

УДК 535.3

*Е. С. Храмов*<sup>1</sup>, *В. А. Астапенко*<sup>1</sup>, *Ю. А. Кротов*<sup>2</sup><sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)<sup>2</sup>АО «НИИ «Полюс» им. Ф. М. Стельмаха»

## Исследование полупроводниковых наносфер, наноэллипсоидов и наностержней в контексте применения в оптических плазмонных сенсорах

В работе теоретически исследуются оптические свойства материалов на основе полупроводниковых наночастиц. В частности, представлена физико-математическая модель поглощения материалов на основе наносфер, наноэллипсоидов и наностержней. Проведён анализ применимости в сенсорных задачах наночастиц разных форм из таких материалов как: ITO, ZnO и Sn в полупроводниковом состоянии. Сделана оценка чувствительности сенсорных материалов на основе указанных наночастиц.

**Ключевые слова:** полупроводниковые наночастицы, поверхностный плазмонный резонанс, оптические сенсоры, наноэллипсоиды, дипольное приближение, сечение поглощения.

*E. S. Khramov*<sup>1</sup>, *V. A. Astapenko*<sup>1</sup>, *Y. A. Krotov*<sup>2</sup><sup>1</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (national research university)<sup>2</sup>«Polyus» R&D Institute named after M.F. Stelmakh

## Investigation of semiconductor nanospheres, nanoellipsoids and nanorods in terms of possible applications in optic plasmon sensors

We devote our work to the theoretical investigation of optic properties in sensor materials based on semiconductor nanoparticles. In particular, we present a physico mathematical model of radiation absorption by materials based on nanospheres, nanoellipsoids and nanorods. We assess various ITO, ZnO and Sn in semiconductor state nanoparticles with various shapes in terms of sensor application. We consider and compare the sensitivity of materials based on these nanoparticles.

**Key words:** semiconductor nanoparticles, localized surface plasmon resonance, optic sensors, nanoellipsoids, dipole approximation, absorption cross section.

### 1. Введение

Темпы развития nanoиндустрии и материаловедения делают наночастицы доступными и перспективными материалами для решения широкого спектра прикладных задач. Микроэлектроника [1], солнечная энергетика [2], экспериментальная медицина [3], проектирование сенсоров [4–6] — это далеко не полный перечень направлений, в которые внедряются технологии, основанные на применении наночастиц. Одними из самых распространённых материалов для производства наночастиц являются серебро и золото. Свойства наноструктур из благородных металлов хорошо изучены, а технологии, основанные на их использовании, получили широкое распространение. Тем не менее производить материалы

на основе благородных металлов достаточно дорого. В этом смысле поиск альтернатив благородным металлам может упростить и ускорить процесс развития нанопромышленности. Такой альтернативой могут оказаться полупроводниковые наночастицы [7]. Вкупе с меньшей стоимостью они имеют ряд других важных преимуществ по сравнению с наноматериалами на основе благородных металлов. Например, концентрация свободных носителей заряда сравнительно легко регулируется путём введения легирующих примесей, что позволяет настраивать параметры диэлектрической проницаемости в широких пределах [8].

Данная статья посвящена анализу сенсорных свойств наноструктур, основанных на полупроводниковых наночастицах. В качестве материалов наночастиц мы рассматриваем такие полупроводники, как ИТО, ZnO и Sn в полупроводниковом состоянии, поскольку они проявляют плазмонный резонанс в диапазоне от ближнего ИК до оптического [9–11]. В рамках дипольного приближения сделан расчёт спектральных характеристик поглощения излучения данными материалами и проведено сравнение их чувствительности к изменению диэлектрической проницаемости окружающей среды.

## 2. Метод расчёта спектральных характеристик поглощения сенсорного материала

В основу описания процесса поглощения наночастицами положим такую характеристику, как спектральное сечение поглощения. В рамках дипольного приближения (когда размеры рассматриваемых частиц много меньше длины волны падающего излучения) данная характеристика может быть найдена с использованием оптической теоремы [12]:

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi\omega\sqrt{\varepsilon_m}}{c} \operatorname{Im}\{\alpha(\omega)\}, \quad (1)$$

здесь  $\omega$  — частота падающего излучения,  $\varepsilon_m$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды,  $c$  — скорость света в вакууме,  $\alpha(\omega)$  — динамическая поляризуемость наночастиц, которая для эллиптических наночастиц выражается формулой [13]:

$$\alpha(\omega) = \sum_{j=1}^3 \alpha_j(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{l_1 l_2 l_3}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + P_j(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость наночастицы,  $l_1, l_2, l_3$  — длины полуосей эллипсоида,  $P_j$  — деполяризационные факторы осей. Для простоты будем считать, что  $l_2 = l_3$ . Тогда выражения для деполяризационных факторов имеют вид [13]:

$$P_1 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[ \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right], \quad (3)$$

здесь  $e = \sqrt{1 - \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^2}$  — эксцентриситет.

