

12,03

Влияние облучения на свойства коллоидных наночастиц сульфида серебра (Ag_2S)

© С.В. Ремпель^{1,2}, Ю.В. Кузнецова¹, Е.Ю. Герасимов³, А.А. Ремпель^{1,2}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Институт катализа СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: svetlana_rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2016 г.)

Исследованы водные растворы, содержащие наночастицы сульфида серебра (Ag_2S), из разных областей стабильности. Стабильный прозрачный и мутный растворы выдерживались при дневном свете в течение семи месяцев, подвергались воздействию ультрафиолетового и лазерного излучения, а также электронного пучка. Облучение солнечным светом приводит к восстановлению Ag_2S в растворе до Ag и/или образованию гибридных наночастиц $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. При существенной концентрации гибридных наночастиц экситон-плазмонное взаимодействие приводит к появлению асимметрии в спектрах поглощения. Воздействие электронным пучком на осажденные из раствора частицы Ag_2S ведет к обратимому росту нитей Ag . Рассмотрены возможные механизмы экситон-плазмонного взаимодействия в гибридной наночастице $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. Физическими механизмами изменения стехиометрии Ag_2S , образования металлического Ag , формирования гибридных наночастиц $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ являются генерация горячих носителей и перенос энергии (экситон-плазмонное взаимодействие) в гибридной наносистеме металл–полупроводник.

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00025).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44765.452

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению гибридных наноструктур, состоящих из полупроводниковых и металлических наночастиц, благодаря их уникальным свойствам [1–6]. Для успешного применения таких гибридных структур необходимо детальное изучение процессов их формирования. Много работ посвящено исследованию генерации и транспорта горячих носителей, передачи энергии и связанных с этими явлениями оптических, магнитных, фотопроводящих, каталитических свойств гетероструктур металл/полупроводник [7–12]. Одним из объектов, интересных с точки зрения модельного изучения и практического применения, является Ag_2S в наносостоянии благодаря его склонности к нестехиометрии (Ag_{2-x}S). Подвижность ионов Ag^+ в Ag_2S способствует формированию различных гибридных структур ($\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{ZnS}$, $\text{AgInS}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgInS}_2$, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{CdS}-\text{ZnS}$) в зависимости от внешних условий и сопутствующих компонентов [13]. Воздействие излучения и приложенного электрического напряжения может приводить как к изменению стехиометрии Ag_2S , так и к образованию наночастиц серебра. Так, под воздействием приложенного к образцам Ag_2S напряжения, происходила протрузия Ag на поверхности Ag_2S [14]. Воздействуя элек-

тронным пучком, удавалось изменять соотношение x/y в $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{Ag})_y$ [15]. Изменение устойчивости коллоидных растворов золота и серебра под действием видимого света и ультрафиолетового (UV) излучения наблюдали ранее авторы работ [16,17], в которых также обнаружено, что скорость коагуляции зависит от длины волны и мощности излучения.

Целью настоящей работы является изучение процессов, происходящих при старении образцов коллоидных растворов, содержащих наночастицы Ag_2S , с течением времени и при воздействии облучения.

2. Методы и материалы

Синтез коллоидных растворов наночастиц Ag_2S проводился по методике, описанной в [18]. В качестве источников ионов серебра и серы для синтеза наночастиц методом химической конденсации были выбраны водные растворы нитрата серебра AgNO_3 и сульфида натрия Na_2S , соответственно. Для предотвращения коагуляции частиц в растворе и достижения долговременной агрегативной устойчивости в качестве комплексообразующего и стабилизирующего агента использовался цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. В результате предварительных экспериментов по синтезу коллоидного раствора, содержащего наночастицы Ag_2S , в зависимости от

Изменение размеров наночастиц Ag_2S в растворе после синтеза, до и после облучения

Образец	Свойство	Среднее значение D_h наночастиц, nm		
		после синтеза	до облучения	после облучения UV (15 min)
Раствор I	Стабильный	8	3	5
Раствор II	Мутный	17	12	19

соотношения исходных компонентов были определены область стабильности, в которой при данных значениях концентраций исходных реагентов растворы остаются стабильными и прозрачными в течение длительного времени, и область мутности, которая определяет получение непрозрачных растворов с образованием небольшого количества осадка в некоторых случаях [19]. Для исследования влияния облучения на растворы, содержащие коллоидные наночастицы Ag_2S , были выбраны два образца: из области стабильности (раствор I) и области мутности (раствор II) соответственно.

Измерение гидродинамического диаметра D_h наночастиц Ag_2S непосредственно в коллоидном растворе проведено методом динамического рассеяния света (DLS) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Измерения проводились методом обратного рассеяния под углом 173° с использованием гелий-неонового лазера (633 nm) при температуре $25^\circ C$. Данный прибор также позволяет измерять дзета-потенциал ζ наночастиц в растворе, являющийся показателем стабильности системы [20–24].

Мутность контролировалась турбидиметром HI 93703 MICROPROCESSOR TURBIDITY METER, шкала которого изменяется от 0 до 100, а нулю соответствует мутность дистиллированной воды.

Аттестация образцов методом оптической спектроскопии проводилась в UV-, видимой и ближней инфракрасной областях спектра от 190 до 2300 nm при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра FS5 (Edinburgh Instruments) и двухлучевого спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu).

