

УДК 535.8

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СЕНСОРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

В.И. Егоров^a, И.В. Звягин^a, Е.Д. Карпенко^{b, c}, Д.А. Ключкин^a, А.И. Сидоров^{a, d}

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, egorovvl@gmail.com

^b Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия;

^c Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

^d Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Представлены результаты расчета оптических характеристик наночастиц серебра с диэлектрической оболочкой для использования в химических и биосенсорах. Расчет сечения поглощения сферических наночастиц серебра с диэлектрической оболочкой проводился в дипольном квазистатическом приближении. Показано, что оптимальными для металл-диэлектрических наноструктур являются толщина диэлектрической оболочки 2–3 нм и показатель преломления оболочки 1,5–1,75. Выполнено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными. Проведено экспериментальное исследование чувствительности металл-диэлектрических наноструктур к изменению показателя преломления внешней среды. Синтез наноструктур, состоящих из наночастиц серебра с оболочкой на поверхности стекла, содержащего ионы серебра, проводился методом лазерной абляции приповерхностного слоя стекла наносекундными импульсами лазера с длиной волны 1,06 мкм (Solar LQ129), при этом из лазерного факела на поверхность стекла оседают наночастицы серебра и покрываются оболочкой из диэлектрических компонент стекла. Синтез наночастиц серебра без оболочки на поверхности стекла, содержащего ионы серебра, проводился методом термообработки стекла в парах воды. Измерение спектров оптической плотности образцов проводилось с помощью спектрофотометра Cary 500 (Varyan). В случае синтеза наноструктур методом лазерной абляции при изменении показателя преломления от 1 (воздух) до 1,33 (вода) происходит сдвиг плазмонной полосы поглощения на 6 нм. В случае синтеза наночастиц серебра без оболочки на поверхности стекла при тех же условиях зарегистрирован сдвиг плазмонной полосы, составляющий 13 нм, но при этом частицы легко удаляются с поверхности подложки. Полученные результаты могут найти применение при разработке химических и биологических сенсоров на основе спектрального сдвига плазмонных резонансов.

Ключевые слова: наночастица серебра, металл-диэлектрическая наноструктура, плазмонный резонанс, биосенсор, абляция.

Благодарности. Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01). Использовано оборудование регионального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

PARAMETERS OPTIMIZATION OF METAL-DIELECTRIC NANOSTRUCTURES FOR SENSOR APPLICATIONS

V.I. Egorov^a, I.V. Zvyagin^a, E.D. Karpenko^{b, c}, D.A. Klyukin^a, A.I. Sidorov^{a, d}

^a ITMO University, Saint Petersburg, Russia, egorovvl@gmail.com

^b Saint Petersburg State Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

^c Ioffe Physical Technical Institute RAS, Saint Petersburg, Russia

^d Saint Petersburg Electrotechnical State University ("LETI"), Saint Petersburg, Russia

Abstract. We present calculation results of optical properties of silver nanoparticles with dielectric shell in relation to their applications in chemical and biosensors. Absorption cross-section calculation for spherical silver nanoparticles was performed by quasi static dipole approximation. It is shown that dielectric shell thickness equal to 2-3 nm and its refraction index equal to 1.5-1.75 are optimal. Calculation results were compared to experimental data. Experimental investigation of metal-dielectric nanostructures sensitivity to external refraction index was performed. Synthesis of silver nanoparticles with dielectric shell on glass surface was performed by nanosecond laser ablation method in near-surface glass layer at 1,06 μm wavelength (Solar LQ129). Synthesis of silver nanoparticles without a shell on the glass surface with silver ions was performed using thermal treatment in wet atmosphere. Spectrophotometer Cary 500 (Varyan) was used for spectral measurements. In case of laser ablation method application, external refraction index changes from 1 (the air) to 1,33 (water) and plasmon resonance band shift for 6 nm occurs. In case of another method application at the same conditions the registered shift was equal to 13 nm. However, in the latter case the particles can be easily removed from the substrate surface. Obtained results will be useful for developing chemical and biological sensors based on plasmon resonance band shift.

Keywords: silver nanoparticle, nanostructure, metal-dielectric, plasmon resonance, biosensor, ablation.

