

Т. О. Булавінець, І. Я. Яремчук, Я. В. Бобицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фотоніки

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУР ТИПУ ЯДРО–ОБОЛОНКА В УМОВАХ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

© Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бобицький Я. В., 2018

Виконано моделювання спектральних характеристик наноструктур типу ядро–оболонка, а саме срібло–золото, срібло–мідь, срібло–діоксид титану та діоксид титану–срібло в умовах локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Показано, що зміною товщини оболонки на металевому чи напівпровідниковому ядрі можна керувати спектральним положенням піка поверхневого плазмонного поглинання у видимій області спектра, та оцінено вплив геометричної деформації наноструктур на їхні оптичні характеристики.

Ключові слова: наночастинка, нанооболонка, плазмонний резонанс, переріз поглинання, переріз розсіювання.

T. Bulavinets, I. Yaremchuk, Ya. Bobitski
Lviv Polytechnic National University,
Department of Photonics

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE CORE-SHELL TYPE NANOSTRUCTURES UNDER PLASMON RESONANCE CONDITIONS

© Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya., 2018

In this paper, the spectral characteristics of the core-shell type nanostructures, namely silver–silver, silver–copper, silver–titanium dioxide and titanium dioxide–silver in the conditions of localized plasmon resonance have been theoretically researched for the purpose of their further photonics and plasmonics applications. It is shown that by changing the thickness of the shell on the metal or semiconductor core, one can shift the spectral position of the surface plasmon absorption peak in the visible spectral region and evaluate the influence of deformation of nanostructures on their optical characteristics. It is shown that in the case of bimetallic structures, the spectral position of the absorption and scattering cross sections peaks is not sensitive to changes in the thickness of the shell, only their amplitude changes. In the case of nanostructures such as silver-titanium dioxide there is a clearly pronounced additional peak in the spectra of absorption and scattering cross sections. Such a two-band nature can be explained by the excitation of localized plasmons on two interfaces titanium dioxide/silver and silver/environments. The spectral position of the both peaks of absorption and scattering cross sections is shifted to the long-wave region of the spectrum, when the shell thickness changes and when the nanostructure is deformed (extended) for such type of the nanoshells. The structure of titanium dioxide-silver is characterized by a shift of the second peak into the short-wave region of the spectrum when shell thickness increases and when there are deformations. And the first one is practically not sensitive to such changes. It should be noted that with a certain shell thickness, such structure will have characteristics similar to those of a silver nanoparticle.

Key words: nanoparticle, nanoshell, plasmon resonance, absorption cross-section, scattering cross-section.

Вступ

Наночастинки благородних металів формують окремий клас матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями [1], дослідження яких становить вагомому науково-практичну цінність завдяки широкому діапазону можливих галузей застосування таких матеріалів як чутливих елементів, зокрема сенсорів, фільтрів, хімічних каталізаторів, фотоелектричних пристроїв та хвилеводів тощо. Вагома частка досліджень наночастинок благородних металів, таких як золото та срібло [2] стосується взаємодії металевих наноструктур із електромагнітними хвилями та підсилення їх плазмонного резонансу у видимій області спектра. Резонанс поверхневих плазмонів є важливою оптичною властивістю, притаманною металевим наноструктурам, що виражається у колективному коливанні електронів провідності під впливом електромагнітного поля. Положення піка плазмонного резонансу на спектральній шкалі надзвичайно чутливе до зміни геометричних параметрів наночастинок (розміру та форми), відстані між ними та діелектричних властивостей навколишнього середовища [1, 3].

Іншим класом наноструктур, що характеризуються плазмонним резонансом, є нанооболонки (діелектричне чи напівпровідникове ядро, вкрите тонкою металевою оболонкою, чи навпаки) [4, 5], використання яких уможливорює точне керування спектральними частотами поверхневого плазмонного резонансу за допомогою зміни їхньої просторової геометрії та співвідношення розмірів ядра/оболонки. Завдяки керованим оптичним властивостям плазмонних нанооболонок зростає інтерес до їх використання як функціональних елементів у різних оптичних та біомедичних системах [6–8]. Окрім того, передбачають, що нанооболонки чутливіші до зміни діелектричного середовища, уможливають кероване перенаправлення електромагнітного випромінювання, сприяють вивченню мультипольних поверхневих плазмонних резонансів [9, 10].