Воздействие электронным пучком на осажденные из коллоидного раствора наночастицы осуществлялось в колонне сканирующего электронного микроскопа в вакууме, ускоряющее напряжение изменялось от 5 до 30 kV, расстояние до образца 4.1 и 10.1 mm. Источником UV-излучения была ртутная лампа HBO 103/W2 в совокупности с полосным фильтром 325–420 nm. Время воздействия составляло 5, 15 и 30 min.

Химический анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и изучение морфологии образцов расслоившегося раствора проводились методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM JEOL 6390LA. Морфология наночастиц из раствора изучалась на микроскопе FEI NANOLAB 600, EDX-анализ полученных наночастиц проводился на микроскопе FEI QUANTA.

3. Результаты эксперимента

Гидродинамический диаметр, определяемый методом DLS, представляет собой размер рассеивающих центров, состоящих из наночастиц Ag_2S , стабилизирующей органической оболочки цитрата и сольватной оболочки из молекул дисперсионной среды. Анализ результатов DLS в течение первого дня после синтеза показал, что система наночастиц в водном растворе является динамической, и для достижения определенного равновесия требуется около суток. В течение месяца размер наночастиц устанавливается наименьшим и остается неизменным более полугода (рис. 1). Дзета-потенциал наночастиц Ag_2S в водном растворе отрицателен, что подтверждает образование стабилизирующей цитратной оболочки. Цитрат-ионы по отношению к поверхности частиц обладают помимо электростатического еще и адсорбционным потенциалом, что при избытке цитрата может приводить не только к уменьшению дзета-потенциала, но и к изменению его знака. Такая специфическая адсорбция связана с поляризуемостью данного иона или с поляризацией ионов/молекул на поверхности [25].

В таблице представлены значения размеров наночастиц Ag_2S в растворе после синтеза, до и после облучения.

В результате воздействия UV-излучения происходит увеличение среднего значения D_h наночастиц и в ста-

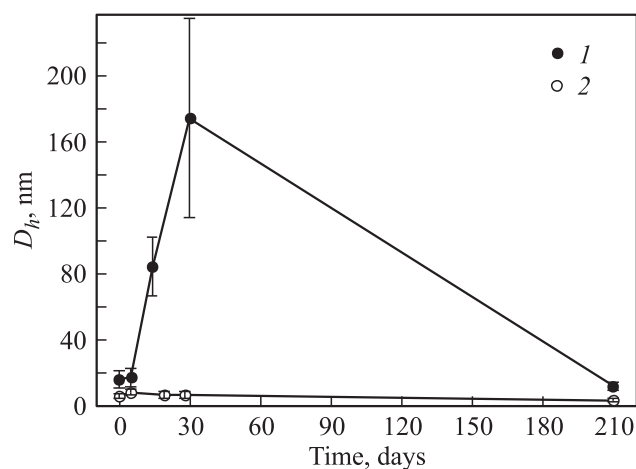


Рис. 1. Изменение среднего гидродинамического диаметра D_h наночастиц Ag_2S в стабильном коллоидном растворе I (2) и мутном растворе II (1) со временем.

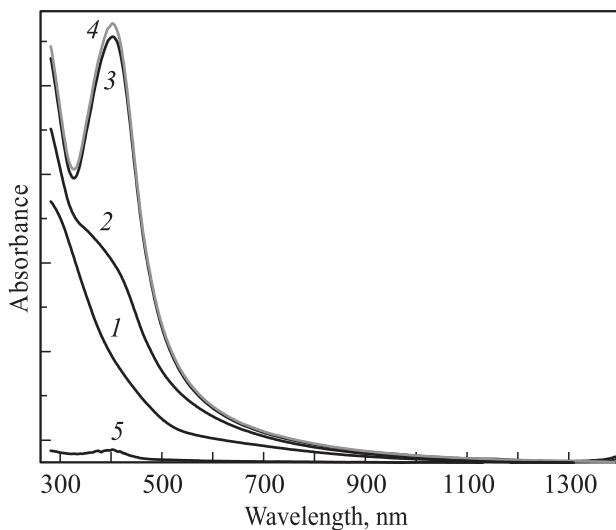


Рис. 2. Спектры оптического поглощения стабильного коллоидного раствора I, содержащего наночастицы Ag_2S . 1 — после синтеза, 2 — через шесть месяцев после синтеза, 3 — перед облучением (семь месяцев после синтеза), 4 — после облучения UV-излучением в течение 15 min, 5 — разность спектров, полученных до и после облучения.

бильном (I), и в мутном (II) растворах. Однако в случае раствора I дзета-потенциал по модулю возрастает, что свидетельствует об увеличении стабильности системы. В растворе II дзета-потенциал по модулю уменьшается, нестабильность системы подтверждается образованием осадка.

В процессе измерений размера методом DLS при воздействии на раствор гелий-неоновым лазером (633 nm, максимальная выходная мощность до 4 mW) в течение 3 hv было отмечено образование пятна с металлическим блеском на стенке кюветы в месте прохождения лазерного луча с диаметром, соответствующим диаметру луча, что может свидетельствовать о процессе восстановления серебра на стенке кюветы под действием лазерного излучения.

После синтеза спектр оптического поглощения стабильного раствора представлял собой типичный спектр коллоидного раствора, содержащего наночастицы сульфида серебра (кривая 1 на рис. 2) [26,27]. Через шесть месяцев хранения на свету раствора I в спектре оптического поглощения появилась ступенька (кривая 2 на рис. 2). В соответствии с [28] поглощение света коллоидным раствором, в котором находятся металлические и полупроводниковые наночастицы, определяется суммой поглощений этих наночастиц.

