

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

JOURNAL
OF APPLIED
SPECTROSCOPY

<http://imaph.bas-net.by/JAS>

3

МАЙ — ИЮНЬ

2003

ТОМ 70

ОПТИЧЕСКИЕ РЕЗОНАНСЫ СИСТЕМ НАНОЧАСТИЦ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Г. П. Шевченко^{a*}, А. Н. Понявина^b, С. М. Качан^b, З. М. Афанасьева^a, В. С. Гурин^a

УДК 535.343.539.184:541.1

^a НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
220080, Минск, ул. Ленинградская, 14; e-mail: shevchenko@fhp.bsu.unibel.by

^b Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, Минск

(Поступила 18 декабря 2002)

Теоретически и экспериментально исследованы особенности формирования спектров плазменного резонансного поглощения двухслойных наночастиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой. На примере системы $\text{AgI}-\text{Ag}$ показана двухпиковая структура плазменных резонансов наночастиц с металлической оболочкой. Модель ограничения длины свободного пробега электронов проводимости, предложенная Крейбигом для описания размерной зависимости оптических постоянных однородных сферических металлических наночастиц, распространена на случай, когда металл сосредоточен в оболочке частицы. Установлено, что учет размерных эффектов приводит к уменьшению интенсивности плазменных резонансов поглощения и их уширению, однако двухпиковая структура спектров сохраняется. Изучено влияние гранулярности металлической оболочки и степени полидисперсности частиц на спектральное положение, полуширину и абсолютную величину резонансов поглощения.

Ключевые слова: металлоконтактные наночастицы, резонансы плазменного поглощения.

Special features of the formation of the plasmon resonance absorption spectra of double-layer nanoparticles with a dielectric core and metallic shell were investigated theoretically and experimentally. The two peaks of the surface plasmon resonances were observed on the example of the $\text{AgI}-\text{Ag}$ system. The model of the conductivity electron free path limitation suggested by Kreibig for describing the dimensional dependence of the optical constants of homogeneous spherical metallic nanoparticles was extended to the case where metal is located in the shell of a particle. It is established that allowance for the size effect leads to a decrease in plasmon resonance absorption and expansion, with the two-peak band structure being preserved. The influence of the metallic shell granularity and the degree of the polydispersity of particles on the spectral position, halfwidth, and the absolute value of absorption resonances was investigated.

Keywords: metalline nanoparticles, plasmon absorption spectra.

Введение. В настоящее время металлоконтактные наноструктуры активно исследуются как материалы, перспективные для микро- и оптоэлектроники, лазерной физики [1—4]. Изучение оптических свойств двухслойных металлоконтактных наночастиц представляет особый интерес, так как изменение параметров внутренней структуры наночастицы дает дополнительные возможности управления их линейными и нелинейными оптическими характеристиками по сравнению с элементами на основе однородных металлических наночастиц. Наиболее важной особенностью является впервые наблюдавшаяся в [5] двухпиковая структура оптических спектров поглощения системы наночастиц, состоящих из диэлектрического ядра и металлической оболочки. В [6] раздвоение пика поверхностного плазмона объясняется существованием в таких частицах плазменных колебаний электронной плотности не только на внешней поверхности частицы, но и на внутренней поверхности металлической оболочки. В этой работе с квантово-механических позиций исследована также размерная зависимость частот обоих плазмонов. В [7, 8] теоретически показано, что по мере уменьшения объемной доли металла в двухслойной частице разница в частотах этих резонансов увеличивается, а их относительная интенсивность может регулироваться изменением соотношения между значениями диэлектрической проницаемости материала ядра наночастицы и окружающей среды.

OPTICAL RESONANCES OF THE SYSTEMS OF NANOPARTICLES WITH A METALLIC SHELL

G. P. Shevchenko^{a*}, A. N. Ponyavina^b, S. M. Kachan^b, Z. M. Afanas'eva^a, and V. S. Gurin^a (^a Scientific-Research Institute for Physicochemical Problems, Belarusian State University, 14 Leningradskaya Str., Minsk, 220080, Belarus; e-mail: shevchenko@fhp.bsu.unibel.by; ^b Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

Данная работа посвящена недостаточно изученному к настоящему времени вопросу о механизмах уширения плазменных резонансов двухслойных наночастиц, которое существенно влияет на возможность разрешения двухпиковой структуры спектров поглощения. Эти механизмы определяются как фундаментальными причинами (например, рассматриваемой нами далее размерной зависимостью оптических постоянных металлической оболочки), так и обстоятельствами, которые могут быть устранены за счет дальнейшего совершенствования технологических процессов получения металлосодержащих наночастиц. Из числа таких факторов для используемых нами методик формирования наночастиц с оболочкой из серебра при фотолизе и химическом восстановлении ультрадисперсного AgI в коллоидных растворах наиболее существенны и исследованы в данной работе полидисперсность двухслойных наночастиц и гранулярность металлической оболочки.

