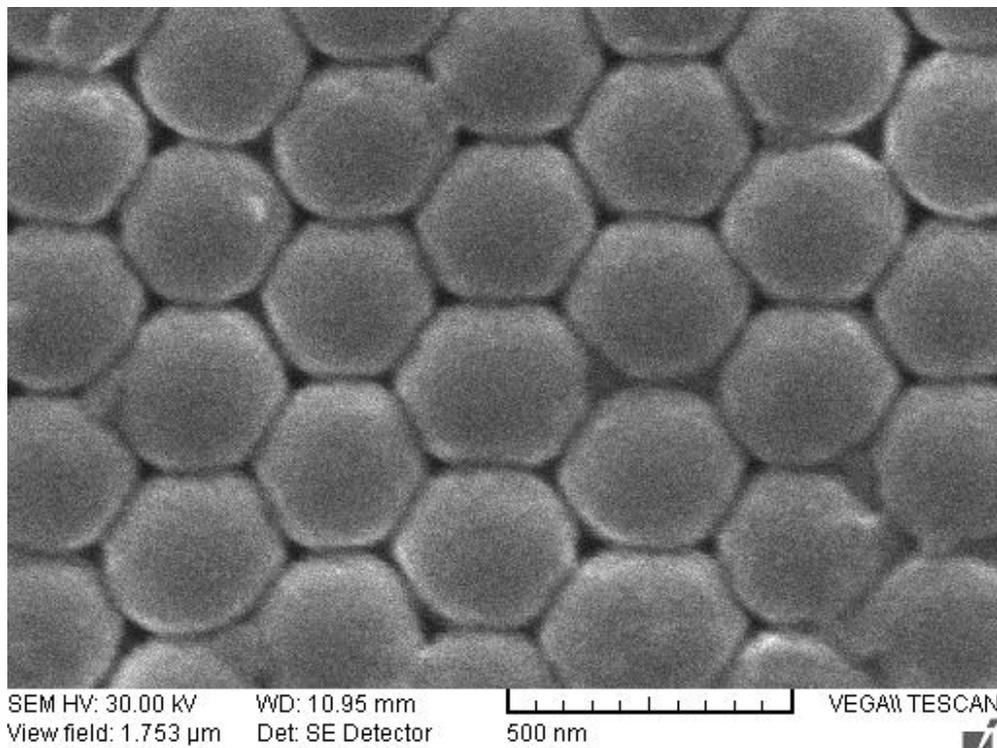


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение плотной упаковки сфер из SiO_2 в матрице опала

Для экспериментального изучения спектров брэгговского отражения с угловым разрешением исследуемых фотонно-кристаллических структур использовалась установка, подробно описанная в работе [15]. Источником белого света являлся волоконный осветитель ОВ-12, диаметр светового пятна на образце составлял 1–2 мм, отраженный свет анализировался спектрометром USB650 Red Tide (Ocean Optics).

Электронно-микроскопические исследования опалов проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA // LMU Tescan».

Для измерения температурной зависимости удельной проводимости образца нанокompозита *Ag / опал* в динамическом режиме на постоянном токе с графитовыми электродами использовался электрометр Keithley 6517В. При этом скорость изменения температуры образца не превышала 2 К/мин.

На рис. 2 представлена температурная зависимость удельной проводимости образца нанокompозита *Ag / опал*, которая, как и проводимость исходной опаловой матрицы [16], в исследованной области температур подчиняется закону Аррениуса.

Сравнение спектров отражения исходной матрицы опала и нанокompозиционного материала *Ag / опал* (рис. 3) показывает, что введение серебра в опаловую

матрицу методом электротермодиффузии приводит к заметному сдвигу максимумов брэгговского отражения фотонного кристалла в «красную» область при фиксированных значениях угла падения света ($\theta = 15^\circ$ и $\theta = 35^\circ$). Подобное «красное» смещение максимумов в спектрах отражения $R(\lambda)$ по сравнению с соответствующими спектрами отражения исходной матрицы наблюдалось ранее при введении в опаловые матрицы золота [12], серебра [13], меди [17] и многих других веществ.