Положение ступеньки в спектре (кривая 2 на рис. 2) совпадает с положением плазмонного пика наночастиц Ag (типичный спектр коллоидного раствора наночастиц серебра представлен в работах [3,7]); следовательно, можно сделать вывод, что ступенька связана с появлением в растворе наночастиц Ag. В течение следующего месяца количество восстановленного серебра увеличилось,

и в спектр оптического поглощения основной вклад вносит поглощение наночастиц серебра. Положение максимума поглощения 402 nm определяется окружающей средой и адсорбированными ионами [7].

После облучения UV-излучением поглощение в области плазмонного пика наночастиц Ag несколько увеличилось. Увеличение поглощения после облучения может быть объяснено увеличением количества и/или размера наночастиц Ag в растворе. Из литературы [29] известно, что с ростом размера наночастиц и отклонением формы от сферической происходит сдвиг плазмонного пика в красную область спектра. Отсутствие сдвига максимума плазмонного пика после облучения в область больших длин волн может свидетельствовать о незначительном увеличении размера наночастиц (незначительном увеличении количества Ag, восстановленного на поверхности Ag_2S) при данных условиях и сохранении формы, близкой к сферической, поскольку чем больше аспектное отношение, тем больше сдвиг.

Механизм роста наночастиц Ag в присутствии цитрата при облучении (фотовольтажный механизм) описан в работе [30]. Возбуждение поверхностных плазмонов в Ag ведет к необратимому окислению адсорбированных цитратных анионов. Цитрат выделяет CO_2 после переноса электрона к „горячей“ дырке наночастицы серебра. В результате этого процесса наночастица приобретает отрицательный заряд. Если в растворе присутствуют ионы Ag^+ , то за счет кулоновского взаимодействия происходит притяжение ионов к поверхности наночастиц Ag и их рост. Плазмон-индуцированный рост прямо пропорционально зависит от энергии падающего света, причем частицы могут расти до так называемого светоконтролируемого размера в зависимости от длины волны падающего света [31].

Рост наночастиц Ag на поверхности наночастиц Ag_2S , т.е. образование гетерочастиц происходит при миграции ионов Ag^+ к поверхности наночастиц Ag_2S . Это согласуется с механизмом роста, предложенным в работах [14,15].

С другой стороны, увеличение поглощения света системой при облучении в присутствии металлических наночастиц возможно благодаря плазмонному резонансу. При рассеянии света поверхностными плазмонами металлической наночастицы в дальнюю область возможна абсорбция света другими частицами, которые находятся на расстоянии до сотен нанометров от рассеивающей частицы. При этом увеличивается доля света, поглощенного системой в целом, т.е. восстановление в коллоидном растворе Ag с образованием металлических наночастиц ведет к возрастанию оптической абсорбции.

Таким образом, в растворе I со временем под действием дневного света и в присутствии цитрата происходит превращение значительной части Ag_2S в Ag.

Спектры оптического поглощения мутного раствора II, содержащего наночастицы Ag_2S спустя семь месяцев хранения на свету и после облучения UV-излу-

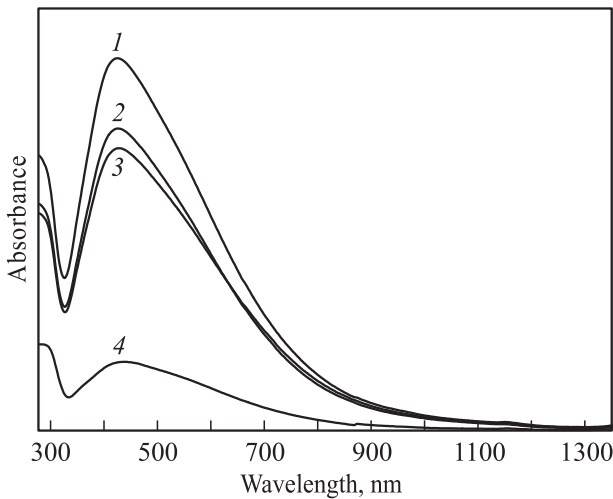


Рис. 3. Спектры оптического поглощения мутного коллоидного раствора II, содержащего наночастицы Ag_2S , до облучения (1) и после облучения UV-излучением в течение 5 (2), 15 (3) и 30 min (4).

чением в течение различного времени представлены на рис. 3.

Во всех случаях вид спектра одинаков, он представляет собой широкий пик асимметричной формы. С течением времени и в значительной степени после дополнительного облучения интенсивность пика падает. По данным DLS (см. таблицу) с течением времени и под действием UV-излучения в растворе происходит укрупнение частиц с последующим их осаждением. Причиной может являться дипольное взаимодействие, усиленное светом, поглощенным в полосе плазмонного резонанса. В растворе остаются частицы среднего размера около 20 nm. Распределение частиц по размерам после облучения становится моодисперсным. После воздействия UV-облучением в течение 30 min на дне кюветы появляется очень тонкая пленка розоватого цвета. В исследованиях, проведенных ранее методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), было установлено, что пленки такого цвета соответствовали частицам Ag диаметром 10–20 nm. Подобное влияние агрегации наночастиц Ag на оптические спектры рассмотрено, в частности, в работе [12]. Максимум пика мутного раствора сдвинут по сравнению с максимумом стабильного раствора в красную область на 24 nm, что соответствует соотношению размеров наночастиц, определенных методом DLS (см. таблицу).