Методика эксперимента. В настоящее время проблему получения металлических ультрадисперсных частиц решают с помощью как физических, так и химических методов. При применении физических методов (в частности, наиболее эффективного из них — метода испарения в газовой атмосфере) образуются беспримесные частицы с чистой поверхностью, которые требуют создания вокруг себя защитной оболочки для предотвращения коагуляции [9, 10]. Процесс образования частиц с использованием методов коллоидной химии во многих случаях является собственно гетерогенным — металлические оболочки образуются на малых посторонних ядрах за счет агрегации металлических молекулярных кластеров из раствора на поверхность ядра или восстанавливаются в ходе твердофазных реакций из материала первичных неметаллических частиц [11, 12]. При этом существует возможность создания сферических наночастиц с регулируемыми общим размером и толщиной металлической оболочки.

В настоящей работе использованы методики формирования наночастиц с оболочкой из серебра при фотолизе и химическом восстановлении ультрадисперсного AgI в коллоидных растворах. Коллоидные растворы AgI получали взаимодействием разбавленных водных растворов AgNO_3 и KI при разных мольных соотношениях Ag^+/I^- со стабилизацией поливиниловым спиртом. Химическое восстановление AgI проводили борогидридом натрия ($\text{AgI}: \text{NaBH}_4 = 1:10$), фотолиз — излучением УФ лампы с интенсивностью 0.01 Вт/см². Образцы исследовали с применением методов оптической спектроскопии, электронной микроскопии (ЭМ) и рентгенофазового анализа.

Процесс химического восстановления коллоидов AgI, размеры частиц в которых не выходят за пределы 5—40 нм, происходит практически без индукционного периода с образованием высокодисперсного серебра, что подтверждается рентгенографическим исследованием осадков, выделенных из коллоидных растворов после восстановления AgI. Отсутствие на рентгенограммах дифракционных пиков AgI свидетельствует о его полном восстановлении до серебра. По данным ЭМ-исследования, образующиеся после восстановления AgI наночастицы серебра характеризуются меньшими (в 2—3 раза по сравнению с исходными частицами AgI) размерами и более узким распределением по размерам.

Временная эволюция спектров ослабления (обусловленных поглощением и рассеянием света) коллоидов AgI в процессе восстановления представлена на рис. 1, а. В начальный период восстановления коллоидов AgI в их спектрах в видимой области появляются две полосы ослабления (два пологих максимума при 420 и 500 нм). По мере восстановления эти максимумы сближаются и трансформируются в один ($\lambda_{\max} = 445$ нм) с одновременным заметным ростом интенсивности полосы. Широкая полоса ослабления

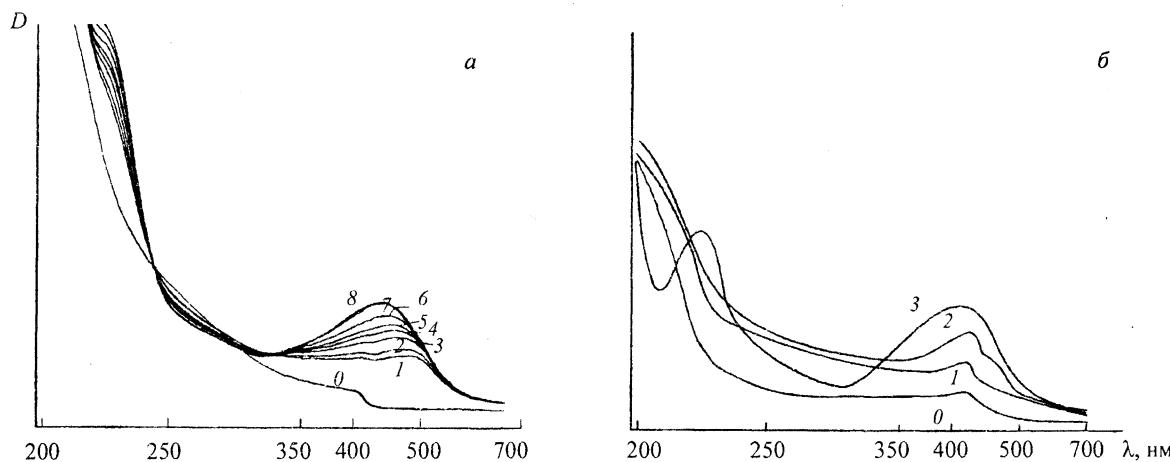


Рис. 1. Спектры ослабления коллоидов AgI: а — в процессе восстановления NaBH_4 , $t = 1-60$ с (1—8 соответственно); б — после облучения дозой 0.2 (1), 1.0 (2) и 5.0 Дж/см² (3); 0 — исходный колloid AgI

с $\lambda_{\max} = 445$ нм соответствует полному восстановлению AgI до металлического серебра. В УФ области со временем наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне 230—330 нм и наличие двух изобестических точек (при $\lambda = 242$ и 322 нм), первая из которых обусловлена появлением ионов Γ , а вторая — ультрадисперсного серебра.