У цій роботі теоретично досліджено спектральні характеристики наноструктур типу ядро-оболонка, зокрема срібло-золото, срібло-мідь, срібло-діоксид титану та діоксид титану-срібло в умовах локалізованого поверхневого плазмонного резонансу з метою їх подальшого використання у різних завданнях фотоніки та плазмоніки. Показано, що зміною товщини оболонки на металевому чи напівпровідниковому ядрі можна налаштувати спектральне розташування піка поверхневого плазмонного поглинання у видимій області спектра та здійснено оцінку впливу деформації наноструктур на їхні оптичні характеристики.

Чисельний аналіз спектральних характеристик наноструктур типу ядро-оболонка

На першому етапі досліджень виконано моделювання перерізу поглинання та розсіювання сферичної наночастинки в дипольному наближенні. Як метал використано срібло, показник заломлення якого взято з роботи [11]. Результати дослідження впливу радіуса наночастинки та показника заломлення середовища на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу сферичної наночастинки срібла подано на рис. 1.

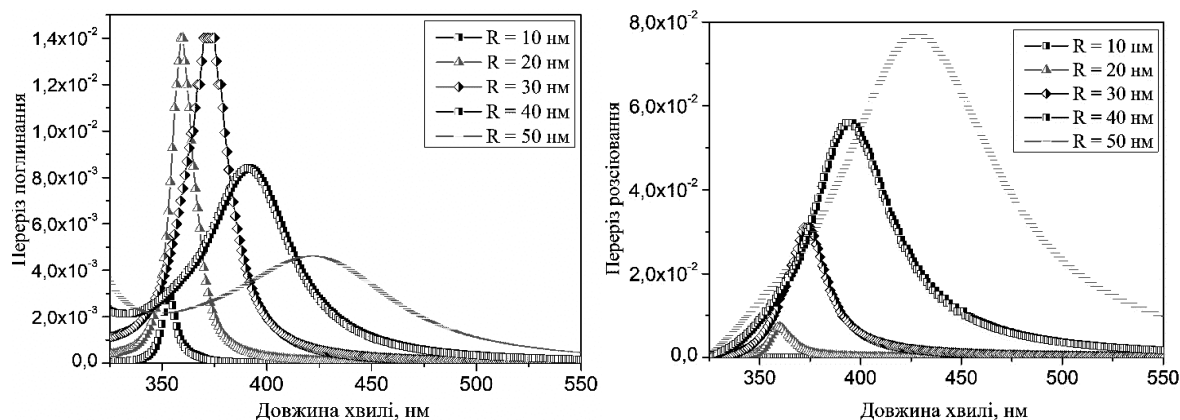


Рис. 1. Вплив радіуса на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу сферичної наночастинки срібла, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,0027

Як видно з рис. 1, спектральне положення піка поглинання/розсіювання практично не змінюється, якщо розміри наночастинок менші за 20 нм. За значно більших розмірів наночастинок, в нашому випадку 40 та 50 нм, положення плазмонного піка зсувається в область більших довжин хвиль. Крім того, спектральна крива істотно розширюється, причому півширини спектрів розсіювання стають ширшими порівняно зі спектрами поглинання. Дослідження впливу показника заломлення середовища на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу сферичної наночастинки срібла показали, що сферичні срібні наночастинки чутливі до зміни показника заломлення навколишнього середовища. Пік поглинання срібних наночастинок діаметром 30 нм, що містяться у повітрі, відповідає довжині хвилі 350 нм, у водному середовищі цей пік відповідає довжині хвилі 430 нм, а у середовищі з показником заломлення 1,43 пік на довжині хвилі 460 нм. Отже, зі зміною показника заломлення навколишнього середовища на 0,1 пік поглинання таких наночастинок зсувається на 30 нм.

Оскільки основним завданням, поставленим у роботі, є дослідження оптичних характеристик структур типу ядро–оболонка, здійснено моделювання перерізу поглинання та розсіювання сферичної наночастинки з напівпровідниковою оболонкою в дипольному наближенні. Загально-відомо, що за допомогою товщини оболонки можна керувати положенням резонансного піка поглинання. Тому в роботі досліджено вплив товщини напівпровідникової оболонки (діоксид титану, показник заломлення використано з роботи [12]) на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу сферичної металеві наночастинки (срібло). Результати показали, що зі збільшенням товщини оболонки від 2 до 10 нм пік поглинання/розсіювання наноструктури Ag–TiO₂ зсувається в довгохвильову область (див. рис. 2), причому амплітуда перерізу поглинання зростає, а перерізу розсіювання зменшується.