Как видно из рис. 3, наблюдается также сдвиг максимумов в спектрах обоих типов в «синюю» область при увеличении угла падения θ . Эта брэгговская дисперсия хорошо описывается известной формулой [16]

$$\lambda^2 = 4a^2 n^2 - 4a^2 \sin^2 \theta, \quad (1)$$

которая следует из законов Брэгга-Вульфа ($2a \cos \beta = \lambda / n$) и Снеллиуса ($n \sin \beta = \sin \theta$). Здесь θ — угол падения, β — угол преломления света, $a = 0,816D$ — межплоскостное расстояние для плоскостей (111) ГЦК структуры опала, D — диаметр сфер, n — эффективный показатель преломления исследуемого фотонного кристалла.

При этом наклоны прямых, проведенных через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов (рис. 4), позволяют оценить величину D , которая в пределах ошибок совпадает со средним диаметром сфер опала, полученным на основе электронно-микроскопических измерений (рис. 1). Найденный по формуле (1) из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4, эффективный показатель преломления нанокompозита *Ag / опал* ($n_{\text{composite}} \approx 1,44$) существенно превосходит соответствующую величину для исходной опаловой матрицы ($n_{\text{matrix}} \approx 1,33$).

Обращает на себя внимание также ярко выраженная асимметричная форма широких полос в спектрах отражения нанокompозита *Ag / опал*, резко отличающихся от соответствующих кривых $R(\lambda)$ исходной опаловой матрицы (рис. 3). Подобный профиль, характерный для резонанса Фано [18–20], теоретически описывается формулой

$$R = \frac{(E + q)^2}{E^2 + 1}, \quad (2)$$

где E — приведенная (нормированная) энергия (или частота) ЭМ волны, q — феноменологический параметр асимметрии формы линии. Спектр отражения $R(E)$ нанокompозита *Ag / опал* при угле падения света $\theta = 15^\circ$ и его аппроксимация с помощью формулы Фано (2) при $q = -2$ представлены на рис. 5. Горизонтальная ось приведена в единицах D/λ , где $D = 288$ нм — диаметр сфер опала. Очевидно, что форма экспериментальной кривой удовлетворительно описывается теорией Фано.

Как известно, резонанс Фано возникает вследствие деструктивной интерференции двух колебательных процессов. Мы полагаем, что в данном случае в этой роли выступает брэгговский дифракционный резонанс в ФК на фоне широкополосного рассеянного ЭМ излучения. Это рассеяние может, в частности, происходить на неоднородностях в виде тонких металлических нитей (дендритов), которые нередко проникают в твердый диэлектрик с серебряного анода при длительном высокотемпературном электролизе [21]. Наличие трехмерной системы взаимосвязанных пор в опаловой матрице способствует образованию дендритной фрактальной структуры и

приводит к заметному повышению эффективности рассеяния света образцом нанокompозита *Ag / опал*, полученного методом электротермомодифузии.

Авторы признательны М. И. Самойловичу (Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», г. Москва) за предоставление образцов опаловых матриц для исследования, Г. С. Цема — за помощь в проведении экспериментов. Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (НИР № 576 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/700 за 2014 год).

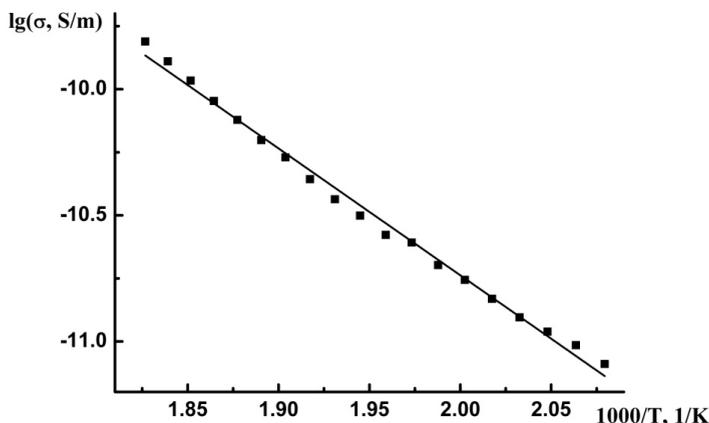


Рис. 2. Температурная зависимость удельной проводимости образца нанокompозита *Ag / опал*