Acknowledgements. This work was partially financially supported by the Government of the Russian Federation (grant 074-U01). Equipment of the regional Multiple Users' Center "Material science and diagnostics in innovative technologies" was used under financial support of the Russian Federation Ministry of Education and Science.

Введение

Наночастицы благородных металлов (Au, Ag, Pt) и меди, обладающие плазмонными резонансами [1, 2], находят применение при создании химических и биосенсоров на основе усиления люминесценции [3, 4], рамановского рассеяния [5, 6], а также на основе спектрального сдвига плазмонных резонансов при изменении показателя преломления среды [7, 8]. Наночастицы металла при этом либо вводят в раствор аналита, либо формируют их на поверхности диэлектрической подложки, контактирующей с аналитом. Второй метод с практической точки зрения является более удобным. Однако из-за плохой адгезии нано-

частиц к стеклам и полимерам они легко удаляются механически или смываются потоком жидкости (аналита). Кроме того, так как наночастицы некоторых металлов, например, серебра, обладают высокой химической активностью, их необходимо защитить от химического взаимодействия с анализом. Исходя из этого, наночастицы необходимо фиксировать на поверхности подложки слоем диэлектрика, который будет выполнять и защитную функцию. Таким образом, для практических применений оптимальным подходом является формирование на поверхности подложки металл-диэлектрических сенсорных наноструктур, состоящих из металлических наночастиц, покрытых диэлектрической оболочкой. Но очевидно, что при увеличении толщины диэлектрика влияние анализа на оптические характеристики наночастиц, например, на спектральное положение плазмонного резонанса, уменьшается. Спектральное разрешение серийных спектрометров, используемых для лабораторных измерений, составляет 0,5–1 нм. В связи с этим возникает задача оптимизировать толщину слоя диэлектрика таким образом, чтобы величина сдвига плазмонного резонанса наночастиц при изменении показателя преломления анализа превышала спектральное разрешение серийных спектрометров.

Целью настоящей работы была оптимизация толщины диэлектрической оболочки на наночастицах серебра на поверхности стекла и ее показателя преломления с точки зрения обеспечения чувствительности спектрального сдвига плазмонного резонанса наночастиц при изменении показателя преломления окружающей среды.

Методики расчетов и экспериментов

Расчет сечения поглощения сферических наночастиц серебра с диэлектрической оболочкой проводился в дипольном квазистатическом приближении по известной методике [1, 9]. При расчете использовались дисперсионные зависимости оптических констант серебра из [10]. Для синтеза наночастиц серебра на поверхности стекла использовались силикатные стекла, в которые ионы серебра были введены методом ионного обмена [11]. Синтез наноструктур, состоящих из наночастиц серебра с диэлектрической оболочкой на поверхности стекла, содержащего ионы серебра, проводился методом лазерной абляции приповерхностного слоя стекла наносекундными импульсами лазера с длиной волны 1,06 мкм (Solar LQ129). Как было показано нами ранее [12, 13] при этом из лазерного факела на поверхность стекла оседают наночастицы серебра и покрываются оболочкой из диэлектрических компонент стекла. После этого наночастицы серебра могут быть удалены с поверхности только после растворения оболочки в плавиковой кислоте. Синтез наночастиц серебра без оболочки на поверхности стекла, содержащего ионы серебра, проводился методом термообработки стекла в парах воды [14, 15]. Измерение спектров оптической плотности образцов выполнялось с помощью спектрофотометра Cary 500 (Varian). Измерения проводились в кювете из кварцевого стекла.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны расчетные спектральные зависимости сечения поглощения сферической наночастицы серебра с диэлектрической оболочкой для различного показателя преломления окружающей среды. Диаметр наночастицы равен 5 нм, толщина оболочки – 1 нм, показатель преломления оболочки – 1,5. Из рисунка видно, что при увеличении показателя преломления среды происходит длинноволновый сдвиг плазмонного резонанса и увеличение его амплитуды. При изменении показателя преломления среды от 1 до 1,5 величина сдвига составляет 16 нм.