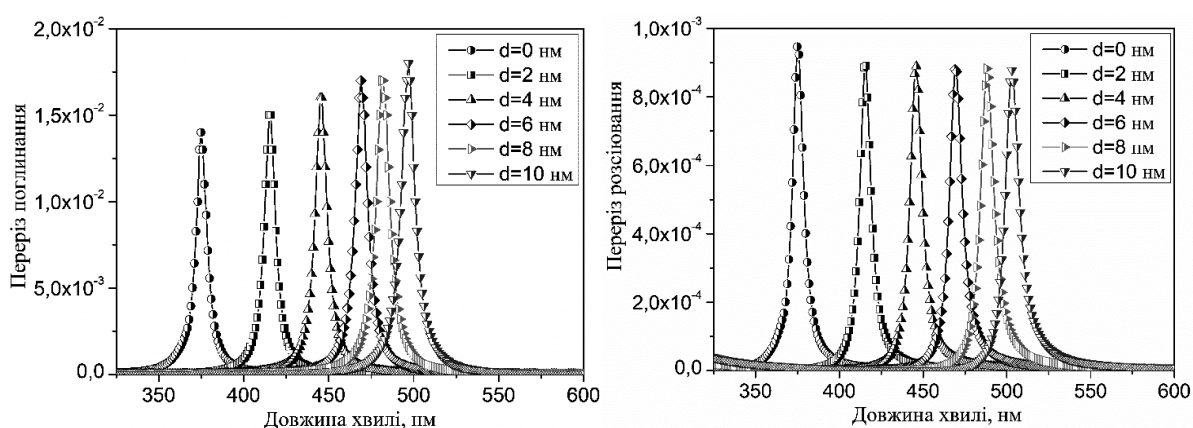


Рис. 2. Вплив товщини оболонки TiO₂ на спектральні характеристики сферичної наночастинки срібла діаметром 30 нм, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33

Зовсім інша ситуація спостерігається під час моделювання перерізу поглинання та розсіювання сферичної біметалевої наночастинки (ядро–метал, оболонка–метал) у дипольному наближенні. Вибрано два типи біметалевих наночастинок, а саме срібло–золото, срібло–мідь. Показники заломлення золота та міді використано з роботи [11]. Товщина оболонки, як і в попередньому випадку, змінюється від 2 до 10 нм. Всі дослідження виконано для частинок, розміщених у середовищі з показником заломлення 1,33. У випадку наноструктури срібло–золото зі збільшенням товщини золотої оболонки спектральне положення піків поглинання та розсіювання зміщується в довгохвильову область на 4 нм (див. рис. 3). За товщини оболонки 2 нм у спектрах перерізів поглинання та розсіювання спостерігається додатковий пік на довжині хвилі 380 нм. Однак зі збільшенням товщини оболонки цей пік зникає, а амплітуда головного піка зростає.

У випадку наноструктури срібло–мідь спостерігається протилежна ситуація (див. рис. 4). За товщини оболонки 2 нм чітко виражений пік перерізу поглинання/розсіювання на довжині хвилі 385 нм, та зі збільшенням товщини оболонки він не зникає, а його амплітуда зростає. Водночас другий пік, розміщений в області більших довжин хвиль, можна візуально ідентифікувати лише за

товщини оболонки 6 нм. Крім того, амплітуда другого піка менша в декілька разів порівняно з амплітудою першого піка. Однак, як і для випадку із золотою оболонкою, зсув піків перерізів поглинання та розсіювання не є значним. Отже, для того щоб керувати спектральним положенням піків поглинання та розсіювання, краще використовувати наноструктури типу ядро–метал, оболонка–напівпровідник.

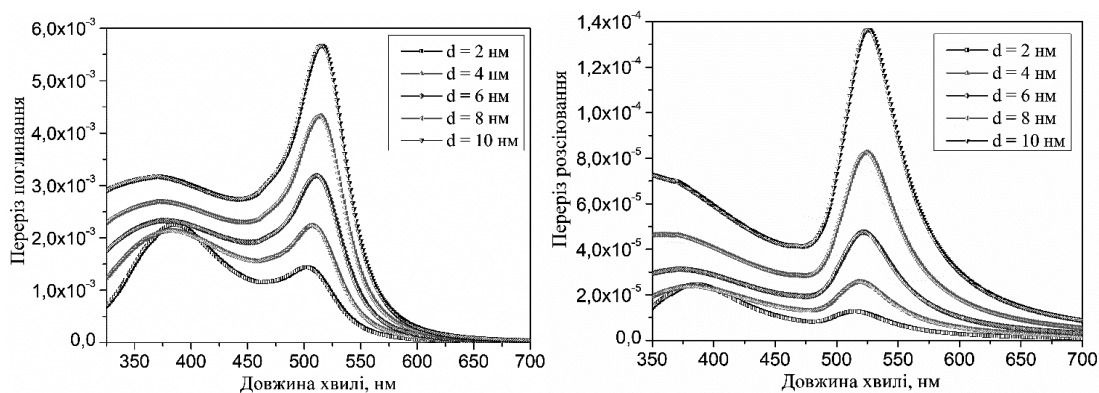


Рис. 3. Вплив товщини золотої оболонки на спектральні характеристики сферичної наночастинки Ag діаметром 30 нм, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33