Анализ характера изменения спектров ослабления AgI со средним размером частиц 7 нм в процессе восстановления NaBH₄ (переход от двухпиковой структуры к однопиковой) с учетом ЭМ-данных позволяет предположить, что восстановление AgI → Ag протекает по твердофазному механизму через формирование промежуточных структур ядро (AgI)—оболочка (Ag). Существенно, что при этом оболочка не является сплошной, а состоит из наночастиц серебра, которые можно рассматривать как продукт рекристаллизации первично образующихся кластеров серебра, стабилизированных поверхностью AgI. Гранулярность Ag-оболочки, обеспечивая постоянный доступ восстановителя к поверхности AgI, делает возможным протекание процесса восстановления AgI до конца. Дополнительное подтверждение гранулярности оболочки — наблюдаемый на конечной стадии восстановления факт диспергирования (распада) исходных частиц на более мелкие наночастицы серебра.

При облучении УФ светом коллоидных растворов AgI с частицами размером >10 нм (в случае коллоидов с частицами меньшего размера эффективность фотолиза резко уменьшается), по данным оптической спектроскопии (рис. 1, б), возрастает интенсивность поглощения, характерного для AgI. Наряду с изменением формы полосы на некоторых стадиях можно отметить ее двухпиковую структуру (рис. 1, б, кривая 2). Такой характер изменения спектра, так же, как и в описанном выше случае восстановления коллоидов AgI, свидетельствует об образовании оболочки из фотолитического серебра на поверхности частиц AgI.

Модель расчета спектров ослабления. В приближении однократного некогерентного рассеяния оптическая плотность полидисперсного образца, представляющего собой смесь частиц различных размеров, пропорциональна усредненному сечению ослабления:

$$S = \frac{\sum_j n_j Q_{\text{ext},j} \pi R_j^2}{\sum_j n_j}, \quad (1)$$

где n_j — концентрация частиц j -го сорта; R_j — радиус частицы j -го сорта; $Q_{\text{ext},j}$ — фактор эффективности ослабления излучения частицей j -го сорта.

В случае двухслойных частиц для численных расчетов Q_{ext} можно использовать строгое решение задачи рассеяния на однородном шаре в оболочке постоянной толщины [13, 14]:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\rho_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (2)$$

где $\rho_2 = 2\pi R/\lambda$ — параметр дифракции всей частицы; a_n и b_n — коэффициенты ряда рассеяния, зависящие от внешнего радиуса частицы R , радиуса ядра r , диэлектрических постоянных ядра и оболочки. При проведении численных расчетов с использованием формул (1) и (2) мы рассматривали частицы с Ag-оболочкой и ядром из диэлектрического материала ($n = 2.2$, $k = 0$), находящиеся в непоглощающей матрице ($n = 1.4$). Показатели преломления диэлектрических материалов выбирались близкими к показателям преломления использованных в эксперименте йодида серебра (ядро слоистых наночастиц) и поливинилового спирта (матрица).

Поскольку в условиях нашего эксперимента толщины металлических оболочек на наночастицах сравнимы со средней длиной свободного пробега электронов проводимости в массивном металле l_0 , при расчетах использованы размерно-зависимые значения комплексной диэлектрической проницаемости серебра. Размерная зависимость вводилась в рамках модели ограничения длины свободного пробега электронов проводимости (ОДСПЭ), предложенной в [15, 16] и учитывающей дополнительное затухание электронов проводимости в металлической наночастице за счет их столкновений с поверхностью частицы:

$$\gamma_R = \gamma_0 + \frac{v_F}{L}, \quad (3)$$

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми; γ_0 — средняя частота столкновений (т. е. постоянная затухания) в объемном веществе; L — эффективная средняя длина пробега электрона до столкновения с границей. В предположении изотропного рассеяния на границе металлическая частица—диэлектрическая матрица для сферической частицы $L = R$ [15, 16].

В работе [7] модель ОДСПЭ модифицирована для частиц с металлической оболочкой с учетом того, что для металлоконтактных частиц произвольной формы величина L может быть определена отношением

$$L = \frac{\int \int L(r', \theta) \rho(\theta) d\Omega d^2 r'}{\int \int \rho(\theta) d\Omega d^2 r'}, \quad (4)$$

где $L(r', \theta)$ — длина свободного пробега электрона, покидающего бесконечно малый элемент поверхности $d^2 r'$ под углом θ ; $\rho(\theta)$ — плотность вероятности рассеяния под углом θ ; Ω — телесный угол; S — площадь поверхности металла.

В [7] показано, что для частицы радиуса R с диэлектрическим ядром радиуса r и металлической оболочкой толщиной $h = R - r$ в предположении диффузного отражения электронов как от внешней (S_R), так и от внутренней (S_r) границы металлической оболочки справедливо соотношение:

$$L_{ob}(R, a) = R \left[\frac{1}{1+a^2} - \frac{a}{2} - \frac{1}{4} \frac{(1-a^2)}{(1+a^2)} (1-a) \ln \frac{(1-a)}{(1+a)} \right], \quad (5)$$

где $a = r/R$ и $0 < a < 1$. При $r \rightarrow 0$ (частица становится однородной металлической) из (5) имеем $L_{ob} \rightarrow R$, что совпадает с полученным в [15, 16] выражением для металлической сферы.

