

А.Д. Замковец, П.П. Першукевич

## Спектрально - люмінесцентні властивості плазмонних наноконкомпозитів при малоінтенсивному ламповому збудженні

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

Вивчені спектрально-люмінесцентні властивості структурно-організованих наноконкомпозитів 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  $\sim 10$  мВт/см<sup>2</sup>) ламповому збудженні на довжині хвилі 450 нм.

**Ключові слова:** люмінесценція, металовмісні наноконкомпозити, поверхневий плазмонний резонанс

*Стаття постуила до редакції 22.05.2011; прийнята до друку 15.12.2011.*

### Вступ

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

Оптичні і оптоелектронні властивості плазмонних 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 плазмонних наноконкомпозитів 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  $(2 - 5) \times 10^{-5}$  Торр. Контроль товщини шарів здійснювався кварцевим датчиком. Спектри пропускання наноконкомпозитів записувалися на спектрофотометрі «Сару 500». Виміри спектрів люмінесценції і спектрів збудження люмінесценції проводилися на автоматизованому спектрофлуориметрі СДЛ-2, що складається зі світосильного 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<sup>2</sup>). Спектри люмінесценції вимірювалися у видимому діапазоні при збудженні 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 наноконкомпозитів Ag-KCl і Ag-ZnS, а також наноструктур Ag і тонких плівок ZnS, що гранічать з повітрям.

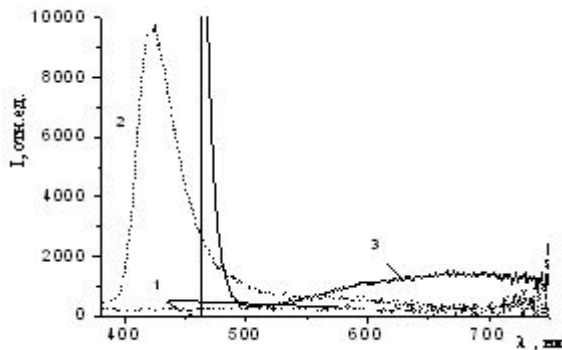
### II. Результати експерименту та їх обговорення

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

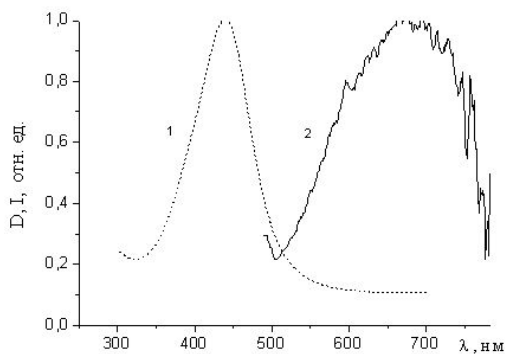
складала 40 нм. Середній розмір часток Ag в моношарі дорівнював 3 – 5 нм, щільність їх упаковки відповідала параметру перекриття  $\sim 0,4$ , поверхнева щільність металу складала  $1,89 \times 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>.

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

Смуга люмінесценції в області  $\sim 550 - 750$  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) нанокompatиту Ag-KCl (крива 1). Збуджуюче випромінювання  $\lambda_{\text{збудж}} = 450$  нм доводиться на область, близьку до максимуму смуги ППРП нанокompatиту. Смуга люмінесценції має напівширину порядку 200 нм, що істотно перевищує напівширину смуги плазмонного поглинання (менше



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



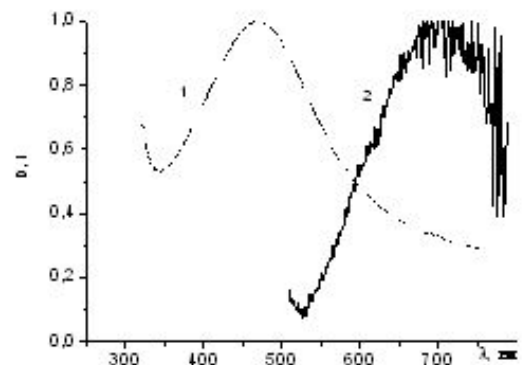
**Рис. 1,б.** Спектри ослаблення (1) і люмінесценції (2) моношаря Ag, розташованого в матриці KCl на кварцовою підкладці при збудженні на довжині хвилі 450 нм.