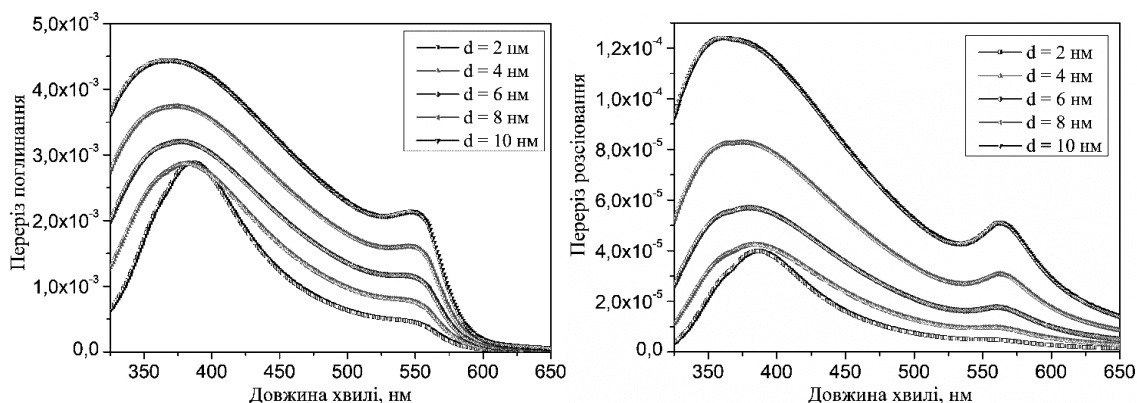


Рис. 4. Вплив товщини мідної оболонки на спектральні характеристики сферичної наночастинки Ag діаметром 30 нм, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33

Однак виникає запитання: які спектральні характеристики матиме обернена наноструктура, а саме ядро–напівпровідник, оболонка–метал? Тому виконано моделювання перерізу поглинання та розсіювання сферичної напівпровідникової наночастинки (діоксид титану) з металевією оболонкою (срібло) в дипольному наближенні. Дослідження впливу товщини металевією оболонки напівпровідникової наночастинки на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу показало, що така структура характеризуватиметься двома піками поглинання/розсіювання, як показано на рис. 5. Таку двосмугову природу можна пояснити збудженням локалізованих плазмонів на двох інтерфейсах – діоксид титану–срібло та срібло–навколишнє середовище.

Варто зазначити, що положення першого резонансного піка, який міститься приблизно на довжині хвилі 350 нм, практично не чутливе до зміни товщини оболонки, а саме зсуву на 1–2 нм у довгохвильову область. В цьому випадку змінюється лише амплітуда – зростає. Другий резонансний пік зсувається в короткохвильову область, причому зсув достатньо великий. Другий резонансний пік перерізів поглинання та розсіювання міститься на довжині хвилі 875 нм за товщини оболонки 2 нм. За товщини оболонки 10 нм він зсувається на довжину хвилі 500 нм. Амплітуда другого піка також зростає зі збільшенням товщини оболонки.

Можна припустити, що у разі збільшення товщини оболонки обидва піки об'єднуються і така наноструктура матиме характеристики, аналогічні простій наночастинці срібла, тобто властивості металу домінуватимуть.

