

## Оптические свойства водных суспензий нанокompозитных частиц на основе кремния с осажденными плазмонными металлами

А. В. Корнилова,<sup>1,2\*</sup> В. Ю. Тимошенко<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 53

(Поступила в редакцию 19.05.2022; подписана в печать 08.06.2022)

Численно решалась задача рассеяния света на диспергированных в воде сферических наночастицах кремния с диаметрами от 90 до 170 нм с осажденными на них наночастицами золота и серебра с диаметрами от 5 до 20 нм, в результате чего получены распределения электрических полей и спектры сечений поглощения и рассеяния света в диапазоне от 300 до 900 нм. Выявлены условия максимального роста напряженности электрического поля вследствие связанных резонансов рассеяния Ми в кремниевых наночастицах и локализованных плазмонов в металлических наночастицах. Установлено, что в нанокompозитных наночастицах, по сравнению со случаем аналогичных частиц чистого кремния или металлов, происходит рост напряженности электрического поля и сечения поглощения света в видимой и ближней инфракрасной области спектра, в том числе, соответствующей максимальной области прозрачности биотканей. Полученные результаты могут быть использованы в биосенсорике и биофотонике.

PACS: 42.25.Bs

УДК: 535.3, 535.015

Ключевые слова: нанофотоника, плазмоника, моделирование, сечение поглощения, сечение рассеяния, кремний, золото, серебро, наночастицы.

### ВВЕДЕНИЕ

Явление локализованного плазмонного резонанса в металлических наночастицах (НЧ) хорошо исследовано [1–3]. Известно, что локализованные плазмоны в сферических золотых НЧ имеют резонанс в области 520–530 нм, в серебряных НЧ — около 400 нм, что проявляется в максимуме коэффициентов поглощения и рассеяния света в данной спектральной области [1]. Положение и форма пика плазмонного резонанса зависят от формы НЧ и диэлектрической проницаемости окружающей среды [3]. Локализованный плазмонный резонанс широко исследуется для применений в биосенсорике (для высокочувствительной молекулярной диагностики) и биомедицине (для фототермического разрушения бактерий и клеток) [3–7]. Также достаточно хорошо изучен резонанс рассеяния Ми в сферических диэлектрических НЧ, диаметр которых сравним с длиной волны падающего на частицу света, что проявляется в росте сечений поглощения и рассеяния света с длиной волны сопоставимой с размерами НЧ [2, 8]. Данные резонансы экспериментально наблюдаются в спектрах поглощения и рассеяния света, что позволяет корректировать параметры наноструктур для получения желаемого положения резонансного пика и наоборот, по положению и размеру резонансного пика предполагать, как изменились размеры и форма исследуемых НЧ.

Для дальнейшего развития фотоники наносистем представляет интерес исследование композитных НЧ, содержащих как диэлектрические или полупроводниковые фазы-включения, так и плазмонных НЧ с различным относительным пространственным расположением [9–11]. При этом следует ожидать влияния как эффектов многочастичного рассеяния света, так и проявления связанных резонансов рассеяния Ми и локализованных плазмонов в металлах, что может усилить рассеяние и поглощение света для различных применений. Отметим, что условие биологической применимости накладывает ограничение на возможный максимальный размер НЧ, из чего следует необходимость дополнительной модификации поверхности НЧ для увеличения их поглощательной способности без значительного увеличения размеров. Для решения данной задачи можно использовать нанокompозитные частицы на основе кремниевых наносфер с осажденными золотыми и серебряными НЧ.

Целью нашей работы являлось теоретическое исследование оптических свойств нанокompозитных частиц на основе кремния с осажденными на их поверхности НЧ золота и серебра.

### 1. ИСПОЛЬЗУЕМАЯ МОДЕЛЬ

Моделирование было проведено с помощью программного обеспечения Lumerical Finite Difference IDE (ANSYS, Inc.) [12]. Были рассчитаны сечения поглощения и рассеяния, а также распределения локальных электрических полей для кремниевых НЧ диаметром от 90 до 170 нм, и нанокompозитных частиц, состоя-