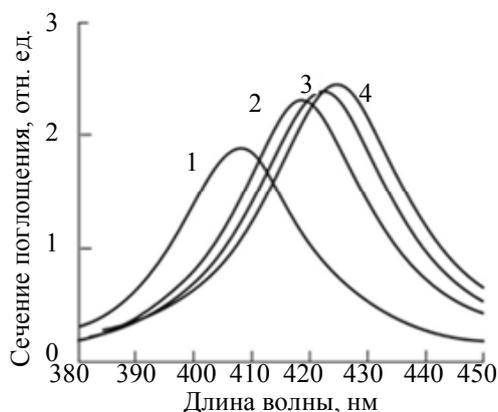


Рис. 1. Спектральный сдвиг плазмонной полосы поглощения наноструктуры «ядро–оболочка» при изменении показателя преломления окружающей среды n : $n = 1$ (1); $n = 1,3$ (2); $n = 1,4$ (3); $n = 1,5$ (4). Диаметр ядра – 5 нм, толщина оболочки – 1 нм, показатель преломления оболочки – 1,5

На рис. 2 показаны расчетные зависимости спектрального сдвига максимума плазмонной полосы поглощения от показателя преломления среды для различной толщины диэлектрической оболочки. Пока-

затель преломления оболочки равен 1,5. Из рисунка видно, что при увеличении толщины оболочки величина сдвига максимума плазмонной полосы уменьшается. Исходя из этого, с точки зрения повышения чувствительности выгодно использовать наночастицы с минимальной толщиной оболочки. Однако можно предположить, что диэлектрический слой толщиной 1 нм вряд ли обеспечит прочную фиксацию наночастиц на поверхности подложки. В связи с этим необходимо выбирать компромиссное решение – увеличение толщины оболочки и уменьшение чувствительности. Так, при толщине оболочки 3 нм и спектральном разрешении спектрометра 0,5 нм может быть обеспечена регистрация изменения показателя преломления среды Δn на величину 0,02. Ниже будет показано, что при такой толщине оболочки наночастицы надежно фиксируются на поверхности подложки.

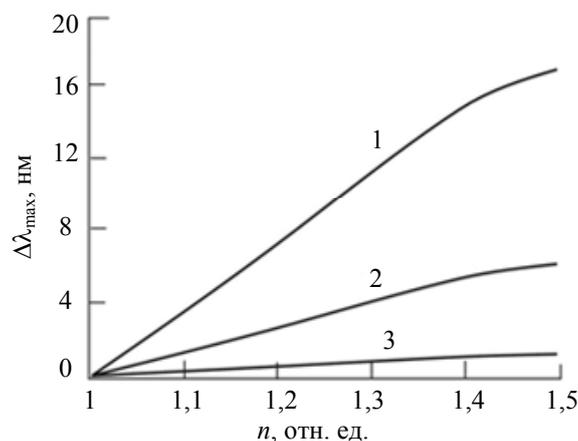


Рис. 2. Зависимость спектрального сдвига максимума плазмонной полосы поглощения от показателя преломления среды. 1 – толщина оболочки 1 нм; 2 – 3 нм; 3 – 6 нм

На рис. 3 показана расчетная зависимость спектрального сдвига максимума плазмонной полосы поглощения от показателя преломления оболочки. Толщина оболочки 1 нм. Изменение показателя преломления среды $\Delta n = 0,5$. Из рисунка видно, что при увеличении показателя преломления оболочки от 1,4 до 1,7 величина спектрального сдвига плазмонной полосы увеличивается. При $n > 1,7$ происходит уменьшение сдвига плазмонной полосы. Исходя из этого, с точки зрения повышения чувствительности выгодно использовать оболочки с относительно высоким показателем преломления, например, из стекла, содержащего свинец (тяжелые флинт).