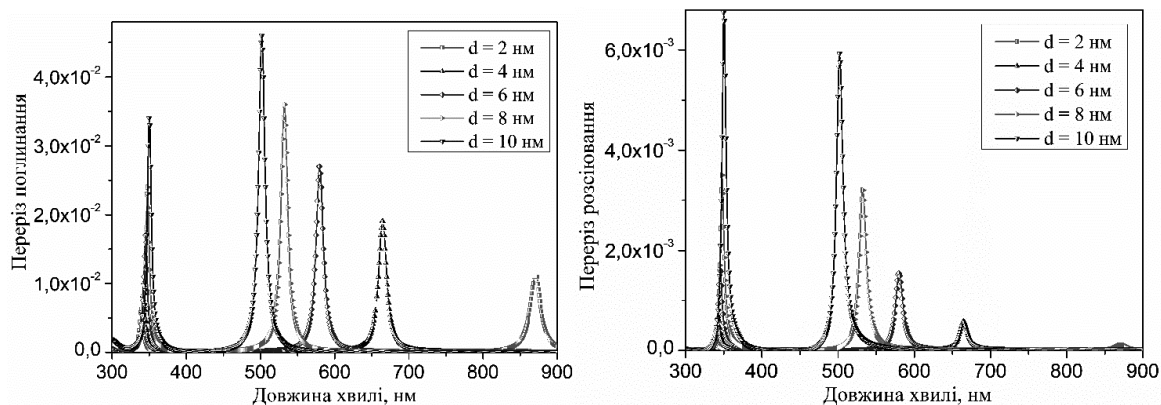


Рис. 5. Вплив товщини срібної оболонки на спектральні характеристики сферичної наночастинки TiO_2 діаметром 30 нм, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33

Оскільки на практиці виготовити наноструктури ідеально сферичної форми важко, то наступним кроком наших досліджень було моделювання перерізу поглинання та розсіювання деформованого наноеліпсоїда обертання в дипольному наближенні. Дослідження впливу співвідношення розміру осей металевого наноеліпсоїда на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу показало, що деформація (видовження) сферичної наночастинки приводить до виникнення додаткового піка поглинання/розсіювання (див. рис. 6). Відстань між цими піками залежить від величини деформації.

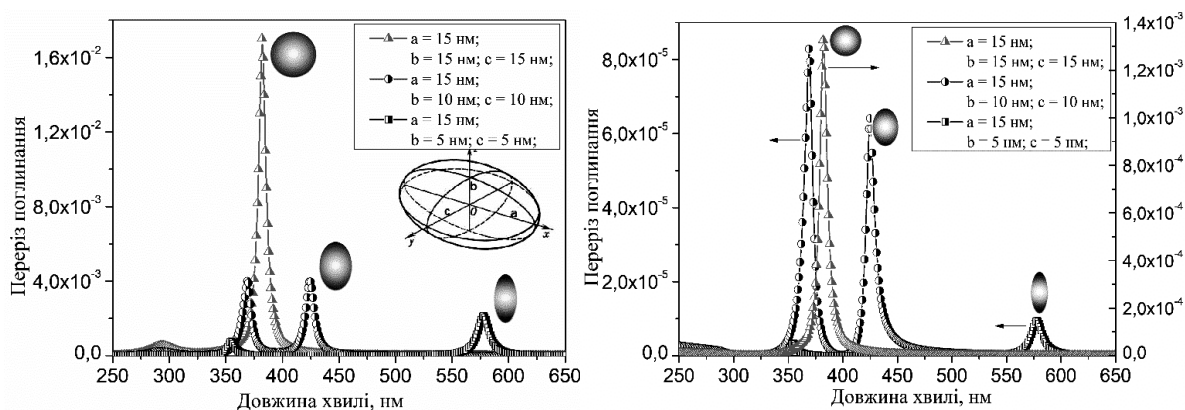


Рис. 6. Вплив співвідношення розміру осей на спектральні характеристики срібного наноеліпсоїда, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33

Аналогічні дослідження виконано для наноструктур типу ядро-Ag, оболонка- TiO_2 (рис. 7) та ядро- TiO_2 , оболонка-Ag (рис. 8) за сталої товщини оболонки 5 нм.

Деформація (видовження) сферичної наночастинки типу ядро-срібло, оболонка-діоксид титану призводить до зсуву положення піків поглинання/розсіювання в довгохвильову область, як показано на рис. 7. Амплітуда другого піка зростає зі збільшенням деформації. Крім того, видовження наноструктури призводить до збільшення відстані між піками, для прикладу, для недеформованої наноструктури (вісь $a=15$ нм, вісь $b=15$ нм) відстань між піками поглинання становить 110 нм, а у випадку структури з осями $a=15$ нм, вісь $b=5$ нм, ця відстань близька до 274 нм. Варто зазначити, що для такої структури переріз поглинання є набагато більшим за переріз розсіювання.

У випадку наноструктури ядро-діоксид титану, оболонка-срібло видовження призводить до зсуву піка поглинання у короткохвильову область (див. рис. 8). Варто зазначити, що зсувається лише другий пік, положення першого залишається незмінним у разі деформації.

Наступний крок – дослідження впливу товщини оболонки наноеліпсоїда обертання на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу. Такі дослідження виконано також для двох типів наноструктур типу ядро-срібло, оболонка-діоксид титану (див. рис. 9) та ядро-діоксид титану, оболонка-срібло (див. рис. 10), за сталого співвідношення між осями $a/b=15/10$ нм.