В спектрах поглощения мутного раствора II внимания заслуживает асимметрия пика в области плазмонного резонанса наночастиц серебра. По данным работ [6,32,33] такая асимметрия является следствием резонанса Фано благодаря экситон-плазмонному взаимодействию в металле и полупроводнике. Интенсивность проявления этого эффекта зависит от размеров и взаимного расположения наночастиц полупроводника и ме-

талла [27]. При больших энергиях возбуждающего света возможны нелинейный эффект Фано и антирезонансы. При экситон-фоонном взаимодействии происходит формирование гибридного экситона со сдвигом экситонной частоты (красный сдвиг) и уменьшением времени жизни. Теоретические и практические исследования [6] показали, что в результате взаимодействия между диполем полупроводниковой наночастицы и металлической наночастицей спектры оптической абсорбции становятся асимметричными и сильно антирезонансными. Эффект взаимодействия может наблюдаться даже при комнатной температуре при малых расстояниях между частицами. С другой стороны, при сильном сцеплении возможно смешивание электронных состояний полупроводника и металла в интерфейсе, что ведет к существенному подавлению плазмонной волны и экситонного возбуждения [5,34]. В исследованном растворе асимметрия пика поглощения свидетельствует о существовании в растворе гибридных наночастиц Ag_2S/Ag .

Со временем в растворе II визуально наблюдалось расслоение коллоидного раствора по двум механизмам: на поверхности образовалась тонкая зеркальная пленка серебристого цвета, на дне находился осадок черного цвета. Наличие гетерочастиц с общим интерфейсом в растворах, рассматриваемых в данной работе, показано методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [35]. Принимая во внимание незначительные энергии возбуждающего излучения, случайное расположение металлических и полупроводниковых частиц относительно друг друга можно утверждать, что в нашем случае значительных нелинейных эффектов Фано и антирезонансов ожидать не следует. Взаимодействие проявляется в асимметрии пика, а к понижению интенсивности после облучения могут вести как частичная агрегация частиц (пленка на дне кюветы), так и усиление сцепления в гибридных частицах благодаря восстановлению Ag, приводящее к подавлению резонансного поглощения.

Исходная мутность раствора при малых размерах частиц (см. таблицу) также может являться следствием существования гибридных наночастиц Ag_2S/Ag в растворе. В случае системы, включающей близкорасположенные друг к другу металлические и полупроводниковые наночастицы, вследствие резонансов Фано из-за экситон-плазмонного взаимодействия может появляться локальная резонансная добавка к коэффициенту поглощения:

$$\Delta\alpha = A \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1}, \quad \varepsilon = \frac{E - E_\phi}{\Gamma/2},$$

где E_ϕ — резонансная энергия, Γ — ширина резонансного пика. Случайное распределение таких добавок по амплитуде и объему раствора может приводить к эффекту оптической опалесценции, и коллоидный раствор, оставаясь стабильным выглядит мутным.

Пленка с поверхности и осадок со дна были проанализированы методом SEM. В образце с поверхности раствора II (рис. 4, а) хорошо видны слипшиеся частицы

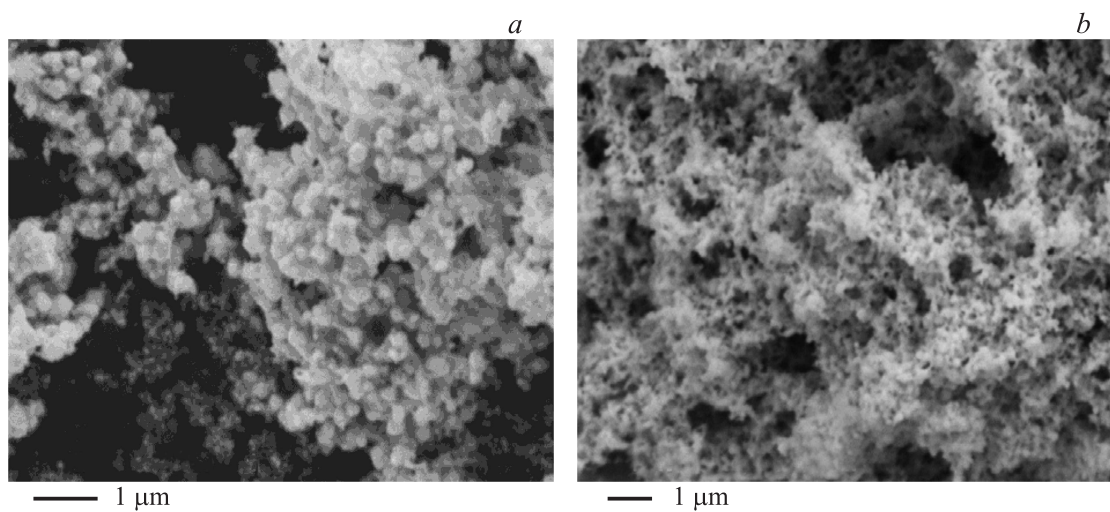


Рис. 4. SEM-изображения пленки, всплывшей на поверхность мутного раствора II (*a*) и порошка, выпавшего на дно из мутного раствора II (*b*).