100 нм). Максимум смуги люмінесценції зрушений відносно максимуму смуги ППРП в довгохвильову область на  $\sim 250$  нм.

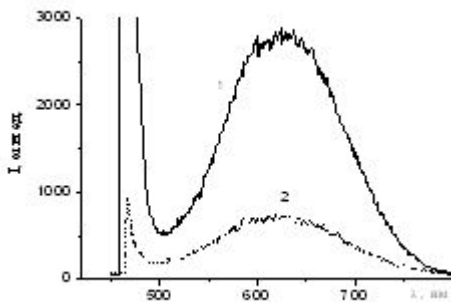
Інтенсивніша смуга люмінесценції спостерігається в синьої області спектру при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 337 нм. Її напівширина складає близько 50 нм. Можна виділити декілька вірогідних причин появи цієї смуги. Відомо, що в спектральній області  $\sim 470 - 530$  нм люмінесцирують монокристали 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, посиленням неоднорідним локальним полем поблизу поверхні металевих наночасток. Такі комплекси можуть виникати при формуванні нанокристалів AgI або утворенні дефектів структури в матриці KCl.

**Наноструктури Ag.** Важливу роль в розглянутих вище нанокompatитах 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 AgI з поверхневою щільністю металу  $1,89 \times 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> (розміри наночасток складають порядку 3-5 нм, параметр перекриття  $\eta \sim 0,4$ ) при збудженні на довжині хвилі 450 нм. Смуга люмінесценції моношару AgI розташована в червоній частині видимого спектрального діапазону, в більш довгохвильової області відносно смуги плазмонного поглинання. Напівширина смуги складає  $\sim 150$  нм, а її максимум доводиться на 680 – 730 нм.

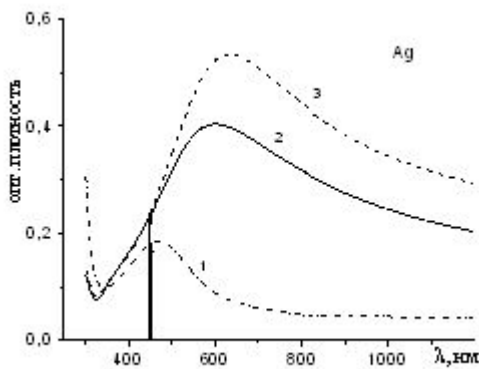
На рис. 3 представлені спектри люмінесценції для щільніших моношарів наночасток срібла. Смуги люмінесценції щільноупакованих шарів Ag2 і Ag3 також розташовані в червоній частині видимого спектрального діапазону, проте їх максимуми



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



**Рис. 3.** Спектри люмінесценції монOSHAR Ag з різною поверхневою щільністю металу на кварцових підкладках при збудженні на довжині хвилі 450 нм: Ag 2 –  $5,5 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> (а); Ag 3 –  $7,66 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> (б).



**Рис. 4.** Спектри оптичної щільності монOSHAR срібла з різною поверхневою щільністю металу на підкладках зі скла (1) і кварцу (2, 3): 1, 2, 3 –  $(1,89; 5,5; 7,66) \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>, відповідно.

зрушені в більш короткохвильову область 600-650 нм відносно максимуму смуги люмінесценції монOSHAR 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  $1,89 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> до  $7,66 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> приводить до посилення інтенсивності смуги ППП і до довгохвильового зрушення максимуму смуги  $\lambda_{\max}$  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

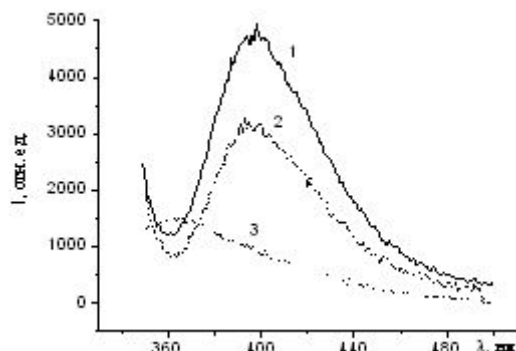
зменшенню для зразків 2 і 3 на рис. 4 оптична щільність в довгохвильовому діапазоні  $\lambda > 700$  нм.