Спектральные зависимости комплексной размерно-зависимой диэлектрической проницаемости сферической оболочки из серебра $\epsilon(\lambda, R, r)$, рассчитанные при различных значениях объемной доли серебра f в частице радиуса R , представлены на рис. 2, а и б (см. вставки). При расчетах, как и в [15, 16], использовалось разделение взятой из эксперимента [17] диэлектрической проницаемости массивного металла на две части, соответствующие вкладу свободных и связанных электронов. Полагалось, что диэлектрическая проницаемость, обусловленная вкладом связанных электронов, не зависит от геометрических параметров частицы. Диэлектрическая проницаемость, обусловленная вкладом свободных электронов, рассчитывалась по формуле Друде с учетом размерного эффекта в соответствии с выражением (5). При этом использовались следующие значения параметров: $\gamma_0 = 0.25 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $\omega_p = 1.38 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, где $\omega_p = \sqrt{\frac{\bar{n}e^2}{m^* \epsilon_0}}$ — плазмен-

ная частота (\bar{n} — концентрация свободных электронов; m^* и e — эффективная масса и заряд электрона).

Из вставок на рис. 2 видно, что учет ограничения длины свободного пробега в случае частиц с оболочкой приводит к увеличению как мнимой (ϵ''), так и действительной (ϵ') части диэлектрической проницаемости металлической оболочки во всем видимом диапазоне. Причем при одной и той же доле металла в частице значения ϵ' , ϵ'' тем больше, чем меньше общий размер частицы (и, соответственно, толщина оболочки).

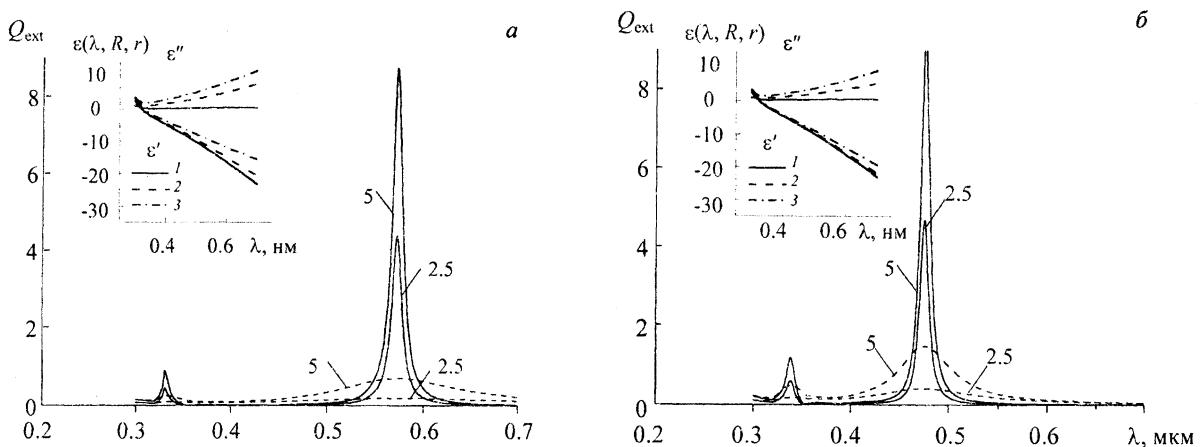


Рис. 2. Факторы эффективности ослабления частицы с диэлектрическим ядром и Ag-оболочкой, рассчитанные без учета (сплошная линия) и с учетом (штриховая) размерной зависимости диэлектрической проницаемости оболочки для сферических частиц разных размеров при объемной доле серебра в частице $f = 0.6$ (а) и 0.8 (б); цифры у кривых соответствуют радиусу R частицы; на вставках — спектральные зависимости ϵ' и ϵ'' Ag-оболочки для частиц разных размеров при $f = \text{const}$ (массив (1), $R = 5$ (2) и 2.5 мм (3))

Как видно из рис. 2, если металл заключен в оболочку, то в спектре ослабления двухслойных наноразмерных частиц имеются два пика плазменного резонанса (резонансы соответствуют колебаниям электронной плотности на внешней и внутренней границах оболочки). Спектральное положение пиков полосы

ослабления зависит только от доли металла в частице f и не зависит от толщины оболочки для $R < 15$ нм. По мере уменьшения f происходит смещение внешнего плазмона металлической оболочки в область низких энергий, а внутреннего плазмона — в область высоких энергий.

Механизмы уширения резонансов плазменного поглощения. Данные, приведенные на рис. 2, позволяют проанализировать влияние размерных эффектов на спектры плазменного ослабления наночастиц с металлической оболочкой. Как видно, основное проявление размерных эффектов состоит в том, что максимумы ослабления, соответствующие колебаниям электронной плотности как на внешней, так и на внутренней поверхности оболочки, уменьшаются, а сами полосы ослабления уширяются. Это ухудшает возможности спектрального разрешения дублетной структуры в спектрах пропускания. Численные расчеты показывают, что размерный эффект проявляется тем сильнее, чем меньше внешний радиус двухслойной частицы, независимо от того, какой из параметров постоянен — толщина металлической оболочки или объемная доля металла в частице.