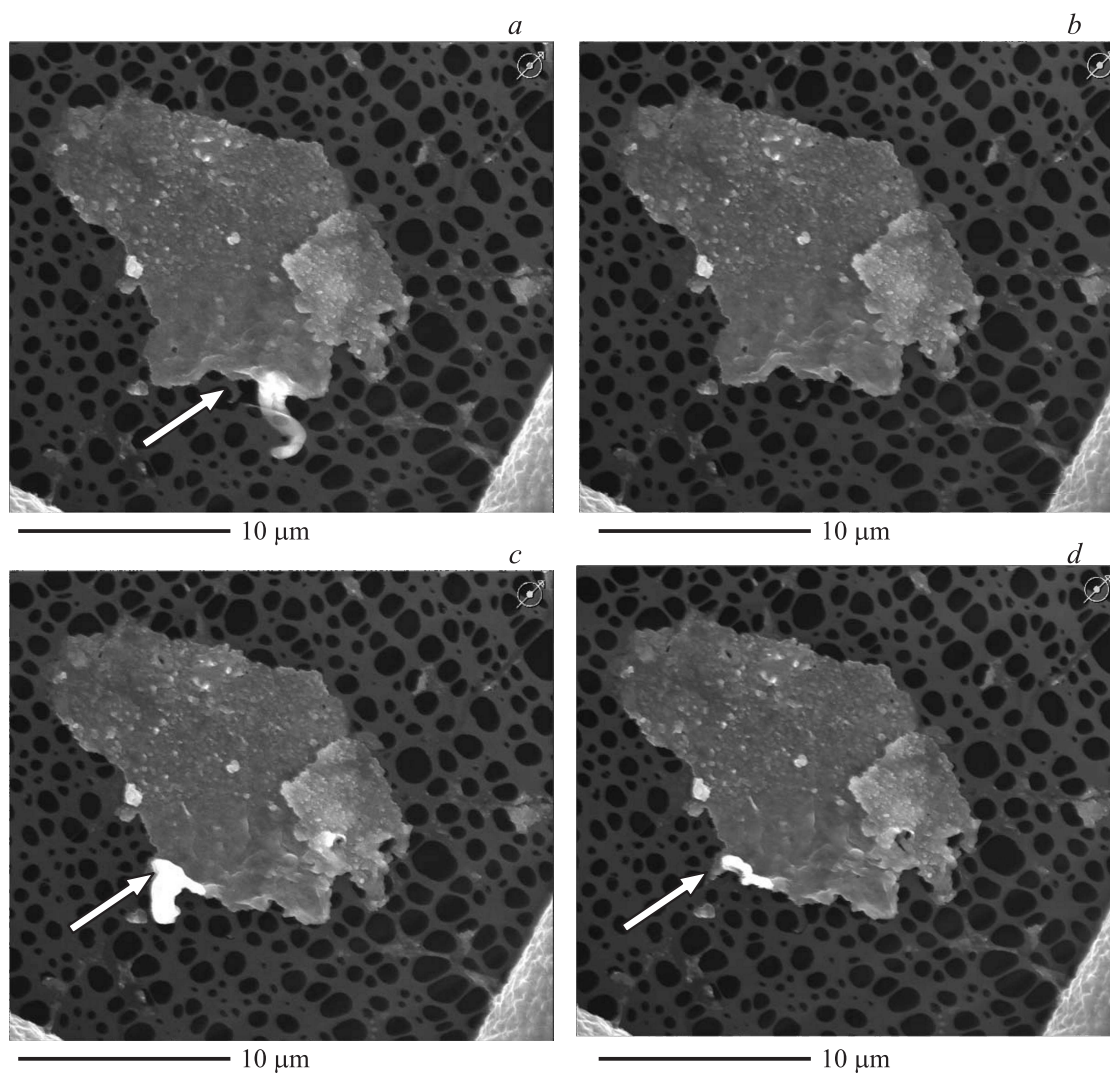


Рис. 5. Рост нитей Ag из агломератов наночастиц Ag₂S под действием электронного пучка в колонне микроскопа. На частях *a–d* показана временная развертка появления и исчезновения металлического серебра с поверхности агломерата наночастиц Ag₂S.