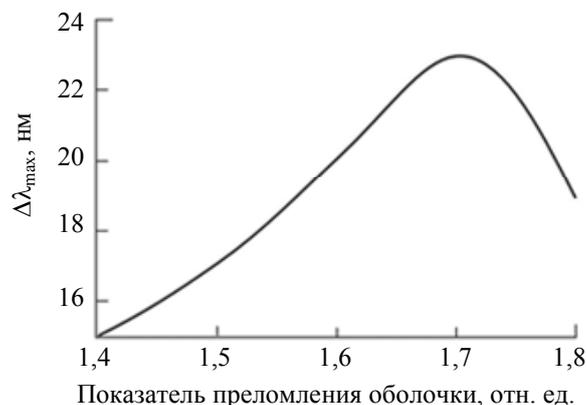


Рис. 3. Зависимость спектрального сдвига максимума плазмонной полосы поглощения от показателя преломления оболочки. Толщина оболочки 1 нм. Изменение показателя преломления среды $\Delta n = 0,5$

На рис. 4, а, показаны разностные спектры оптической плотности стекла с наночастицами серебра, покрытыми оболочками из стекла ($n = 1,52$), синтезированными методом лазерной абляции. Спектры получены путем вычитания из спектра стекла с наночастицами спектра чистого стекла. Из рисунка видно, что при изменении показателя преломления от 1 (воздух) до 1,33 (вода) происходит сдвиг плазмонной полосы поглощения на 6 нм. Сопоставляя этот результат с рис. 2, можно сделать вывод, что толщина оболочки равна примерно 3 нм. Для сравнения на рис. 4, б, показаны спектры поглощения с наночастицами серебра без оболочки, полученные методом восстановления в парах воды. Видно, что в этом случае при изменении показателя преломления от 1 до 1,33 происходит сдвиг плазмонной полосы поглощения на 13 нм. Однако в данном случае наночастицы серебра легко удаляются с поверхности стекла механически или струей воды.

Известно, что серебро растворяется в азотной кислоте. Травление в азотной кислоте образца с наночастицами серебра, полученными методом лазерной абляции, не привело к исчезновению плазмонной полосы поглощения и наночастиц серебра. В то же время травление в 5% растворе плавиковой кислоты в течение 2 с привело к полному исчезновению плазмонной полосы поглощения. Это указывает на то, что наночастицы серебра, полученные данным методом, действительно защищены тонкой диэлектрической оболочкой из компонентов стекла.

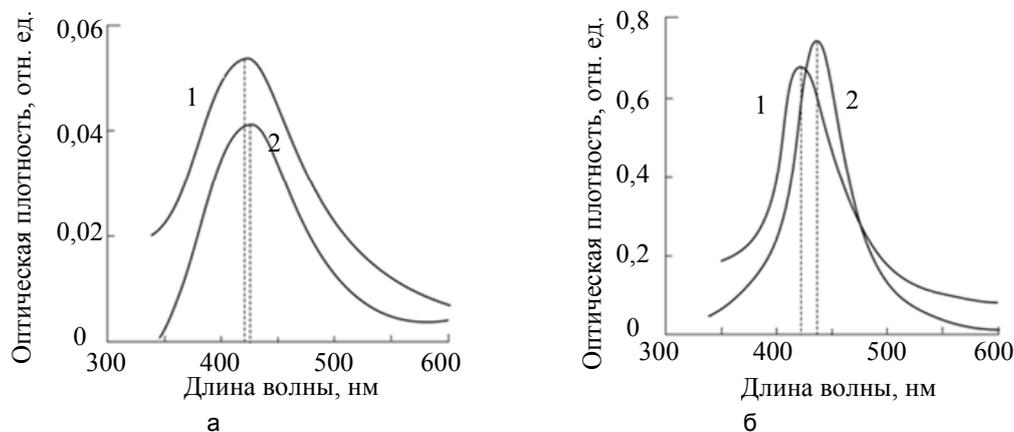


Рис. 4. Разностные спектры оптической плотности образца стекла со слоем наночастиц серебра с диэлектрической оболочкой на воздухе (1) и в воде (2) (а); спектры оптической плотности образца стекла со слоем наночастиц серебра на воздухе (1) и в воде (2) (б)

Заключение

Проведена оптимизация наноструктур вида «ядро–оболочка» с точки зрения толщины и показателя преломления оболочки для их применения в химических и биосенсорах, основанных на спектральном сдвиге плазмонной полосы поглощения серебра при изменении показателя преломления окружающей среды. Показано, что оптимальными являются толщина диэлектрической оболочки 2–3 нм и показатель преломления оболочки 1,5–1,75.