В результаті значного довгохвильового зрушення смуги ППП 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 ослаблення (гасіння) люмінесценції поверхневим плазмонним поглинанням. Порівнюючи інтенсивності смуг люмінесценції наноструктур Ag, можна відзначити, що для монOSHAR Ag1 і Ag2 вони порівнянні по величині, а для монOSHAR Ag3 інтенсивність люмінесценції нижча ~ у 4 рази.

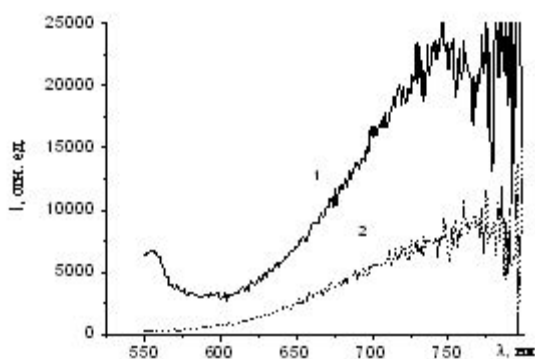
Для монOSHAR Ag з поверхневою щільністю металу  $1,89 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>, як і для композиту Ag - KCl на основі даного монOSHAR Ag, спостерігається ширша смуга люмінесценції, максимум якою розташований в більш довгохвильовій області (на ~ 50 нм). У літературі є зведення про люмінесцентні 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<sup>2</sup>) лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 442 нм. Порівнюючи характеристики смуг люмінесценції для зразків з характеристиками 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 монOSHAR "загострених" виступів між окремими близько розташованими частинами агрегатів наночасток і освітою внаслідок цього областей підвищеної концентрації електромагнітного поля між даними виступами.

**Нанокompозити Ag - ZnS.** Нанокompозити Ag-ZnS були щільноупакованим монOSHAR 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

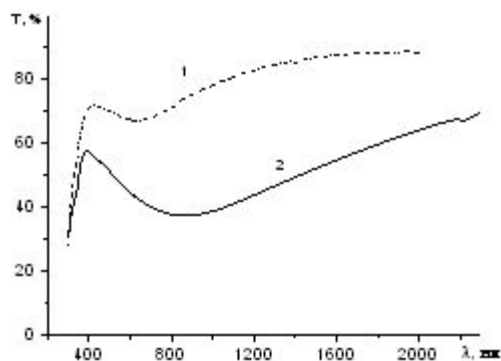
вкладами в люмінесценцію комплексів (наприклад,  $Ag_2S$ ) і наночастинок  $Ag$ , випромінювальними властивостями володіє і сама матриця  $ZnS$ . При збудженні плівки  $ZnS$  випромінюванням  $\lambda = 260$  нм смуга люмінесценції спостерігається в спектральній області 380 – 440 нм, при збудженні на довжині хвилі  $\lambda = 450$  нм досить широка смуга люмінесценції



**Рис. 5,а.** Спектри люмінесценції плівки  $ZnS$  (1), моношару  $Ag$ , розташованого в матриці  $ZnS$  (2) і нанокompatиву  $ZnS-Ag$ , 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 нанокompatиву  $ZnS-Ag$ , що складається з 3 моношарів  $Ag$ , розділених прошарками  $ZnS$ , на кварцових підкладках, при  $\lambda_{збудж} = 450$  нм.