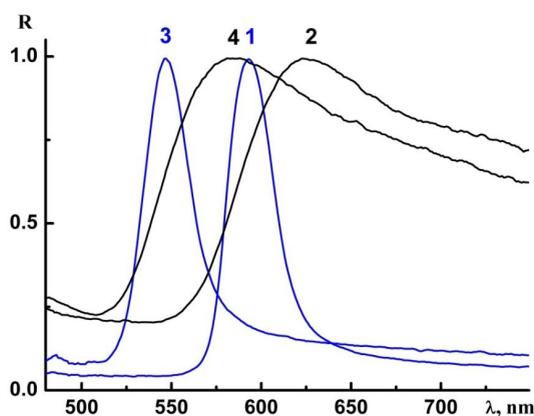


Рис. 3. Нормированные спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокompозита *Ag / опал* (2, 4) при углах падения света 15° (1, 2) и 35° (3, 4)

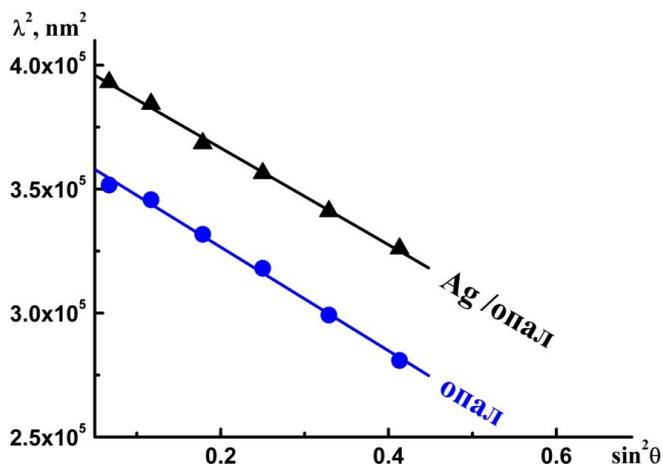


Рис. 4. Угловая дисперсия брэгговского резонанса первого порядка в исходной матрице опала и в нанокompозите *Ag/opal*

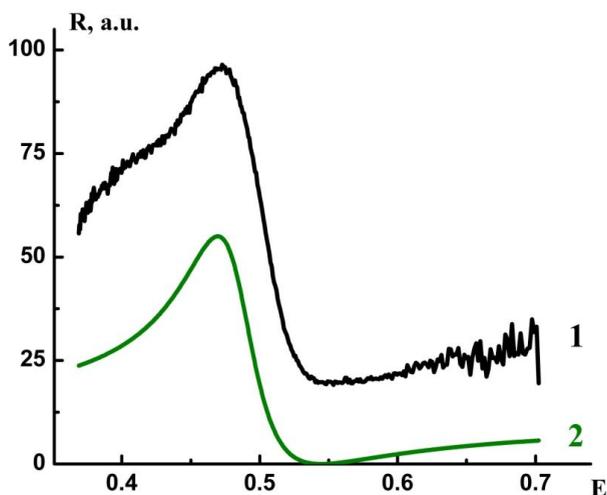


Рис. 5. Спектр отражения нанокompозита *Ag/opal* (1) при угле падения света 15° и его аппроксимация с помощью формулы Фано (2)

Литература

1. Богомолов В. Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
2. Богомолов В. Н., Журавлёв В. В., Задорожний А. И., Колла Е. В., Кумзеров Ю. А. Вольт-амперные характеристики регулярной системы слабосвязанных сверхпроводящих частиц // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. Вып. 8. С. 298–300.
3. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskiy A. A., Prokofiev A. V., Samoilovich L. A., Samoilovich S. M., Vlasov Yu. A. Optical spectroscopy of opal matrices with *CdS* embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects // *Il Nuovo Cimento*. 1995. V. 17 D. P. 1349–1354.
4. Балакирев В. Г., Богомолов В. Н., Журавлёв В. В., Кумзеров Ю. А., Петрановский В. П., Романов С. Г., Самойлович Л. А. Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 111–120.

- Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. Princeton University Press, 1995.
- Sakoda K. Optical Properties of Photonic Crystals. Springer, 2001.
- Photonic crystals: Advances in design, fabrication, and characterization / Ed. by K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, and H. Föll. Wiley-VCH, 2004.
- Romanov S. G., Korovin A. V., Regensburger A., Peschel U. Hybrid colloidal plasmonic-photonic crystals // Advanced Materials. 2011. V. 23. P. 2515–2533.
- Романов С. Г. Распространение света в неоднородных коллоидных фотонных кристаллах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. СПб., 2013. 36 с.
- Wijnhoven J. E. G. J., Zevenhuizen S. J. M., Hendriks M. A., Vanmaekelbergh D., Kelly J. J., Vos W. L. Electrochemical assembly of ordered macropores in gold // Advanced Materials. 2000. V. 12. No. 12. P. 888–890.
- Cheng-Yu Kuo, Shih-Yuan Lua. Opaline metallic photonic crystals possessing complete photonic band gaps in optical regime // Applied Physics Letters. 2008. V. 92. P. 121919 (1–4).
- Wenjiang Li, Fei Xie, Tan Sun, Yufeng Liao. Fabrication of gold/silica composite artificial opal by a multiple-step electroplating process // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. 2008. V. 3. P. 269–274.
- Pérez N., Olaizola S. M. Fabrication of 2D silver nanostructures from a polystyrene opal // Nanophotonic Materials III, edited by Zeno Gaburro, Stefano Cabrini. Proceedings of SPIE V. 6321. P. 63210Q (1–9).
- Dengteng Gea, Lili Yang, Yao Li, Jiupeng Zhao, Xue Li, Huijie Zhaod. Reflective behavior of strong absorption metallic photonic crystals // Synthetic Metals. 2011. V. 161. P. 235–240.
- Яников М. В., Романов С. Г., Соловьёв В. Г. Изучение оптических свойств фотонных кристаллов и основ наноплазмоники в университетском курсе физики // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». 2013. Вып. 2. С. 205–213.
- Кумзеров Ю. А., Соловьёв В. Г., Ханин С. Д. Физика регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурированными неорганическими и органическими веществами. Псков: ПГПУ, 2009. 288 с.
- Саласюк А. С., Щербаков А. В., Акимов А. В., Грудинкин С. А., Дукин А. А., Каплан С. Ф., Певцов А. Б., Голубев В. Г. Оптические свойства пленок синтетического опала с подрешеткой пор, заполненных медью // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1098–1103.
- Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts // Physical Review. 1961. V. 124. P. 1866–1878.
- Miroshnichenko A. E., Flach S., Kivshar Yu. S. Fano resonances in nanoscale structures // Reviews of Modern Physics. 2010. V. 82. No. 3. P. 2257–2298.
- Rybin M. V., Khanikaev A. B., Inoue M., Samusev K. B., Steel M. J., Yushin G., Limonov M. F. Fano Resonance between Mie and Bragg Scattering in Photonic Crystals // Physical Review Letters. 2009. V. 103. P. 023901 (1–4).
- Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 222 с.

*M. Yanikov, V. Veisman, A. Gonyan, A. Lukin,
S. G. Romanov, V. Solovyev, V. Gerbreder, A. Ogurcov*

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SILVER, EMBEDDED BY ELECTRO-THERMO-DIFFUSION INTO OPAL POROUS MATRIX

Novel nanocomposite materials have been prepared by electro-thermo-diffusion of silver in opal matrix. Optical and electrical properties of these opal-based nanocomposites have been investigated. Interpretation of the observed optical spectra has been made on the basis of the Bragg diffraction and the Fano resonance.

Key words: *silver nanoparticles, opal matrix, nanocomposites, photonic crystals, Fano resonance.*