Для упрощения описания будем рассматривать наностержни как сильно вытянутые эллипсы:  $l_1 \gg l_2$ .

Чтобы описать свойства материала, составленного из рассматриваемых наночастиц, будем полагать, что его структура квазиоднородна, а частицы, составляющие его, не взаимодействуют друг с другом и ориентированы в пространстве случайным образом. Тогда коэффициент поглощения может быть рассчитан по формуле [14]:

$$\gamma_{abs} = n\sigma_{abs}(\omega), \quad (4)$$

где  $n$  — концентрация наночастиц.

Рис. 1 иллюстрирует сечение поглощения для наночастиц ИТО. При расчётах использовались экспериментальные данные об оптических свойствах материала, взятые в работе [15]. Максимум рассматриваемой зависимости отвечает процессу возбуждения

поверхностного плазмона. Как видим, при уменьшении отношения осей эллипсоида резонансная длина волны сдвигается в область коротких волн. При изменении диэлектрической проницаемости происходит сдвиг максимумов в область длинных волн, что и является сенсорным эффектом.

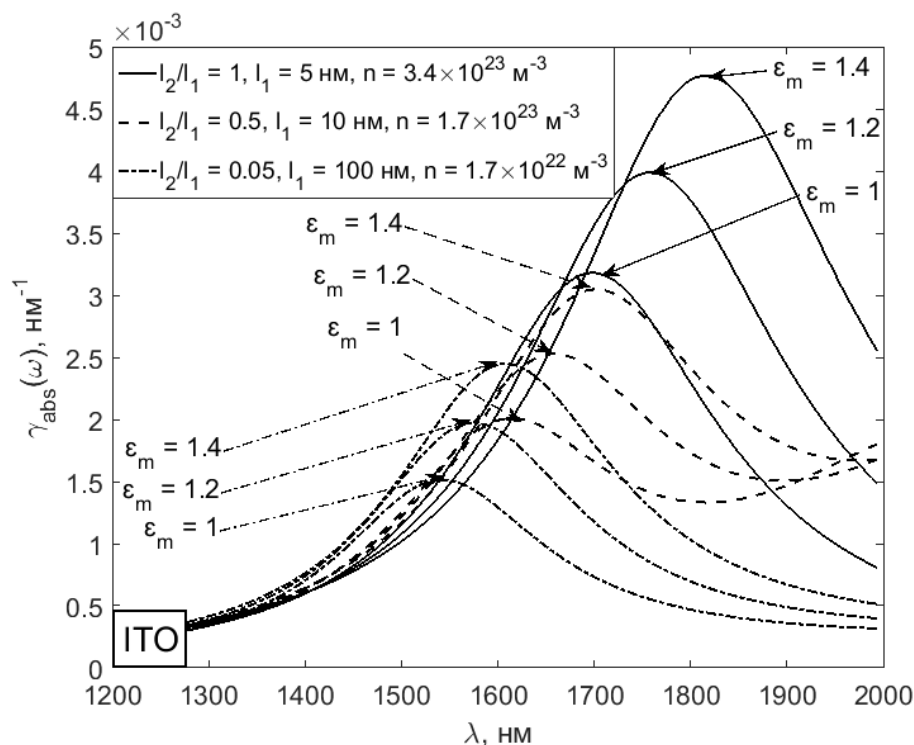


Рис. 1. Спектр коэффициента поглощения материалов на основе наночастиц ИТО с различными геометрическими параметрами при различных концентрациях наночастиц