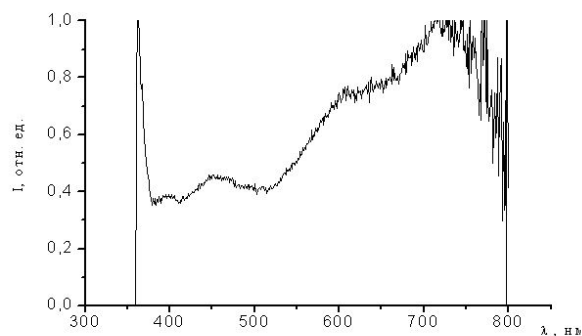


**Рис. 5,в.** Спектри пропускання моношару  $Ag$  з  $\eta \sim 0,6$ , розташованого в матриці  $ZnS$  (1), а також системи  $ZnS-Ag$  (2), що складається з 3 моношарів  $Ag$ , розділених плівками  $ZnS$ , розташованих на кварцових підкладках.

формується на довжинах хвиль 670 – 800 нм.

Розміщення в матриці  $ZnS$  щільноупакованих моношарів наночастинок  $Ag$  приводить до зміни картини люмінесценції. На рис. 5,а приведені спектри люмінесценції плівки  $ZnS$  (1), моношару  $Ag$ , перекриття, що характеризується параметром  $\eta \sim 0,6$ , розташованого в тонкоплівковій матриці  $ZnS$  (2) і нанокompatиву  $ZnS-Ag$  (3), що складається з 3 моношарів  $Ag$  з  $\eta \sim 0,6$ , розділених прошарками  $ZnS$ , при збудженні на довжині хвилі 260 нм. З рис. 5,а видно, що додавання наночастинок  $Ag$  в матрицю  $ZnS$  приводить до ослаблення люмінесценції в синьою області спектру. Збільшення кількості моношарів металевих наночастинок підсилює процес гасіння люмінесценції  $ZnS$ . Такий же ефект ослаблення люмінесценції плівок  $ZnS$  при введенні наночастинок  $Ag$  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 ослабленням системою  $ZnS-Ag$  випромінювання видимого діапазону (див. рис. 5,в). Слід зазначити, що крива ослаблення 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 наночастиками. Інша причина ослаблення люмінесценції в нанокompatивах  $ZnS - Ag$  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 нанокристалів визначаються їх електронними властивостями, які багато в чому залежать від мікрооточення, а також від надлишку або дефіциту атомів металу в сформованих термічним випаром наночастиках. На електронну структуру і спектрально-люмінесцентні властивості може істотно впливати і кисень [6]. За деяких умов люмінесценція в нанокompatивах  $Ag - ZnS$  може спостерігатися в дуже широкому діапазоні, що перекриває практично всю видиму область спектру.



**Рис. 6.** Спектри люмінесценції моношару наночастинок  $Ag$ , розташованого 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 нанокompозиту 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<sup>2</sup>. Такі нанокompозити 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 нанокompозитів Ag - KCl і Ag - ZnS, а також наноструктур Ag і тонких плівок ZnS, що граничать з повітрям. Зареєстрована люмінесценція щільноупакованих моношарів наночасток Ag в спектральній області 550 - 750 нм при малоінтенсивному (щільність потужності ~ 10 мВт/см<sup>2</sup>) 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] T.V. Voloshina, M.N. Levin, M.A. Dronov, T.V. Kaveckaja. Pis'ma v ZhJeTF 32(2), 84 (2006).
- [2] Ch. Pul -ml., F. Oujens. Nanotehnologii (Tehnosfera, Moskva, 2006).
- [3] K. Boren, D. Hafmen. Pogloshhenie i rassejanie sveta malymi chasticami (Mir, Moskva, 1986).
- [4] A.D. Zamkovets, S.M. Kachan, A.N. Ponyavina. Physics and Chemistry of Solid State 4(4), 628 (2003).
- [5] C.D. Geddes, A. Parfenov, I. Gryczynski, J.R. Lakowicz. J.Phys.Chem.B. 107, 9989 (2003).
- [6] N.K. Morozova [i dr.]. Fizika i tehnika poluprovodnikov 39(5), 513 (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](mailto: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<sup>2</sup>) 450 nm lamp excitation have been registered.

**Keywords:** luminescence, metal nanocomposites, surface plasmon resonance