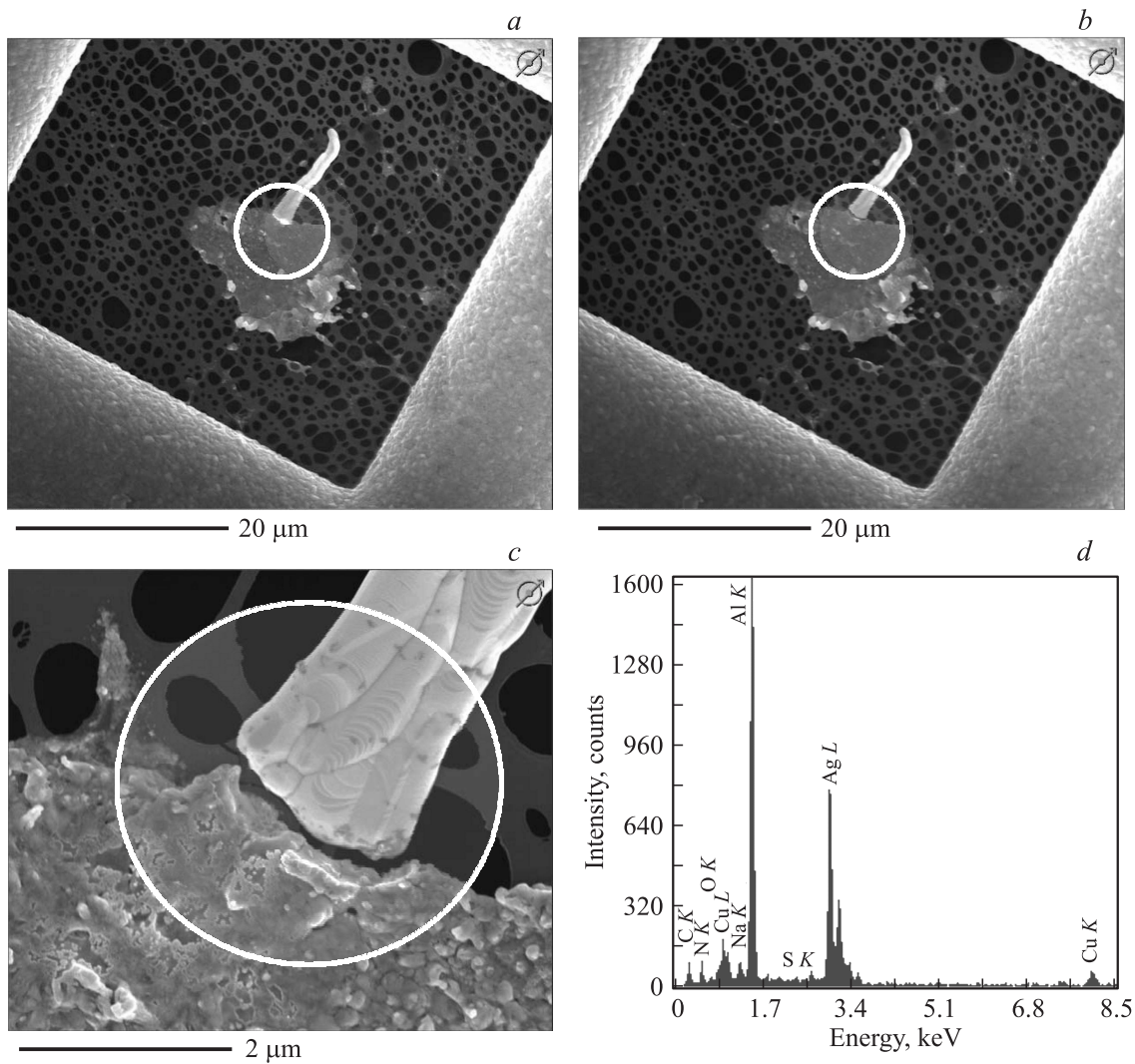


Рис. 6. Рост нити Ag из агломератов наночастиц Ag_2S под действием электронного пучка в колонне микроскопа. *a* — микрофотография исходного агломерата наночастиц, *b* — микрофотография нити после ее отделения от агломерата Ag_2S , *c* — увеличенное изображение места отделения нити, *d* — спектр EDX материала нити.

в форме правильных многогранников размером от 100 до 200 nm. По результатам EDX-анализа пленка состоит преимущественно из Ag, в незначительном количестве присутствует S. Частицы из осадка на дне (рис. 4, *b*) более мелкие, образуют сетчатую структуру, имеют форму, схожую с частицами с поверхности, и размер до 100 nm. Значительное содержание серы в осадке по сравнению с пленкой на поверхности свидетельствует о преимущественном присутствии в нем Ag_2S .

Частицы непосредственно из раствора анализировались методом SEM. Для анализа использовалась сеточка для TEM. На рис. 5 представлены микрофотографии агломерата наночастиц, образовавшегося при высыхании растворителя на сеточке. По результатам EDX-анализа агломерат состоял из Ag_2S . Обнаружено, что при изменении времени сканирования исследуемой области и ускоряющего напряжения от 5 до 30 kV происходит рост нитей на периферии агломерата, а изменение

времени сканирования в точке приводит к обратимости этого роста, причем морфология нитей сохраняется. Так, на приведенных снимках показано появление нити Ag внизу частицы при длительном времени сканирования в данной области (рис. 5, *a*), уменьшение интенсивности и увеличение области сканирования приводит к исчезновению частицы Ag (рис. 5, *b*) (вероятно ее вхождение обратно в матрицу Ag_2S). Исследование обратимости данного процесса в течение нескольких циклов появления/удаления частицы в области показанной стрелкой на рис. 5, *c*, приводит к частичной деградации материала, в результате которой часть металлического Ag уже не встраивается обратно в матрицу Ag_2S . В результате на рис. 5, *d* наблюдается некоторое количество Ag не вошедшее в агломерат Ag_2S .

Направленное облучение электронным пучком зоны взаимодействия металлического Ag и Ag_2S приводит к отделению выросшей нити от основного материала,

данный процесс возможен, скорее всего, благодаря резкому изменению температуры и разнице коэффициентов термического расширения. EDX-анализ показал, что выросшие нити состоят из Ag (рис. 6). На основной поверхности агломерата наблюдались зародыши разного размера, поэтому можно предположить, что рост нитей начинается с образования наночастиц Ag, а величина выросших нитей зависит от локальных условий на поверхности образца.

Ранее обратимый рост кластеров серебра (nanowire) на сульфиде серебра наблюдали в работе [14] под действием приложенного напряжения. В нашем случае рост нитей можно объяснить скоплением отрицательного заряда на поверхности полупроводника под действием электронного пучка. При миграции ионов Ag^+ в Ag_2S к поверхности создаются условия для протрузии металлического серебра. Не вызывает сомнения тот факт, что важное значение имеют время, величина созданного потенциала (скопившегося заряда), температура поверхности и т.д., которые зависят от характеристик микроскопа. Так, при анализе пленки с поверхности и осадка со дна мутного раствора методом SEM роста нитей Ag не наблюдалось. Вероятно, в данном случае наличие металлического серебра, случайно распределенного по поверхности образца (осадок мутного раствора), способствует отводу избыточного заряда поверхности, предотвращает создание условий для миграции Ag^+ к поверхности и протрузии металлического серебра.