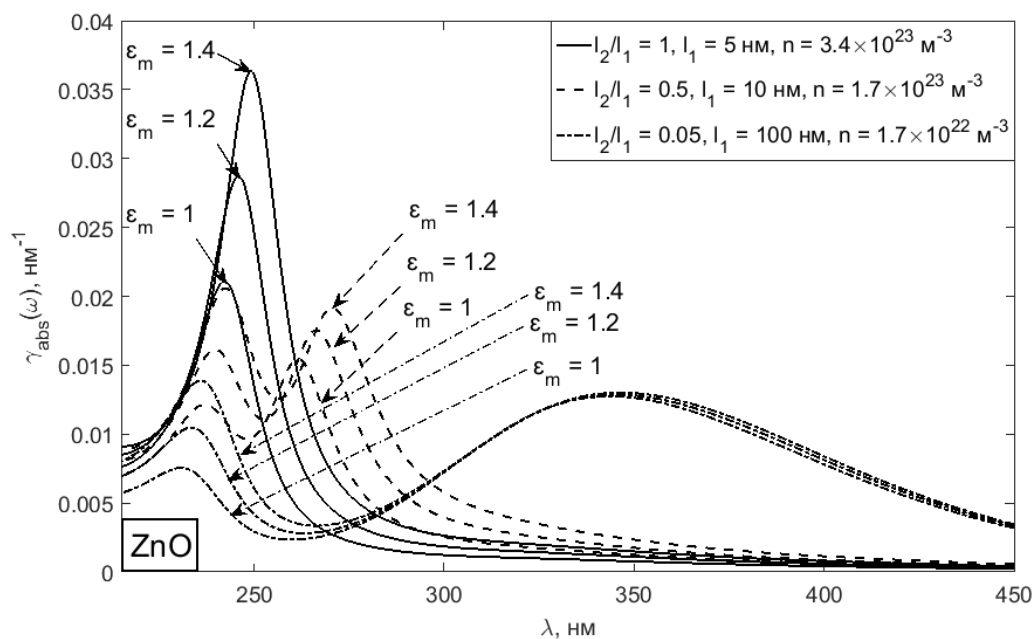


Рис. 2. Спектр коэффициента поглощения материалов на основе наночастиц ZnO с различными геометрическими параметрами при различных концентрациях наночастиц

На рис. 2 представлена зависимость, подобная изображённой на рис. 1, но для наночастиц ZnO. Данные об оптических свойствах ZnO заимствованы из работы [10]. На графиках для эллипсоидов и наностержней отчётливо видны два максимума, соответствующие возбуждению различных мод плазмонного резонанса. Видно, что сенсорный эффект намного сильнее выражен для максимума, приходящегося на большую длину волны. Примечательно, что сенсорный эффект почти отсутствует у наностержней ( $l_2/l_1 = 0.05$ ).

Спектр коэффициента поглощения для наночастиц олова в полупроводниковом состоянии представлен на рис. 3, данные об оптических свойствах олова взяты из статьи [16]. Из графиков видно, что для сферических и эллиптических ( $l_2/l_1 = 0.1$ ) наночастиц спектральный максимум отсутствует. Тем не менее для наностержней ( $l_2/l_1 = 0.025$ ) максимум ярко выражен и присутствует сенсорный эффект.

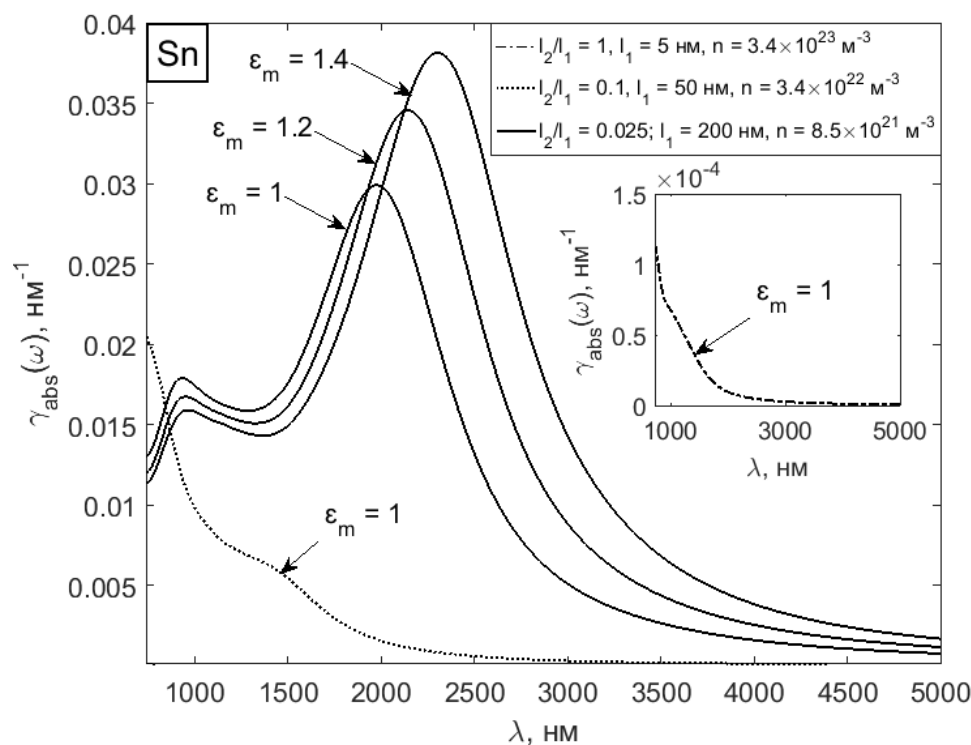


Рис. 3. Спектр коэффициента поглощения материалов на основе наночастиц Sn в полупроводниковом состоянии с различными геометрическими параметрами при различных концентрациях наночастиц