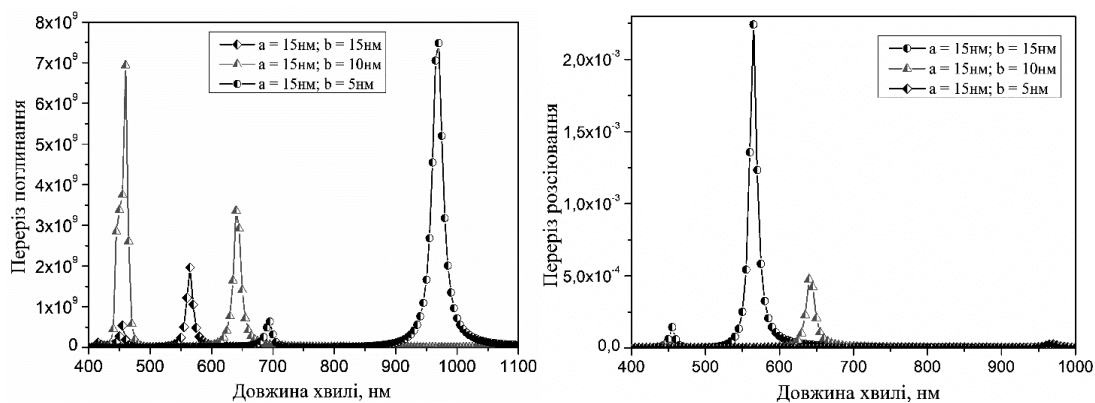


Рис. 7. Вплив співвідношення розміру осей наноеліпсоїда (срібло) з оболонкою (діоксид титану) на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33, товщина оболонки 5 нм

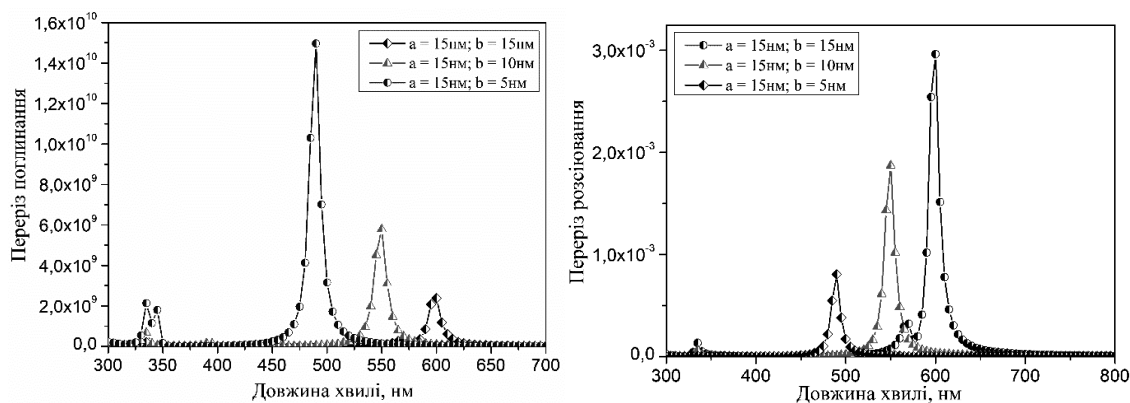


Рис. 8. Вплив співвідношення розміру осей наноеліпсоїда (діоксид титану) з оболонкою (срібло) на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33, товщина оболонки 5 нм

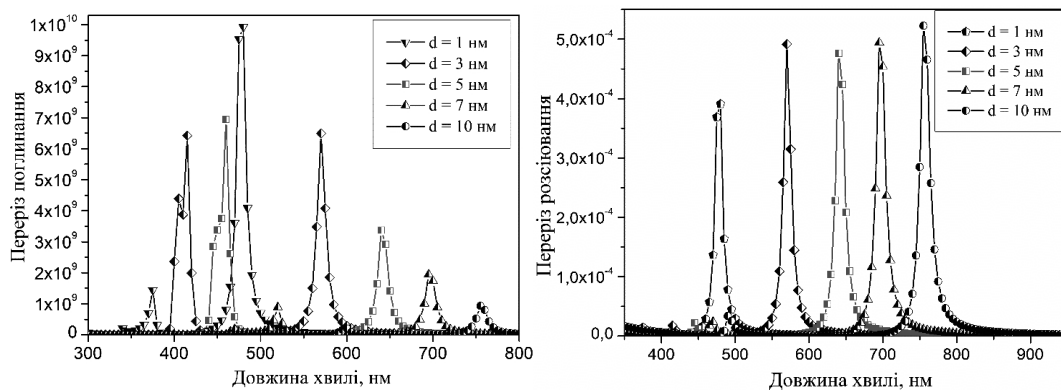


Рис. 9. Вплив товщини оболонки (діоксид титану) наноеліпсоїда (срібло) на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33, осі еліпсоїда $a=15$ нм, $b=10$ нм