4. Обсуждение результатов

Таким образом, в стабильном растворе I после синтеза формируются наночастицы Ag_2S . Со временем при хранении на свету происходит образование наночастиц Ag. Воздействие УФ и лазерного излучения ведет к увеличению количества наночастиц Ag и частично к агломерации (в зависимости от интенсивности и времени облучения).

В мутном растворе II при синтезе формируются наночастицы трех типов: Ag_2S , Ag и гибридные наночастицы Ag_2S/Ag . Наличие наночастиц разного типа и размера приводит к появлению мутности из-за локальной разницы показателей поглощения в растворе. Со временем под действием солнечного света происходит расслоение раствора. В осадок выпадают преимущественно частицы Ag_2S , частицы Ag формируют зеркальную пленку на поверхности раствора, неагломерировавшие наночастицы, преимущественно Ag_2S/Ag , остаются в коллоидном растворе. Воздействие UV-облучения ускоряет процесс агломерации. Отрицательный заряд поверхности ведет к миграции ионов серебра либо из раствора, либо из сульфида серебра. Присоединение ионов Ag^+ из раствора ведет к укрупнению наночастиц. При достижении размеров 100–200 nm частицы образуют пленку на поверхности раствора или оседают на поверхностях сосудов. При воздействии электронного пучка на агло-

мераты высохших частиц Ag_2S наблюдается обратимый рост нитей Ag.

При образовании гибридных наночастиц Ag_2S/Ag их взаимодействие приводит к появлению асимметрии в спектре поглощения благодаря резонансному взаимодействию основных носителей металла и полупроводника.

Рассмотрим возможные экситон-плазмонные взаимодействия в наночастице Ag_2S/Ag при фотовозбуждении. Исползованное излучение имеет длину волны, при которой оно может поглощаться наночастицами Ag_2S и возбуждать поверхностные плазмоны в наночастицах Ag.

Если фотон взаимодействует с металлической наночастицей, то возможны следующие эффекты: 1) рассеяние в дальнюю область; 2) ближнепольное излучение; 3) перенос горячего электрона; 4) плазмонно-резонансный перенос энергии. Рассеяние в дальнюю область и перепоглощение другими частицами может приводить к увеличению общего поглощения раствора. По данным [7] в Ag, где горячие электроны генерируются в основном за счет внутризонных переходов, вероятнее остывание горячего электрона посредством электрон-фононного взаимодействия и рассеяния тепла в решетку, чем перенос горячего электрона. В соответствии с таким представлением в системе Ag/Ag_2S из безызлучательных процессов наиболее вероятен плазмонно-резонансный перенос энергии (PRET). С другой стороны, по мнению авторов [36], энергия горячих электронов в Ag может достигать 4 eV, и возможен перенос горячих и частично остывших электронов через потенциальный барьер. В наносистеме Ag/Ag_2S при переносе горячих электронов в область границы создается отрицательный заряд интерфейса или поверхности, а следовательно, возникают условия для захвата положительно заряженных ионов из раствора или диффузии ионов серебра из Ag_2S к интерфейсу. Это объясняет рост серебряных образований на поверхности Ag_2S и/или рост размеров наночастиц.

Поскольку энергия возбуждающего фотона больше ширины запрещенной зоны Ag_2S , возможно возбуждение и полупроводниковой наночастицы. В этом случае генерируется экситон, возможны безызлучательная рекомбинация, излучательная рекомбинация, перенос энергии от экситона к плазмону. Экспериментально доказана генерация поверхностных плазмонов квантовыми точками на поверхности серебряного нанопровода [2], показана генерация поверхностных плазмонов парой квантовых точек CdSe/ZnS в серебряных нанотрубках. При возбуждении наночастицы Ag_2S диполь в полупроводнике возбуждает поверхностные плазмоны, т.е. энергия передается за счет ферстеровского резонансного переноса энергии (FRET). Таким образом, в системе металлическая наночастица Ag–полупроводниковая наночастица Ag_2S возможны эффекты FRET и PRET, они конкурируют между собой, но имеют противоположную зависимость от расстояния между полупроводником и металлом.

В случае прозрачного коллоидного раствора I (через семь месяцев и после облучения) при значительном содержании Ag и малом Ag_2S , а также случайном расположении наночастиц относительно друг друга не создаются условия для наблюдения экситон-плазмонного взаимодействия между полупроводниковыми наночастицами Ag_2S и металлическим Ag. Укрупнение наночастиц под действием света может происходить благодаря переносу электронов от ионов цитрата к наночастицам Ag.

В случае мутного раствора II присутствие Ag_2S и Ag способствует формированию гетерочастиц Ag_2S/Ag . В них происходит, в частности, FRET от Ag_2S к Ag, и экситон-плазмонное взаимодействие проявляется в виде асимметрии пика поглощения системы.

5. Заключение

Благодаря подвижности ионов Ag^+ в Ag_2S коллоидных растворах сульфида серебра, стабилизированных цитратом, под действием облучения происходит образование металлического серебра на поверхности наночастиц Ag_2S . В зависимости от времени воздействия, мощности излучения и исходного состояния раствора наблюдается осаждение наночастиц на стенках сосуда, выпадение осадка и образование пленки на поверхности. При образовании гибридных частиц Ag_2S/Ag взаимодействие между экситонами полупроводниковых и плазмонами металлических наночастиц проявляется в локальных изменениях коэффициента поглощения и асимметрии кривой спектра поглощения. Конкретный механизм экситон-плазмонного взаимодействия требует дальнейшего уточнения. Появление отрицательного заряда на поверхности наночастицы Ag_2S ведет к протрузии серебра.