### 3. Сравнение чувствительности сенсорных материалов

Одной из самых важных характеристик оптического сенсора является его чувствительность к изменению показателя преломления внешней среды [17]. Определим эту характеристику как

$$S_\lambda = \frac{d\lambda_{\max}}{dn} = 2\sqrt{\epsilon_m} \frac{d\lambda_{\max}}{d\epsilon_m}. \quad (5)$$

Рис. 4 иллюстрирует зависимость чувствительности материала на основе наносфер ИТО, наноэллипсов ZnO ( $l_2/l_1 = 0.5$ ) и наностержней Sn в полупроводниковом состоянии ( $l_2/l_1 = 0.025$ ). Как видим, наибольшей чувствительностью обладает материал на основе наностержней олова, рассматриваемая характеристика которого на два порядка больше, чем для ИТО и ZnO. Такое сильное различие объясняется тем, что  $\lambda \sim 1/\omega$ . Соответственно для меньших частот спектральный сдвиг в частоте даёт больший сдвиг в длине волны. Частота резонанса ZnO приходится на оптический диапазон, частота резонанса ИТО ле-

жит в окрестности 0.75 эВ, а частота Sn приходится на окрестность 0.3 эВ, поэтому олово обладает наибольшей чувствительностью.

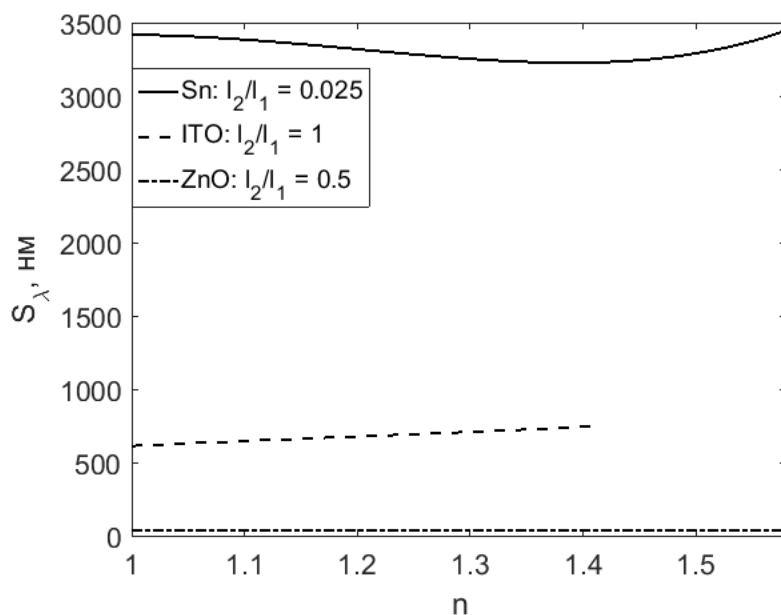


Рис. 4. График чувствительности сенсорных материалов на основе полупроводниковых наночастиц

#### 4. Выводы

В данной статье описана физико-математическая модель поглощения излучения материалом на основе полупроводниковых наночастиц в дипольном приближении.

Рассмотрены спектральные зависимости коэффициента поглощения сенсорных материалов на основе наночастиц ИТО, ZnO и Sn в полупроводниковом состоянии. Расчёты проведены для различных форм наночастиц: наносфер, наноэллипсоидов, наностержней. Показано наличие сенсорного эффекта при изменении оптической плотности окружающей среды.

Среди рассмотренных форм наночастиц для каждого материала подобраны наиболее удачные в плане сенсорных применений. Для выбранных параметров проведён анализ чувствительности материала. Показано, что материал на основе наностержней Sn в полупроводниковом состоянии имеет наибольшую чувствительность, поскольку длина волны плазмонного резонанса у олова в несколько раз больше, чем у других рассматриваемых полупроводников.

---

Исследование выполнено за счёт научного гранта Губернатора Московской области.