Поскольку, как уже упоминалось, спектральное положение максимумов полосы ослабления зависит от доли металла в частице, еще одной причиной уширения полосы плазменного резонанса могут быть различия размеров частиц, т. е. полидисперсность среды.

Ввести распределение частиц с оболочкой по их внешним размерам можно двумя способами. Назовем полидисперсностью I рода случай, когда ядра одинакового размера ($r = \text{const}$) заключены в оболочки различной толщины h_j . Полидисперсностью II рода назовем случай, когда в системе присутствуют частицы с ядрами различного радиуса R_j , покрытые оболочками одинаковой толщины ($h = \text{const}$). Следует отметить, что в обоих случаях содержание металла f_j в частицах разных сортов различно.

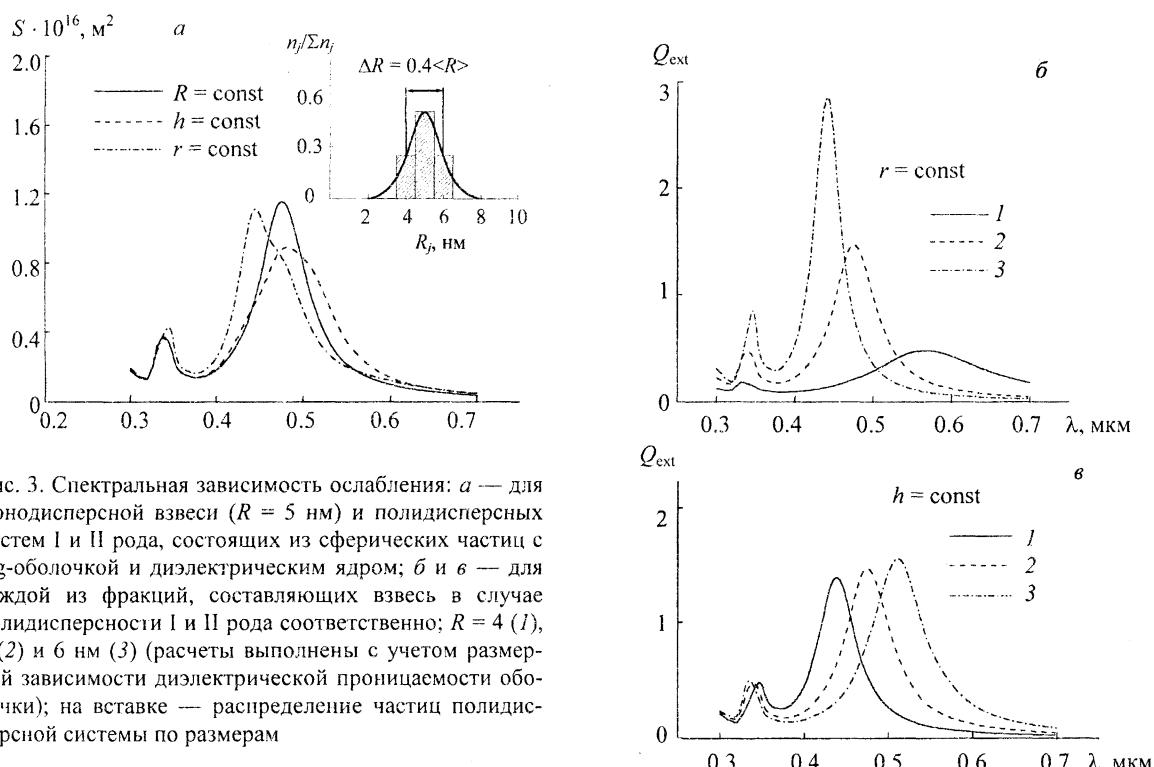


Рис. 3. Спектральная зависимость ослабления: *a* — для монодисперсной взвеси ($R = 5$ нм) и полидисперсных систем I и II рода, состоящих из сферических частиц с Ag-оболочкой и диэлектрическим ядром; *б* и *в* — для каждой из фракций, составляющих взвесь в случае полидисперсности I и II рода соответственно; $R = 4$ (1), 5 (2) и 6 нм (3) (расчеты выполнены с учетом размерной зависимости диэлектрической проницаемости оболочки); на вставке — распределение частиц полидисперсной системы по размерам

Рассмотрим симметричное распределение частиц по размерам и для определенности положим полуширину распределения равной 40 % наиболее вероятного радиуса частицы $\langle R \rangle$ (см. рис. 3, *a*, вставка). Апроксимируем распределение по размерам трехступенчатой функцией. Это соответствует замене реальной полидисперсной системы частиц набором трех монодисперсных фракций частиц определенных размеров. Результаты расчетов сечений ослабления для систем с полидисперсностью обоих видов, а также для монодисперсной фазы, выполненных для видимой области спектра с учетом размерных эффектов в Ag-оболочке в соответствии с формулой (5), приведены на рис. 3, *a*. Объемная доля металла в частицах монодисперсной фазы (радиус частиц $R = 5$ нм) и в наиболее вероятных по размеру частицах системы с полидисперсностью одинакова. Резонансный отклик частиц каждой из фракций представлен для случая полидисперсности I рода на рис. 3, *б*, а для случая полидисперсности II рода — на рис. 3, *в*. Точные значения параметров, использованные при расчетах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные параметры сферических полидисперсных частиц с трехступенчатой функцией распределения ($\Delta R = 0.4 \langle R \rangle$, $\langle R \rangle = 5$ нм)