У випадку наноструктури ядро–срібло, оболонка–діоксид титану зі збільшенням товщини оболонки відбувається зсув піків поглинання/розсіювання у довгохвильову область (рис. 9). Відстань між піками залишається сталою за різної товщини оболонки, однак амплітуда піків перерізу поглинання зменшується зі збільшенням товщини оболонки, а амплітуда перерізу розсіювання, навпаки, зростає.

Що стосується структури ядро–діоксид титану, оболонка–срібло, то, як і для всіх досліджених вище такого типу наноструктур, перший пік перерізів поглинання/розсіювання залишається не

чутливим до зміни товщини оболонки, а другий пік зміщується в короткохвильову область (рис. 10). Амплітуда перерізу поглинання, як і для структури ядро–срібло оболонка–діоксид титану, зменшується зі збільшенням товщини оболонки, а амплітуда перерізу розсіювання зростає. Можна впевнено сказати, що зі збільшенням товщини оболонки наноеліпсоїда обидва піки об'єднуються і він поводитиметься як срібний наноеліпсоїд.

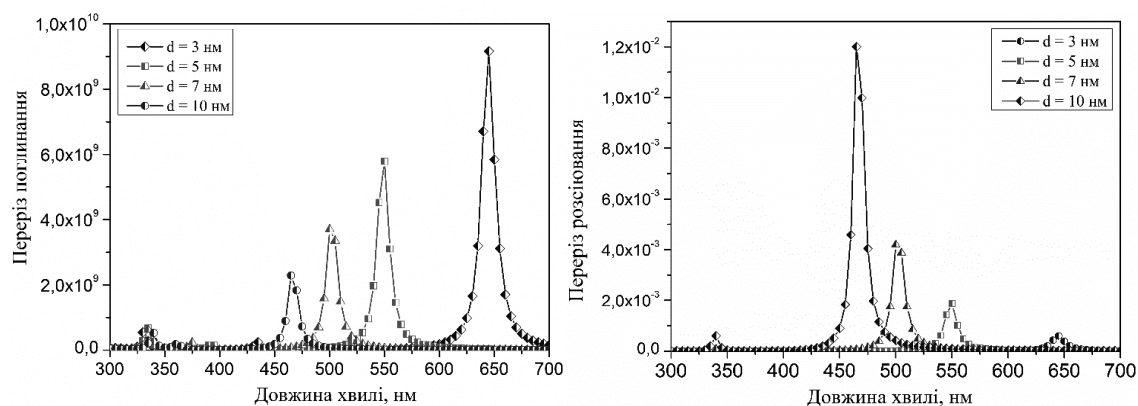


Рис. 10. Вплив товщини оболонки (срібло) наноеліпсоїда (діоксид титану) на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу, що міститься у середовищі з показником заломлення 1,33, осі еліпсоїда становлять $a=15$ нм, $b=10$ нм

Висновки

Теоретично досліджено спектральні характеристики наноструктур типу ядро–оболонка, а саме срібло–золото, срібло–мідь, срібло–діоксид титану та діоксид титану–срібло. Показано, що у випадку біметалевих структур спектральне положення піків перерізів поглинання та розсіювання є не чутливим до зміни товщини оболонки, змінюється лише їх амплітуда. У випадку наноструктур типу срібло–діоксид титану спектральне положення піків перерізів поглинання та розсіювання зсуваються в довгохвильову область спектра як у разі зміни товщини оболонки, так і у разі деформації (видовження) наноструктури. Наноболонка діоксид титану – срібло характеризується зсувом другого піка в короткохвильову область спектра як у разі збільшення товщини оболонки, так і за деформації, причому перший практично не чутливий до таких змін. Варто зазначити, що за певної товщини оболонки така структура матиме характеристики, аналогічні срібній наночастинці.