References

1. Klimov V.V. *Nanoplasmonika* [Nanoplasmonics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009, 480 p.
2. Zayats A.V., Smolyaninov I.I., Maradudin A.A. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 2005, vol. 408, no. 3-4, pp. 131–314. doi: 10.1016/j.physrep.2004.11.001
3. Eichelbaum M., Rademann K. Plasmonic enhancement or energy transfer? On the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices. *Advanced Functional Materials*, 2009, vol. 19, no. 13, pp. 2045–2052. doi: 10.1002/adfm.200801892
4. Pugh V.J., Szmackinski H., Moore W.E., Geddes C.D., Lakowicz J.R. Submicrometer spatial resolution of metal-enhanced fluorescence. *Applied Spectroscopy*, 2003, vol. 57, no. 12, pp. 1592–1598. doi: 10.1366/00037020322640233
5. Chen Y., Jaakola J.J., Saynatjoki A., Tervonen A., Honkanen S. Glass-embedded silver nanoparticle patterns by masked ion-exchange process for surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, vol. 42, no. 5, pp. 936–940. doi: 10.1002/jrs.2784
6. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, no. 9, pp. 1667–1670.
7. *Silver Nanoparticles*. Ed. D.P. Perez. Vukovar, Croatia: In-Tech, 2010, 342 p.
8. Lee K.S., El-Sayed M.A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no. 39, pp. 19220–19225. doi: 10.1021/jp062536y
9. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. NY, John Wiley & Son, 1983.
10. Zolotarev V.M., Morozov V.N., Smirnova E.V. *Opticheskie Postoyannye Prirodnykh i Tekhnicheskikh Sred* [The Optical Constants of Natural and Technical Environments]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984, 216 p.
11. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 2011, vol. 50, no. 7, art. no. 071107. doi: 10.1117/1.3559213
12. Egorov V.I., Naschekin A.V., Sidorov A.I. Plasmonic nanostructures formation on surface of glasses using pulsed laser exposure. *Proc. of VI Finn.-Russ. Photonics and Lasers Symposium, PALS'13*. Kuopio, Finland, 2013, p. 13.
13. Egorov V.I., Naschekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I. Silver nanoparticles and films formation on the surface of silver-containing glasses by laser ablation. *Proc. of International Symposium Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies, FLAMN-13*. St. Petersburg, Russia, 2013, pp. 117–118.
14. Obratsov P.A., Nashchekin A.V., Panfilova A.V., Brunkov P.N., Nikonorov N.V., Sidorov A.I. Formation of silver nanoparticles on the silicate glass surface after ion exchange. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 6, pp. 1272–1278. doi: 10.1134/S1063783413060267

15. Kaganovskii Yu., Mogilko E., Lipovskii A.A., Rosenbluh M. Formation of nanoclusters in silver-doped glasses in wet atmosphere. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 61, no. 1, pp. 508–512. doi: 10.1088/1742-6596/61/1/103

- Егоров Владимир Ильич** – аспирант, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; egorovvl@gmail.com
- Звягин Илья Вячеславович** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; zvyagin.i.v@yandex.ru
- Карпенко Елена Драгановна** – студент, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия; лаборант, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия, ele62461401@yandex.ru
- Ключин Дмитрий Александрович** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, smith24@mail.ru
- Сидоров Александр Иванович** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия
- Vladimir I. Egorov** – postgraduate, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, egorovvl@gmail.com
- Илья V. Zvyagin** – student, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, zvyagin.i.v@yandex.ru
- Elena D. Karpenko** – student, Saint Petersburg State Polytechnic University; Laboratory assistant, Ioffe Physical Technical Institute RAS, Saint Petersburg, Russia, ele62461401@yandex.ru
- Dmitry A. Klyukin** – student, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, smith24@mail.ru
- Alexander I. Sidorov** – D.Sc., Senior scientific worker, Professor, ITMO University; Professor, Saint Petersburg Electrotechnical State University (“LETI”), Saint Petersburg, Russia, aisidorov@qip.ru

Принято к печати 18.03.14
Accepted 18.03.14