R_j , нм	Полидисперсность I рода			Полидисперсность II рода		
	r_j , нм	h_j , нм	f_j , нм	r_j , нм	h_j , нм	f_j , нм
4	2.925	1.075	0.609	1.925	2.075	0.889
5	2.925	2.075	0.800	2.925	2.075	0.800
6	2.925	3.075	0.884	3.925	2.075	0.720

Из рис. 3, а видно, что переход от монодисперсной системы частиц к полидисперсной сопровождается уширением полосы плазменного резонанса, связанного с колебаниями электронной плотности на границе металлическая оболочка/диэлектрическая матрица для систем с полидисперсностью обоих типов. Однако для случая, когда полидисперсность связана с различием в размерах диэлектрических ядер, степень ослабления интенсивности в максимуме плазменной полосы, а также величина ее уширения более значительны. Кроме того, в отличие от полидисперсности I рода отсутствует коротковолновое смещение максимума полосы плазменного поглощения.

Отмеченные различия в характере трансформации полос для полидисперсности I и II рода можно, на наш взгляд, объяснить, исходя из следующих соображений. В некогерентном однократном приближении, как уже упоминалось, оптический отклик полидисперсной системы частиц представляет собой сумму откликов каждой фракции частиц, взятых с соответствующей весовой функцией. Для каждой конкретной фракции спектральное положение внешнего и внутреннего резонансов определяется в основном величиной f , в то время как интенсивность этих резонансов зависит от всей совокупности внутренних параметров частицы, увеличиваясь с увеличением внешнего размера и/или при возрастании доли металла в частице (рис. 2). Как видно из табл. 1, относительная доля f металла в частице для полидисперсности I рода возрастает с увеличением внешнего размера частиц определенных фракций. Поэтому оптический отклик фракции крупных частиц в случае полидисперсности I родамещен в коротковолновую область и значительно превышает оптический отклик фракций более мелких частиц. Это проявляется в коротковолновом смещении максимума суммарного ослабления всей полидисперсной системы. Таким образом, очевидно, что основная тенденция трансформации плазменной полосы полидисперсной системы с постоянным размером ядер частиц (помимо ее уширения) будет заключаться в коротковолновом сдвиге максимума интенсивности.

Для случая полидисперсности II рода, напротив, величина резонанса плазменного поглощения для всех фракций частиц примерно одинакова, поскольку увеличение размера частиц компенсируется, как видно из табл. 1, уменьшением f . Поэтому уширение суммарной полосы более значительно, а сдвиг ее максимума практически отсутствует.

Специального обсуждения требует вопрос о возможном влиянии гранулярности металлической оболочки на спектры плазменного поглощения. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты указывают на то, что формируемая в процессе восстановления AgI металлическая оболочка не является сплошной, а представляет собой гранулярную (или островковую) структуру на поверхности ядра AgI. Данные о влиянии такой структуры в системе неметаллическое ядро—металлическая оболочка на характеристики резонансного плазменного поглощения в литературе не описаны. В связи со сказанным возникает необходимость создания теоретической модели, позволяющей оценить это влияние.

Рассмотрим гранулированную оболочку (с объемной долей в ней металла c и объемной долей диэлектрических включений $p = 1 - c$) как квазиоднородную среду. Эффективная диэлектрическая проницаемость такой среды может быть вычислена в приближении Максвелла—Гарнетта (см., например, [18]) по формуле

$$\epsilon_{\text{эфф}} = \frac{2\epsilon_2(\epsilon_1 - \epsilon_2)p + \epsilon_2(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) - (\epsilon_1 - \epsilon_2)p}, \quad (6)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — комплексные диэлектрические проницаемости материала включений и металлической матрицы.

Тогда известное условие для частот Фрелиха, определяющих спектральное положение внутреннего и внешнего плазменных резонансов [14], можно записать в виде

$$\epsilon_3(\omega_{1,2}) = -2\epsilon_{\text{эфф}}(\omega_{1,2}) \left[\frac{\epsilon_{\text{эфф}}(\omega_{1,2})f + (3-f)\epsilon_0(\omega_{1,2})}{\epsilon_{\text{эфф}}(\omega_{1,2})(3-2f) + 2f\epsilon_0(\omega_{1,2})} \right]. \quad (7)$$

Здесь ϵ_0 и ϵ_3 — диэлектрические проницаемости среды, окружающей частицу, и материала ее диэлектрического ядра; $\omega_{1,2}$ — эффективные частоты Фрелиха, определяющие спектральное положение внутреннего и внешнего плазменных резонансов металлической гранулированной оболочки соответственно. Как видно из сравнения формул (6) и (7), эти частоты зависят от концентрации металлических гранул в оболочке.

