

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.

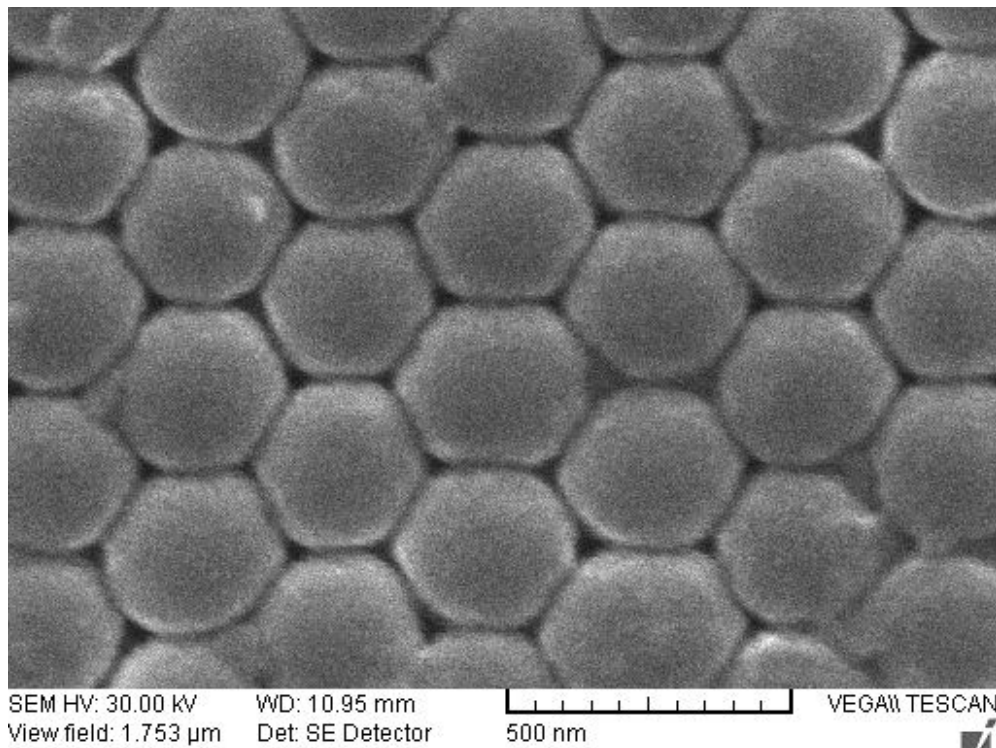


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение плотной упаковки сфер из SiO_2 в матрице опала

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).

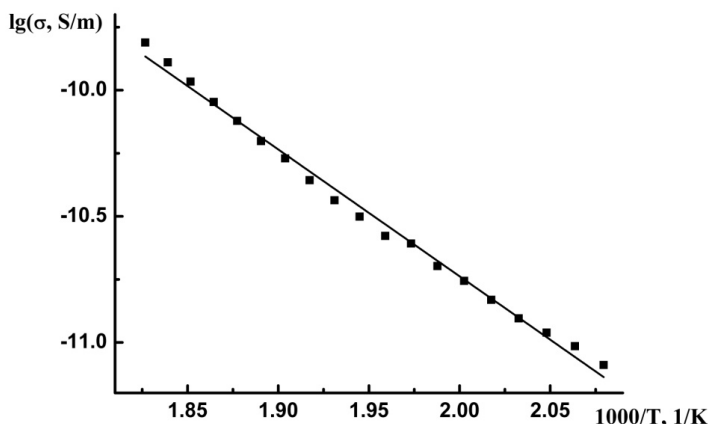


Рис. 2. Температурная зависимость удельной проводимости образца нанокompозита *Ag / опал*

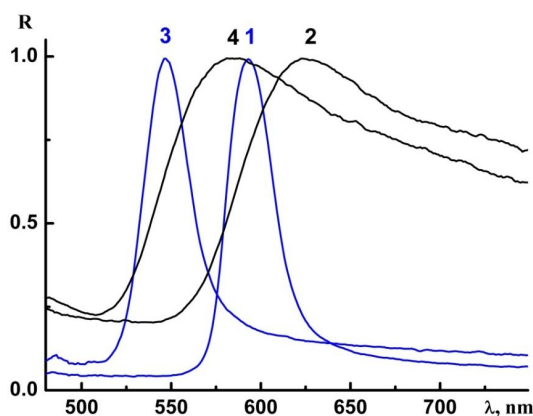


Рис. 3. Нормированные спектры отражения исходной матрицы опала (1, 3) и нанокompозита *Ag / опал* (2, 4) при углах падения света 15° (1, 2) и 35° (3, 4)

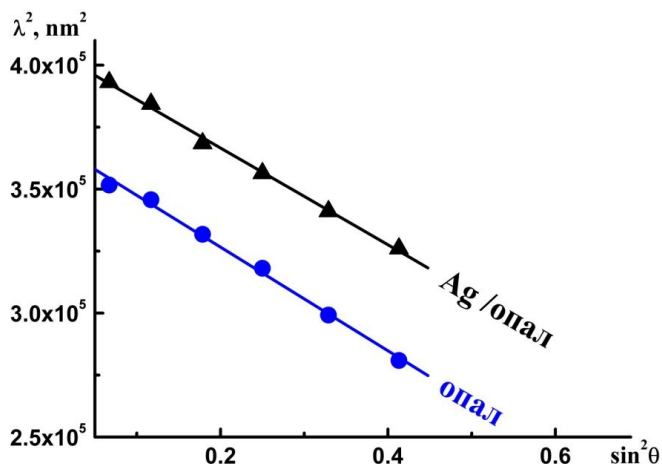


Рис. 4. Угловая дисперсия брэгговского резонанса первого порядка в исходной матрице опала и в нанокompозите *Ag/opal*

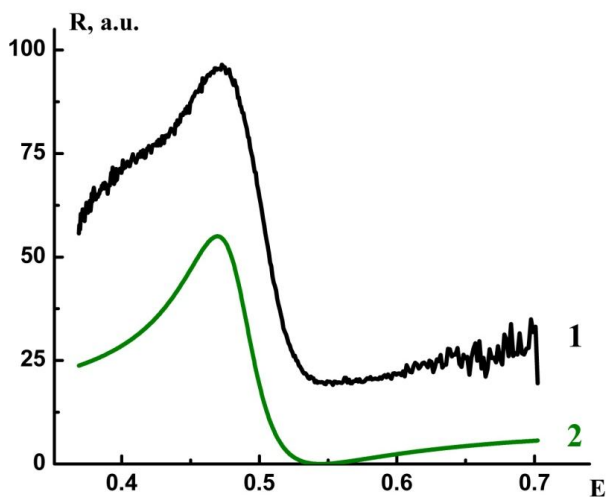


Рис. 5. Спектр отражения нанокompозита *Ag/opal* (1) при угле падения света 15° и его аппроксимация с помощью формулы Фано (2)

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.*