1. Maier S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
2. Климов В. В. *Наноплазмоника*. – М.: Физматлит, 2010.
3. Barnes W. L. *Surface plasmon subwavelength optics*. / W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen / *Nature*. – 2003. – Vol. 424. – No. 6950. – P. 824–830.
4. Liu C. *Theoretical Assessment of Localized Surface Plasmon Resonance Properties of Au-Interlayer-Ag Multilayered Nanoshells* / C. Liu, J. Lv, Z. Liu, S. Zheng, Q. Liu, T. Sun, P. K. Chu / *Plasmonics*. – 2016. – Vol. 11. – No. 6. – P. 1589–1595.
5. Shishodia M. S. *Theory of energy transfer interactions near sphere and nanoshell based plasmonic nanostructures* / M. S. Shishodia, B. D. Fainberg, A. Nitzan / *Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties IX*,. – 2011. – Vol. 8096. P. 80961G-1–80961G-5.
6. Kalele S. *Nanoshell particles: synthesis, properties and applications* / S. Kalele, S. W. Gosavi, J. Urban, S. K. Kulkarn / *Current Science*. – 2006. – P. 1038–1052.
7. Tam F. *Geometrical parameters controlling sensitivity of nanoshell plasmon resonances to changes in dielectric environment* / F. Tam, C. Moran, N. Halas / *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – No. 45. – P. 17290–17294.
8. Ochsenkühn M. A. *Nanoshells for surface-enhanced Raman spectroscopy in eukaryotic cells: cellular response and sensor development* / M. A. Ochsenkühn, P. R. Jess, H. Stoquert, K. Dholakia, C. J. Campbell / *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3. – No. 11. – P. 3613–3621.
9. Durach M. *Nanoplasmonic renormalization and enhancement of Coulomb interactions* / M. Durach, A. Rusina,

V. I. Klimov, M. I Stockman / *New Journal of Physics*. – 2008. – Vol. 10. – No. 10. – P. 105011-1–105011-14.
10. Taylor A. B. *Single-molecule plasmon sensing: current status and future prospects*. / A. B. Taylor, P. Zijlstra / *ACS Sensors*. – 2017. – Vol. 2. – No. 8. – P. 1103–1122. 11. Fitio V. *Analytical approximations of the noble metals dielectric permittivity*. / V. Fitio, O. Vernygor, I. Yaremchuk, Y. Bobitski / *IEEE 14th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET-2018)*. – 2018, February. – P. 426–430. 12. I. Bodurov, *Modified design of a laser refractometer* / I. Bodurov, I. Vlaeva, A. Viraneva, T. Yovcheva, S. Sainov / *Nanoscience & Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 16. – P. 31–33.

References

1. Maier S. A. (2007) *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media. 2. Климов В. В. (2010). *Наноплазмоника*. Физматлит. 3. Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W. (2003), “Surface plasmon subwavelength optics”, *Nature*, vol. 424, no 6950, pp. 824–830. 4. Liu C., Lv J., Liu Z., Zheng S., Liu Q., Sun T., Chu P. K. (2016), “Theoretical Assessment of Localized Surface Plasmon Resonance Properties of Au-Interlayer-Ag Multilayered Nanoshells”, *Plasmonics*, vol. 11, no 6, pp. 1589–1595. 5. Shishodia M. S., Fainberg B. D., Nitzan A. (2011), “Theory of energy transfer interactions near sphere and nanoshell based plasmonic nanostructures”, *Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties IX*, vol. 8096, pp. 80961G-1–80961G-5. 6. Kalele S., Gosavi S. W., Urban J., Kulkarni S. K. (2006), “Nanoshell particles: synthesis, properties and applications”, *Current Science*, pp.1038–1052. 7. Tam F., Moran C., Halas N. (2004), “Geometrical parameters controlling sensitivity of nanoshell plasmon resonances to changes in dielectric environment”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no 45, pp. 17290–17294. 8. Ochsenkühn M. A., Jess P. R., Stoquert H., Dholakia K., Campbell C. J. (2009), “Nanoshells for surface-enhanced Raman spectroscopy in eukaryotic cells: cellular response and sensor development”, *ACS Nano*, vol. 3, no 11, pp. 3613–3621. 9. Durach M., Rusina A., Klimov V. I., Stockman M. I. (2008), “Nanoplasmonic renormalization and enhancement of Coulomb interactions”, *New Journal of Physics*, vol. 10, no 10, pp. 105011-1–105011-14. 10. Taylor A. B., Zijlstra P. (2017), “Single-molecule plasmon sensing: current status and future prospects”. *ACS Sensors*, vol. 2, no 8, pp. 1103–1122. 11. Fitio V., Vernygor, O., Yaremchuk, I., & Bobitski, Y. (2018, February). *Analytical approximations of the noble metals dielectric permittivity*. *IEEE 14th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET-2018)*, pp. 426–430. 12. Bodurov I., Vlaeva I., Viraneva A., Yovcheva T., Sainov S. (2016) “Modified design of a laser refractometer”, *Nanoscience & Nanotechnology*, vol. 16, pp. 31–33.