Нами рассматривались два случая трансформации спектров ослабления таких частиц при изменении характеристик гранулированной оболочки с сохранением общих размеров частицы. Первый случай соответствует осаждению на монодисперсные диэлектрические ядра гранул серебра из раствора, в процессе чего в эффективной оболочке постоянной толщины ($h = \text{const}$) концентрация с гранул серебра, а также объемная доля металла f в частице в целом возрастают. Во втором случае изменение толщины оболочки происходит при неизменной концентрации гранул серебра ($c = \text{const}$) за счет размеров диэлектрического ядра. Доля металла в частице при этом увеличивается по мере уменьшения ядра. Такой случай реализуется в процессе формирования структуры типа неметаллическое ядро—металлическая оболочка при взаимодействии материала ядра с восстановителем из раствора. В обоих случаях $\epsilon_1 = \epsilon_0$. Параметры частицы, соответствующие исследуемым концентрациям серебра в композитной оболочке, рассчитывались по формуле $(r/R)^3 = 1 - f/c$ и приведены в табл. 2.

Таблица 2. Структурные параметры сферических частиц с гранулярной металлической оболочкой

f	$h = 2.075$ нм	$c = 0.9$
	c	h , нм
0.64	0.8	1.695
0.72	0.9	2.075
0.80	1.0	2.0595

На рис. 4, *a* и *б* представлены спектры ослабления частиц с композитной Ag-оболочкой для обоих случаев ее формирования. Рис. 4, *а* иллюстрирует изменение структуры спектра плазменного ослабления с ростом концентрации серебра в оболочке постоянной толщины. Спектры ослабления на рис. 4, *б* демонстрируют изменения, вызванные увеличением толщины оболочки с постоянной концентрацией серебра. На вставках показана спектральная динамика эффективной диэлектрической проницаемости для обоих случаев.

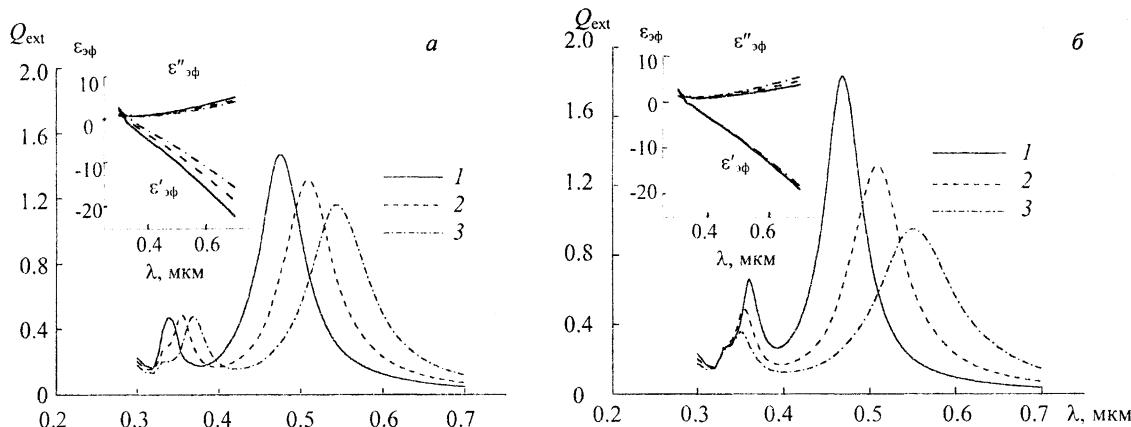


Рис. 4. Факторы эффективности ослабления частицы с диэлектрическим ядром и гранулированной Ag-оболочкой ($R = 5$ нм), рассчитанные для частиц с содержанием серебра $f = 0.80$ (1), 0.72 (2) и 0.64 (3): *а* — при толщине оболочки $h = 2.075$ нм, *б* — при концентрации металла в оболочке $c = 0.9$ с учетом размерной зависимости оптических постоянных оболочки; на вставках — спектральные зависимости ϵ' и ϵ'' гранулированной оболочки для частиц с различным содержанием серебра при $h = \text{const}$ (*а*) и $c = \text{const}$ (*б*)

Расчеты выполнены для одинакового набора значений объемной доли f металла в частице с учетом размерной зависимости диэлектрической проницаемости металла. При этом полагалось, что туннелирование электронов проводимости между гранулами ультрадисперсной композитной оболочки позволяет, как и в случае сплошной металлической оболочки, рассматривать в качестве границ их свободного пробега внутреннюю и внешнюю огибающую поверхности оболочки как целого. Другими словами, предполагалось, что гранулярность высокодисперсного металла не влияет на параметры, играющие важную роль при определении размерно-зависимых постоянных металлической фазы (v_F , γ_0 , ω_p), а ключевая роль по-прежнему принадлежит толщине оболочки. Исходя из этих соображений, в формуле (6) использованы значения ϵ_2 с поправкой на дополнительное затухание вследствие ограничения длины свободного пробега электронов в оболочке.