#### Литература

1. *Faucheaux J., Stanton A., Jain P.* Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5, N 6. P. 976–985.
2. *Kim S.S., Na S.I. [et al.]*. Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93, N 7. P. 305.
3. *Pantic I.* Application of silver nanoparticles in experimental physiology and clinical medicine: current status and future prospects // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 37. P. 15–19.

4. *Homola J.* Surface plasmon resonance based sensors. Berlin, Heidelberg, New York : Springer. Ser. Chem. Sens. Biosens. V. 4, 2006.
5. *Ivanov V.V., Efimov A.A., Myl'nikov D.A. [et al.]*. Synthesis of Nanoparticles in a Pulsed-Periodic Gas Discharge and Their Potential Applications // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92, I. 3. P. 607–612.
6. *Shemukhin A.A., Stepanov A.V., Nazarov A.V. [et al.]*. Simulation of defects formation in nanotubes under ion irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2019. V. 460. P. 230–233.
7. *Katz E., Willner I., Wang J.* Electroanalytical and bioelectroanalytical systems based on metal and semiconductor nanoparticles // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis.* 2004. V. 16, N 1–2. P. 19–44.
8. *Jain P., Manthiram K. [et al.]*. Doped nanocrystals as plasmonic probes of redox chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52, N 51. P. 13671–13675.
9. *Kanehara M., Koike H. [et al.]*. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 17736–17737.
10. *Zuo J., Erbe A.* Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12, N 37. P. 11467–11476.
11. *McMahon J.M., Schatz G.C., Gray S.K.* Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15, N 15. P. 5415–5423.
12. *R. G. Newton.* Optical theorem and beyond // *Am. J. Phys.* 1976. V. 44. P. 639.
13. *Link S., Mohamed M.B., El-Sayed M.A.* Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103, N 16. P. 3073–3077.
14. *Hulst V.* Light scattering by small particles. New York: John Wiley and Sons. 1957.
15. *Holman Z.C. [et al.]*. Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113, N 1. P. 013107.
16. *Golovashkin A.I., Motulevich G.P.* Optical and Electrical Properties of Tin // *J. Exp. Theor. Phys.* 1964. V. 19, N 2. P. 310–317.
17. *Mayer K., Hafner J.* Localized surface plasmon resonance sensors // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 3828–3857.

## References

1. *Faucheaux J., Stanton A., Jain P.* Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5, N 6. P. 976–985.
2. *Kim S.S., Na S.I., et al.*, Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93, N 7. P. 305.
3. *Pantic I.* Application of silver nanoparticles in experimental physiology and clinical medicine: current status and future prospects. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 37. P. 15–19.
4. *Homola J.* Surface plasmon resonance based sensors. Berlin, Heidelberg, New York : Springer. Ser. Chem. Sens. Biosens. V. 4, 2006.
5. *Ivanov V.V., Efimov A.A., Myl'nikov D.A., et al.*, Synthesis of Nanoparticles in a Pulsed-Periodic Gas Discharge and Their Potential Applications. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92, I. 3 P. 607–612.

6. *Shemukhin A.A., Stepanov A.V., Nazarov A.V., et al.*, Simulation of defects formation in nanotubes under ion irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2019. V. 460. P. 230–233.
7. *Katz E., Willner I., Wang J.* Electroanalytical and bioelectroanalytical systems based on metal and semiconductor nanoparticles. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis. 2004. V. 16, N 1–2. P. 19–44.
8. *Jain P., Manthiram K., et al.*, Doped nanocrystals as plasmonic probes of redox chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52, N 51. P. 13671–13675.
9. *Kanehara M., Koike H., et al.*, Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region. J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 17736–17737.
10. *Zuo J., Erbe A.* Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12, N 37. P. 11467–11476.
11. *McMahon J.M., Schatz G.C., Gray S.K.* Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15, N 15. P. 5415–5423.
12. *R.G. Newton.* Optical theorem and beyond. Am. J. Phys. 1976. V. 44. P. 639.
13. *Link S., Mohamed M.B., El-Sayed M.A.* Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, N 16. P. 3073–3077.
14. *Hulst V.* Light scattering by small particles. New York: John Wiley and Sons. 1957.
15. *Holman Z.C., et al.*, Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells. J. Appl. Phys. 2013. V. 113, N 1. P. 013107.
16. *Golovashkin A.I., Motulevich G.P.* Optical and Electrical Properties of Tin. J. Exp. Theor. Phys. 1964. V. 19, N 2. P. 310–317.
17. *Mayer K., Hafner J.* Localized surface plasmon resonance sensors. Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 382–3857.

*Поступила в редакцию 23.10.2019*