Список литературы

- [1] M.L. Brongersma, N.J. Halas, P. Nordlander. *Nature Nanotechnol.* **10**, 25 (2015).
- [2] Q. Li, H. Wei, H. Xu. *Nano Lett.* **14**, 3358 (2014).
- [3] X.-C. Ma, Y. Dai, L. Yu, B.-B. Huang. *Light: Sci. Appl.* **5**, e16017 (2016).
- [4] A.O. Govorov, H.H. Richardson. *Nano Today* **2**, 1, 30 (2007).
- [5] E. Khon, A. Mereshchenko, A.N. Tarnovsky, K. Acharya, A. Klinkova, N.N. Hewa-Kasakarage, I. Nemitz, M. Zamkov. *Nano Lett.* **11**, 1792 (2011).
- [6] J.-Y. Yan, W. Zhang, S. Duan, X.-G. Zhao, A.O. Govorov. *Phys. Rev. B* **77**, 165301 (2008).
- [7] W.R. Erwin, H.F. Zarick, E.M. Talbert, R. Bardhan. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1577 (2016).
- [8] P. Narang, R. Sundararaman, H.A. Atwater. *Nanophotonics* **5**, 1, 96 (2016).
- [9] H. Zhang, V. Kulkarni, E. Prodan, P. Nordlander, A.O. Govorov. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16035 (2014).
- [10] E.-M. Roller, L. Khosravi Khorashad, M. Fedoruk, R. Schreiber, A.O. Govorov, T. Liedl. *Nano Lett.* **15**, 2, 1368 (2015).
- [11] T. Bora, D. Zoepfl, J. Dutta. *Sci. Rep.* **6**, 26913 (2016).
- [12] J. Yang, N.J. Kramer, K.S. Schramke, L.M. Wheeler, L.V. Besteiro, C.J. Hogan, Jr., A.O. Govorov, U.R. Kortshagen. *Nano Lett.* **16**, 2, 1472 (2016).
- [13] G. Zhu, Z. Xu. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 148 (2011).
- [14] K. Terabe, T. Nakayama, T. Hasegawa, M. Aono. *J. Appl. Phys.* **91**, 12, 10110 (2002).
- [15] L. Motte, J. Urban. *J. Phys. Chem. B* **109**, 46, 21499 (2005).
- [16] В.И. Ролдугин. *Успехи химии* **69**, 899 (2000).
- [17] N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsujii. *J. Phys. Chem.* **98**, 2143 (1994).
- [18] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, E.Yu. Gerasimov, A.A. Rempel. *Chem. Phys. Lett.* **642**, 17 (2015).
- [19] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nano-Struct. Nano-Objects* **7**, 81 (2016).
- [20] B.E. Dahneke. *Measurement of suspended particles by quasi-elastic light scattering*. Wiley, N.Y., (1983). 570 p.
- [21] R. Pecora. *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. Springer Plenum Press, N.Y., (1985). 420 p.
- [22] M. Kaszuba, D. McKnight, M.T. Connah, F.C. McNeil-Watson, U.J. Nobbmann. *Nanopart. Res.* **10**, 823 (2008).
- [23] W. Tscharnuter. In: *Encyclopedia of analytical chemistry* / Ed. R.A. Meyers. Wiley, N.Y., etc. (2000). P. 5469.
- [24] R.J. Hunter. *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press, UK (1988). 398 p.
- [25] В.В. Кузнецов. *Физическая и коллоидная химия*. Высш. шк., М. (1968). 390 с.
- [26] C. Li, Y. Zhang, M. Wang, Y. Zhang, G. Chen, L. Li, D. Wu, Q. Wang. *Biomaterials* **35**, 393 (2014).
- [27] M. Yarema, S. Pichler, M. Sytnyk, R. Seyrkammer, R. Lechner, G. Popovski, D. Jarzab, K. Szendrei, R. Resel, O. Korovyanko, M. Loi, O. Paris, G. Hesser, W. Heiss. *ACS Nano* **5**, 3758 (2011).
- [28] W. Zhang, A.O. Govorov, G.W. Bryant. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146804 (2006).
- [29] V.G. Rivera, F.A. Ferri, E. Marega, Jr. In: *Plasmonics—principles and applications* / Eds K.Y. Kim. InTech (2012). Ch. 11.
- [30] X.M. Wu, P.L. Redmond, H.T. Liu, Y.H. Chen, M. Steigerwald, L. Brus. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9500 (2008).
- [31] R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Métraux, G.C. Schatz, C.A. Mirkin. *Nature* **425**, 487 (2003).
- [32] J. Lee, P. Hernandez, J. Lee, A.O. Govorov, N.A. Kotov. *Nature Mater.* **6**, 291 (2007).
- [33] A.E. Miroshnichenko, S.V. Mingaleev, S. Flach, Y.S. Kivshar. *Phys. Rev. E* **71**, 036626 (2005).
- [34] A.O. Govorov, H. Zhang. *J. Phys. Chem. C* **119**, 6181 (2015).
- [35] С.В. Ремпель, Н.Н. Александрова, Ю.В. Кузнецова, Е.Ю. Герасимов. *Неорганические материалы* **52**, 131 (2016).
- [36] S. Linic, P. Hristopher, D.B. Ingram. *Nature Mater.* **10**, 911 (2011).