Как видно из рис. 4, *a*, в процессе перехода от гранулярной металлической оболочки к сплошной наблюдаются сужение полосы наиболее интенсивного (внешнего) плазменного резонанса и его коротковолновое смещение, сопровождаемые увеличением плазменного поглощения в максимуме полосы. Коротковолновое смещение, на наш взгляд, может быть объяснено концентрационной зависимостью эффективной частоты Фрелиха, определяемой для частиц с малым ядром условиями $\text{Re}[\varepsilon_{\text{эф}}(\omega_1)] \approx -2\varepsilon_0(\omega_1)$,

$\text{Im}[\varepsilon_{\text{эф}}(\omega_1)] \approx 0$. Действительно, как видно из вставки на рис. 4, *a*, с уменьшением объемной доли металла (при $h = \text{const}$ это соответствует уменьшению концентрации *c* металла в оболочке) эффективная частота Фрелиха смещается в длинноволновую область. Поскольку это соответствует переходу в область больших значений $\text{Im}[\varepsilon_{\text{эф}}(\omega)]$, одновременно наблюдаются уширение плазменного резонанса и уменьшение его интенсивности.

Дополнительно, сравнив рис. 4, *a* и *b*, можно отметить, что при высоких концентрациях металла в гранулированной оболочке спектральное положение пиков плазменного ослабления, связанных с колебаниями электронной плотности на ее внешней границе, определяется главным образом общей долей металла в частице с постоянным радиусом. Однако ослабление плазменного резонанса по мере уменьшения *f* в частицах с постоянной концентрацией металла в оболочке выражено более значительно, чем в частицах с постоянной толщиной (рис. 4, *b*). Этот факт можно объяснить исходя из данных, приведенных в табл. 2. Как видно из таблицы, уменьшение *f* при *c* = const сопровождается уменьшением толщины оболочки и, следовательно, более значительным проявлением размерных эффектов, обычно приводящих к уширению полосы плазменного поглощения и уменьшению ее максимума.

Заключение. Проведенный теоретический анализ показал, что двухслойные наносферы с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой характеризуются наличием двух типов плазменных резонансов, связанных с колебаниями электронной плотности на внутренней и внешней поверхности оболочки. В исследованной области размеров частиц ($R < 10$ нм) спектры частиц с металлической оболочкой имеют двухпиковую структуру. Спектральное положение резонансов зависит главным образом от объемной доли *f* металла, причем резонансы сближаются по мере увеличения *f*. Учет полидисперсности и размерных эффектов в модели ОДСПЭ для металлической оболочки приводит к уменьшению интенсивности плазменных резонансов и их уширению, однако двухпиковая структура спектров сохраняется. Дополнительный механизм уширения полос плазменных резонансов возникает в случае, когда металлическая оболочка является не сплошной, а гранулярной.

Качественно интерпретирована динамика изменения экспериментальных оптических спектров наночастиц с оболочкой из серебра, сформированных при фотолизе и химическом восстановлении ультрадисперсного йода серебра в коллоидных растворах.

- [1] Fine Particles Science and Technology: From Micro to Nanoparticles, Ed. E.Pelizzetti, Kluwer Academic Publishers (1996)
- [2] Optical Properties of Nanostructured Random Media, Ed. V.M.Shalaev, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002)
- [3] Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Ed. S.Kawata, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2001)
- [4] U.Kreibig, M.Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin (1995)
- [5] L.Genzel, T.P.Martin, U.Kreibig. Z. Phys., B21 (1975) 339—345
- [6] А.А.Лушников, В.В.Максименко, А.Я.Симонов. В кн. “Диспергированные металлические пленки”, Киев (1976) 72—84
- [7] S.M.Kachan, A.N.Ponyavina. In “Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”, World Scientific, Singapore (1999) 103—107
- [8] S.M.Kachan, A.N.Ponyavina. J. Mol. Struct., 563-564 (2001) 267—272
- [9] Ю.И.Петров. Кластеры и малые частицы, Москва (1986)
- [10] А.В.Логинов, В.В.Горбунова, Т.Б.Бойцов. ЖОХ, 67 (1997) 189—201
- [11] G.P.Shevchenko, Z.M.Afanasyeva. In “Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”, World Scientific, Singapore (1999) 233—235
- [12] Г.П.Шевченко, С.К.Рахманов. В сб. “Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем”, Минск (2000) 166—180
- [13] A.L.Aden, M.Kerker. J. Appl. Phys., 22 (1951) 1242—1246
- [14] К.Борен, Д.Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами, пер. с англ., Москва (1986)
- [15] U.Kreibig, C.V.Fragstein. Z. Phys., 224 (1969) 307—323
- [16] U.Kreibig. J. Phys. F, Metal Phys., 4 (1974) 999—1014
- [17] P.B.Johnson, R.W.Christy. Phys. Rev., B12 (1972) 4370—4379
- [18] R.J.Gehr, R.W.Boyd. Chem. Matter., 8 (1996) 1807—1818