\* shargenga@mail.ru

† timoshen@physics.msu.ru

щих из сферического ядра их химически чистого кристаллического кремния (Si) и осажденных на его поверхности серебряных и золотых НЧ диаметрами от 5 до 20 нм с различными поверхностными плотностями. Окружающей НЧ средой во всех случаях считалась вода. Дисперсионные зависимости для показателей преломления воды, золота и кремния для диапазона длин волн от 300 до 900 нм были взяты из литературных данных [13, 14]. Распределение золотых НЧ по поверхности кремниевого ядра задавалось как случайное. Поверхностная плотность НЧ золота (Au) и серебра (Ag) рассчитывалась как количество наночастиц деленное на площадь поверхности кремниевой сферы. Задача рассеяния на нанокompозитной частице решалась при её освещении плоской световой волной с амплитудой электрического поля 1 В/м и длительностью импульса 10 фс. Расчеты сечений рассеяния и поглощения производились, используя численные решения уравнения Максвелла для заданных граничных условий, методом сложения усредненных векторов Пойнтинга и нормировки на интенсивность источника. Распределения модуля напряженности электрического поля, нормированного на поле источника, рассчитывались для облучения светом с длинами волн от 300 до 900 нм, в качестве демонстрации пространственного распределения локальных электрических полей была выбрана длина волны 810 нм, принадлежащая первому окну прозрачности биологических тканей [15].

На рис. 1, *а* схематично показано геометрическое расположение НЧ при расчетах напряженности поля, сечений поглощения и рассеяния. Куб с черным контуром разделяет область вычислений на две отдельные области. Внутри куба находится область полного поля, и она включает сумму поля падающей волны и рассеянного поля. Тогда как снаружи куба находится область рассеянного поля, которая включает только рассеянное поле. [16] Направления электрического поля и волнового вектора показаны синими и красными стрелками. С помощью суммирования величин электрического поля, прошедшего через грани синего (внешнего) куба, рассчитываем сечение рассеяния рассматриваемой НЧ. Аналогично, рассчитывая поле, прошедшее через бордовый куб (внутренний), получим величину поглощенного НЧ света.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1, *б* демонстрирует распределение нормированного модуля электрического поля в сечении изолированной НЧ Si диаметром 170 нм при облучении светом с длиной волны 810 нм. Наблюдается классическая картина распределения поля при рассеянии Ми.

На рис. 2, *а, б* показаны результаты расчетов спектров сечений поглощения и рассеяния для одиночной НЧ Si диаметром от 90 до 170 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [17]. Видно, что все диэлектрические резонансы

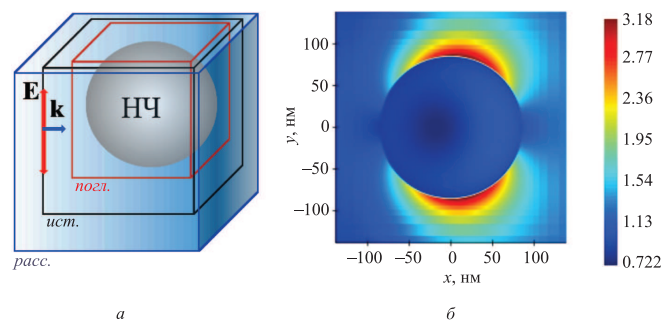


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии расчетов распределения электрического поля, сечений поглощения и рассеяния для НЧ (*а*) и пример распределения модуля напряженности электрического поля, нормированного на исходное значение, для НЧ кремния диаметром 170 нм (*б*)

линейно смещаются в длинноволновую область с увеличением размеров НЧ. При этом величина сечения поглощения на порядок меньше величины сечения рассеяния. Интересно, что длина волны пика магнитодипольного (MD) резонанса поглощения совпадает с длиной волны пика рассеяния и также линейно возрастает с ростом размера НЧ (рис. 2, *в*). При этом величина пика сечения поглощения для MD-моды сохраняется практически неизменной в независимости от диаметра НЧ. В то же время амплитуда сечения поглощения для электродипольной моды (ED) Si НЧ увеличивается пропорционально диаметру НЧ (Рис. 2, *а, г*).

На рис. 3 приведены картины распределения нормированного модуля электрического поля световой волны  $\lambda=810$  нм вокруг композитной НЧ, представляющей собой сферическое ядро диаметром 170 нм из кристаллического Si и массива случайно распределенных по его поверхности Ag и Au НЧ диаметром 20 нм с поверхностными плотностями порядка 900 и 1640  $\text{мкм}^{-2}$ , что соответствует заполнению поверхности НЧ кремния на 50 и 98% и атомным долям золота 11 и 20%, соответственно. Для 50% заполнения поверхности кремниевой наносферы металлическими НЧ усиление поля в «горячих точках» по сравнению с напряженностью поля источника возрастает в 17 раз в случае серебра (рис. 3, *а*) и почти в 30 раз в случае золота (рис. 3, *б*). При большем количестве золота на поверхности кремния усиление поля может достигать 50 раз (рис. 3, *в*). Рис. 3, *г, д* показывают, что в отсутствие Si НЧ усиление электрического поля световой волны в сечении металлических НЧ не так значительно. На рис. 3, *е* показано увеличенное изображение электрического поля в сечении Au НЧ, распределенных по поверхности кремниевой наночастицы. Малое значение усиления на шкале рис. 3, *е* связано с малой областью сравнения. Тем не менее, по полученным картинам видно, что наибольшее усиление электрического поля происходит в «горячих точках» между НЧ золота и кремния, либо между двумя золотыми НЧ.

