

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКЛАХ

Д.А. Клюкин^{*}, А.И. Сидоров, Д.А. Игнатьев, А.И. Игнатьев, Н.В. Никоноров

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: kliukinda@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена исследованию влияния механической деформации фото-термо-рефрактивных стекол при температурах 800-1000 °C на состояние наночастиц серебра. Показано, что галогенидная оболочка наночастиц серебра растворяется при растяжении образца, что приводит к смещению плазмонной полосы поглощения и увеличению её амплитуды. Термообработка недеформированной области при тех же температурах приводит к значительному уменьшению амплитуды полосы плазмонного резонанса и её смещению в коротковолновую область.

1. Введение

Наночастицы благородных металлов, таких как золото, серебро и платина, а также медь, находят широкое применение в химических и биосенсорах на основе усиления люминесценции [1], для рамановской спектроскопии [2], для разработки нелинейных оптических сред и устройств с высоким нелинейно-оптическим откликом [3]. Это стало возможным благодаря тому, что наночастицы этих металлов обладают плазмонным резонансом [4]. Перспективным материалом для исследования свойств наночастиц этих металлов являются фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла. Особенностью данных стекол является то, что в них можно формировать наночастицы серебра сферической формы размером в несколько десятков нанометров, а также менять характер плазмонного резонанса с помощью различных способов [5, 6]. Изменение формы наночастиц серебра, а также толщины и состава их оболочки, значительно влияет на оптические свойства композитного материала, в котором эти наночастицы были сформированы [4].

В данной работе проводилось исследование изменения оптических свойств ФТР стекол с наночастицами серебра при механической деформации образца.

2. Методика эксперимента

В работе использовались ФТР стекла, синтезированные в лаборатории Университета ИТМО. Они имели следующую исходную систему: $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{NaBr}$, с малыми добавками Sb_2O_3 , Ce_2O_3 и Ag_2O . В данной системе ионы церия играют роль фотосенсибилизатора, а ионы сурьмы – роль восстановителя при повышенных температурах. Стекла синтезировались в кварцевых или платиновых тиглях при температуре 1450 °C в воздушной атмосфере с перемешиванием расплава платиновой мешалкой. Отжиг стекла проводился при температуре 490 °C. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины толщиной 0.47 мм. Чтобы сформировать наночастицы серебра в данном стекле, необходимо предварительно

облучить образец излучением, попадающим в полосу поглощения ионов Ce^{3+} , максимум которой находится в спектральном интервале 305-325 нм [7]. Для этого использовалась ртутная лампа, одна из полос излучения которой находится на длине волны 325 нм. В результате облучения происходит фотоионизация ионов церия $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. Часть образовавшиеся свободных электронов захватывается ионами Ag^+ , переводя их в нейтральное состояние Ag^0 . Другая часть переходит к ионам Sb^{5+} и формирует комплексы $[\text{Sb}^{5+}]$, которые при последующей термообработке отдают электроны в стекло. Образовавшиеся нейтральные молекулярные кластеры серебра могут взаимодействовать с заряженными и нейтральными кластерами серебра и образовывать более сложные кластеры, такие как Ag_2^+ , Ag_2 , Ag_3 , Ag_4 и другие [8]. Для формирования наночастиц серебра облученные образцы термообрабатывались при температуре 530 °C в течение 3 часов. После формирования наночастиц серебра исходно бесцветное стекло принимало красно-коричневую окраску.

Образцы размером 20x5 мм разогревались пламенем газовой горелки до температуры 800 °C в течение 30 сек, после чего растягивались в 1.5-2 раза.

Термообработка (ТО) образцов проводилась в муфельной печи Nabertherm с программируемым управлением, а также при помощи газовой горелки. Для исключения времени нагрева и охлаждения при ТО образцы кладались в разогретую печь на металлическую подложку и извлекались из разогретой печи. Измерение спектров поглощения осуществлялось на спектрофотометре Lambda 650 (Perkin-Elmer).

3. Результаты и их обсуждение

На Рисунке 1 показаны фотографии образца до и после деформации. Как видно на Рис. 1б после растяжения образца в нем можно выделить три области: область максимального растяжения (1 на Рис. 1б), область относительно малого растяжения (2 на Рис. 1б) и область, где растяжение не производилось (3 на Рис. 1б). Поскольку большую часть времени проводился нагрев области 1, то температура там была выше, чем в областях 2 и 3 намного выше, чем в области 3. Визуально после растягивания область 1 стала бледно-желтой, а область 2 стала желто-коричневой.