Рис. 4 демонстрирует спектры сечений поглощения

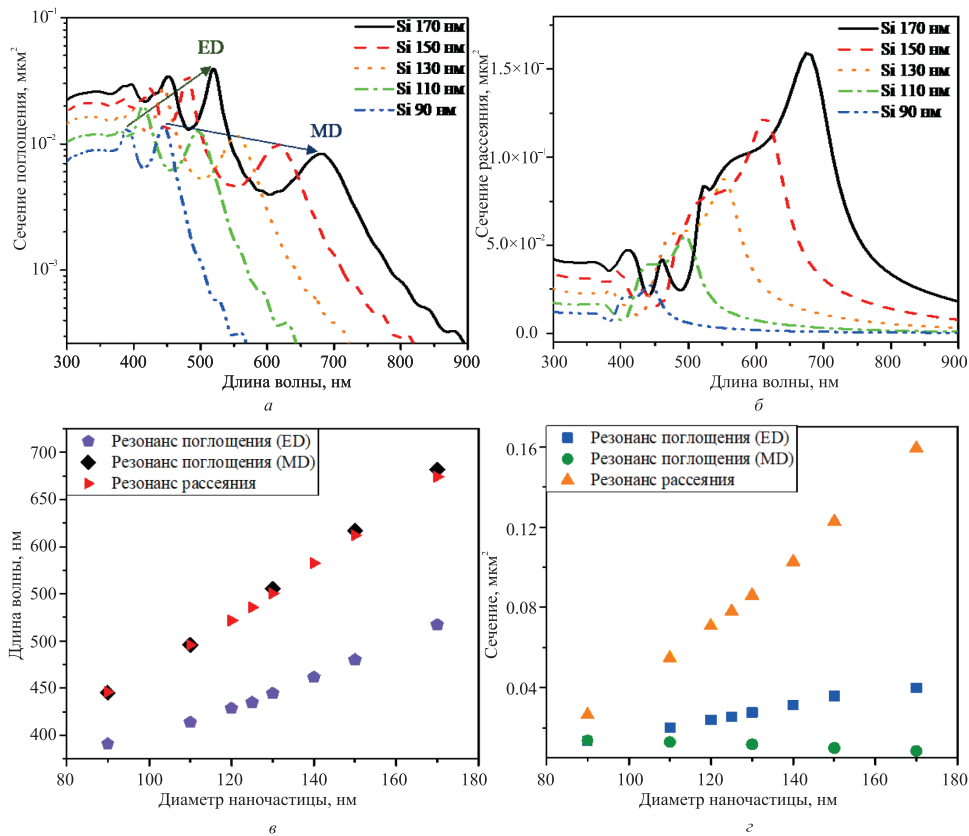


Рис. 2. Расчетные спектры сечений поглощения (а) и рассеяния (б) одиночной НЧ кремния в воде, где стрелками показаны направления смещения электро-дипольной (ED) и магнито-дипольной (MD) мод с ростом размера НЧ; зависимость положения длины волны резонансов (в) и резонансных сечений поглощения и рассеяния (г) от диаметра НЧ кремния