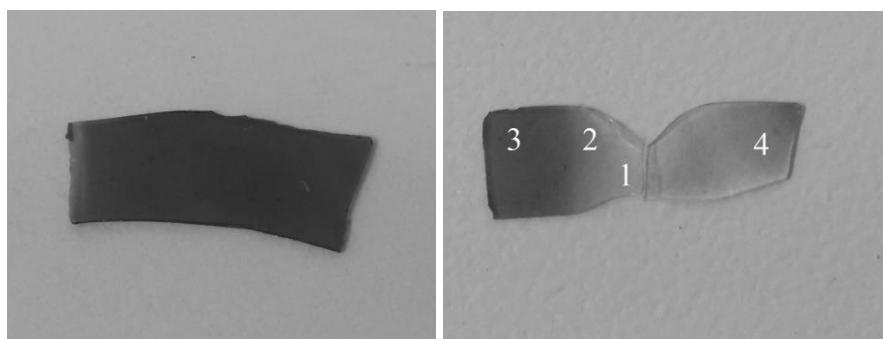


Рис. 1. ФТР стекло с наночастицами серебра до (а) и после (б) деформации. На Рис. 1б 1 - область максимальной деформации, 2 - область минимальной деформации, 3 - область без деформации, 4 - область с последующей ТО при температуре 800 °C.

Для сравнения также был проведен эксперимент с другими стеклами того же состава. Образцы термообрабатывались в течение 30 и 60 сек в муфельной печи при температуре 800 °C.

На Рисунке 2 представлены спектры поглощения всех исследованных образцов. Исходно плазмонная полоса поглощения наночастиц серебра (кривая 1 на Рис. 2) имела большую ширину, а ее максимум приходился на $\lambda = 465$ нм. Спектральное положение максимума плазмонной полосы указывает на наличие галогенидной оболочки на

поверхности наночастицы [9]. Большая спектральная ширина плазмонной полосы указывает на разброс толщины оболочек у различных наночастиц [9]. Растворение образца при его нагреве приводит к коротковолновому сдвигу плазмонной полосы на $\lambda = 408$ нм и существенному уменьшению ее спектральной ширины для области 1 (кривая 2 на Рис. 2). При этом амплитуда плазмонной полосы в максимуме увеличилась в 1.5 раза. В области 2 также произошло спектральное смещение плазмонной полосы и увеличение ее амплитуды (кривая 3 на Рис. 2). Однако эту плазмонную полосу можно разложить на две полосы – с максимумами на $\lambda = 408$ и $\lambda = 465$ нм. Следует отметить, что растворение образца при его нагреве не приводит к возникновению наночастиц серебра в виде вытянутых эллипсоидов, так как это привело бы к существенному изменению формы плазмонной полосы поглощения [4]. Форма и спектральное положение плазмонной полосы поглощения после растворения образца указывают на то, что форма наночастиц осталась сферической. ТО при температуре 800 °С также приводит к коротковолновому сдвигу плазмонной полосы поглощения (кривые 4-6 на Рис. 2). Однако амплитуда плазмонной полосы уменьшается, и она остается широкой.

Причиной коротковолнового сдвига плазмонной полосы поглощения является полное, в случае растворения образца, или частичное, в случае ТО, исчезновение галогенидной оболочки на поверхности наночастиц. Уменьшение амплитуды плазмонной полосы в случае ТО также вызвано этой причиной, так как уменьшение толщины диэлектрической оболочки приводит к уменьшению сечений поглощения и рассеяния наночастицы [4]. При этом сохраняется разброс толщины оболочек, на что указывает большая спектральная ширина плазмонных полос.

Наблюдаемые различия в изменении плазмонных спектров стекол при растворении стекла и при ТО могут быть вызваны следующими причинами. При растворении стекла в условия его низкой вязкости, вследствие движения массы расплава, происходит увеличение скорости растворения галогенидной оболочки и существенное увеличение подвижности атомов серебра. Это приводит к трем следствиям: к быстрому растворению галогенидной оболочки в стекле, к растворению в стекле наночастиц серебра минимального размера (1-2 нм), и к увеличению размеров более крупных наночастиц серебра. Как показано в [4], для металлических наночастиц диаметром менее 20 нм увеличение размера приводит только к увеличению амплитуды плазмонной полосы поглощения без ее спектрального сдвига.

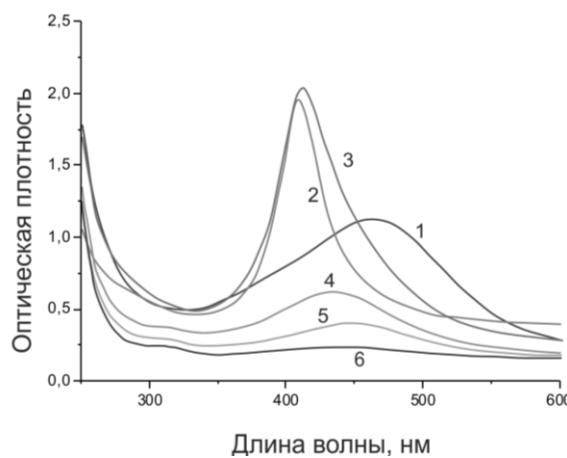


Рис. 2. Спектры поглощения ФТР стекол после растворения и ТО.

Кривая 1 - до растворения; 2 - область 1 на Рис. 1б; 3 - область 2 на Рис. 1б; 4 - область 3 на Рис. 1б; 5 - после ТО в течение 30 сек при 800 °С; 6 - после ТО в течение 60 сек при 800 °С.

4. Заключение

В работе были исследованы оптические свойства ФТР стекол с наночастицами серебра при механической деформации при высокой температуре. Показано, что в результате деформации происходят процессы, приводящие к изменению положения полосы плазмонного резонанса на спектрах поглощения, её полуширины и амплитуды. Сравнение экспериментальных результатов после деформации образца и после термического воздействия без деформации показало, что происходящие при растягивании процессы вызывают полное удаление галогенидной оболочки наночастиц, растворение сравнительно малых наночастиц серебра и увеличение размера более крупных наночастиц. Причиной наблюдаемых эффектов может быть увеличение скорости растворения галогенидной оболочки и подвижности атомов серебра при движении вязкой массы стекла при его деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию №11.1227.2014/К.

Литература

- [1] M. Eichelbaum, K. Rademann // *Advanced Functional Materials*. **19** (2009) 1.
- [2] Y. Chen, J.J. Jaakola, A. Saynatjoki, A. Tervonen, S. Honkanen // *Journal of Raman Spectroscopy* **42** (2011) 936.
- [3] H.-Y. Wu, B.T. Cunningham // *Applied Physics Letters* **98** (2011) 153103.
- [4] В.В. Климов, *Наноплазмоника* (Физматлит, М., 2009).
- [5] A.I. Ignatev, A.V. Nashchekin, V.M. Nevedomskii, O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, A.P. Solovev, O.A. Usov // *Technical Physics* **56** (2011) 662.
- [6] V.I. Egorov, I.V. Zvyagin, D.A. Klyukin, A.I. Sidorov // *J. Opt. Tech.* 81.(2014) 270.
- [7] N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, V.A. Tsekhomskii, In: *Silver Nanoparticles*, ed. by D.P. Perez, (In-Tech, Croatia, Vukovar, 2010), p. 177.
- [8] V.D. Dubrovin, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov, D.S. Agafonova // *Optical Materials* **36** (2014) 753.
- [9] Н.В. Никоноров, В.А. Цехомский, К.Е. Лазарева // *Оптика и спектроскопия* **107** (2009) 745.

INFLUENCE OF MECHANICAL DEFORMATION AND HEAT TREATMENT ON THE STATE OF SILVER NANOPARTICLES IN PHOTO-THERMO-REFRACTIVE GLASSES

D.A. Klyukin^{*}, A.I. Sidorov, D.A. Ignatiev, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov

ITMO University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: kliukinda@gmail.com

Abstract. This work is devoted to the investigation of the influence of mechanical deformation of photo-thermo-refractive glasses in the temperature range 800-1000 °C on the state of silver nanoparticles. It is shown that halide shell of the silver nanoparticles is

dissolved during the sample stretching. That results in the shift and the increase of the plasmon peak on the absorption spectra. The heat treatment of non-stretched glass at the same temperatures results in the decreasing of the plasmon peak amplitude and in its blue-shift.

Acknowledgments

This work was financially supported by Ministry of Education and Science during the scientific-research work in the frame of the project part of state task in the scientific work area for the task # 11.1227.2014/K.

References

- [1] M. Eichelbaum, K. Rademann // *Advanced Functional Materials* . **19** (2009) 1.
- [2] Y. Chen, J.J. Jaakola, A. Saynatjoki, A. Tervonen, S. Honkanen // *Journal of Raman Spectroscopy* **42** (2011) 936.
- [3] H.-Y. Wu, B.T. Cunningham // *Applied Physics Letters* **98** (2011) 153103.
- [4] V.V. Klimov, *Nanoplasmonics* (Fizmatlit, Moscow, 2009).
- [5] A.I. Ignatev, A.V. Nashchekin, V.M. Nevedomskii, O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, A.P. Solovev, O.A. Usov // *Technical Physics* **56** (2011) 662.
- [6] V.I. Egorov, I.V. Zvyagin, D.A. Klyukin, A.I. Sidorov // *J. Opt. Tech.* 81.(2014) 270.
- [7] N.V Nikonorov, A.I. Sidorov, V.A. Tsekhomskii, In: *Silver Nanoparticles*, ed. by D.P. Perez, (In-Tech, Croatia, Vukovar, 2010), p. 177.
- [8] V.D. Dubrovin, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov, D.S. Agafonova // *Optical Materials* **36** (2014) 753.
- [9] N.V. Nikonorov., V.A. Tsekhomsky., K.E. Lasareva // *Optics and Spectroscopy* **107** (2009) 745.