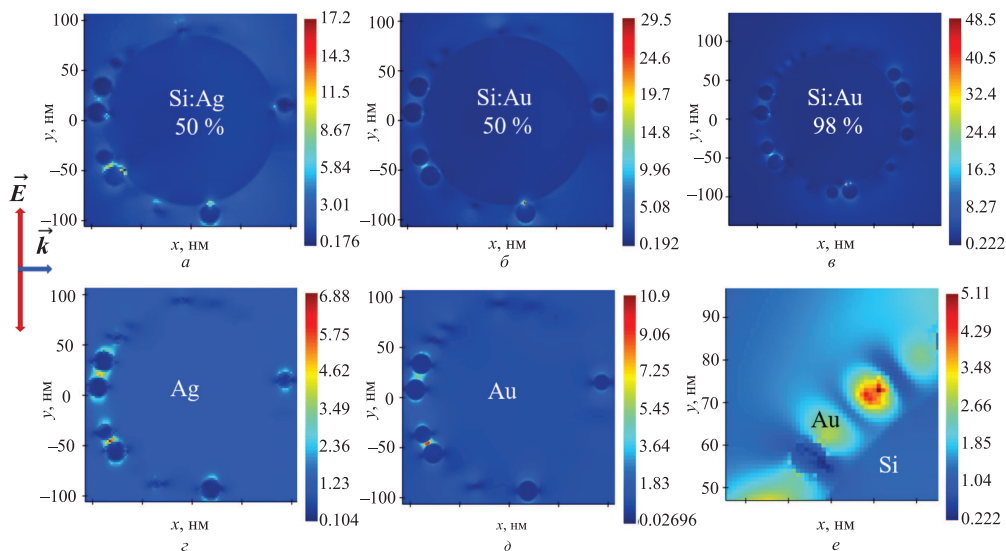


Рис. 3. Сечение пространственного распределения модуля напряженности электрического поля в световой волне с длиной волны 810 нм для следующих случаев: а — НЧ кремния диаметром 170 нм с осажденными НЧ серебра, б — та же НЧ кремния с осажденными НЧ золота при 50% и в — 98% покрытия поверхности, г — Ag НЧ и д — Au НЧ, а также е — НЧ золота на поверхности НЧ Si диаметром 170 нм

и рассеяния нанокompозитных НЧ в сравнении со спектрами их оставляющих НЧ кремния и металлов.

В верхнем ряду показаны спектры для НЧ с золотом (а, б), в нижнем — для НЧ с серебром (в, г). Моде-

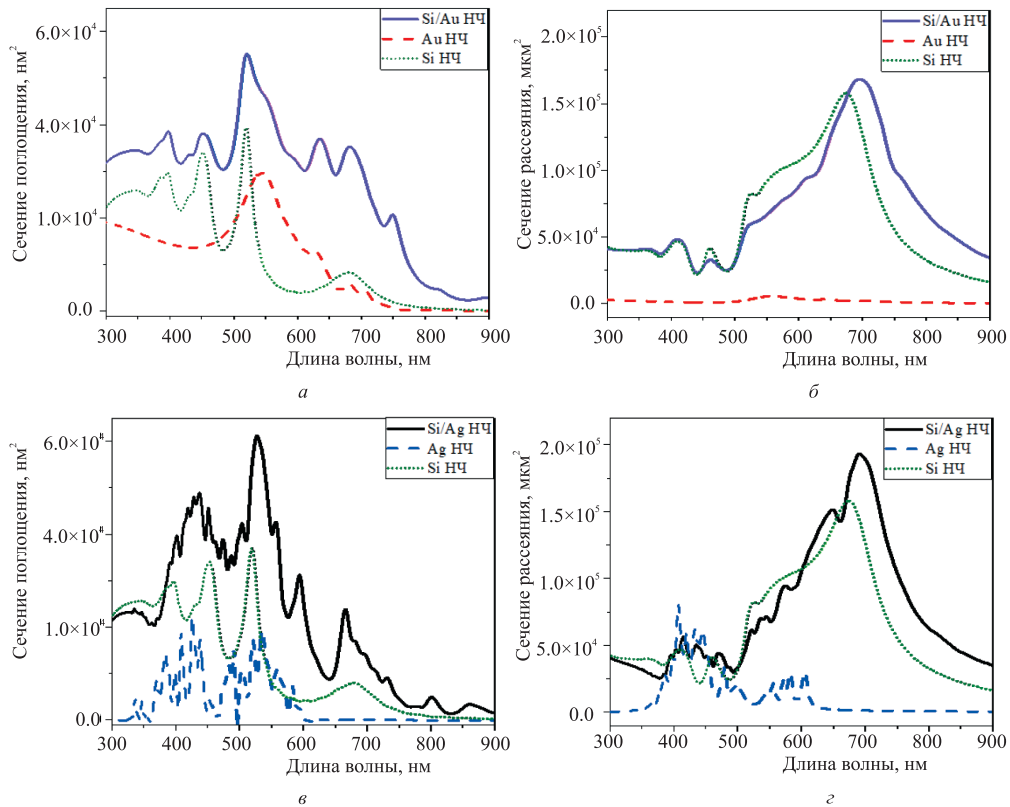


Рис. 4. Расчетные спектры сечения поглощения (а, в) и рассеяния (б, г) для единичной НЧ Si, массива НЧ Au, массива НЧ Ag и нанокomпозитных частиц на основе кремниевого ядра с осажденными НЧ Au и Ag

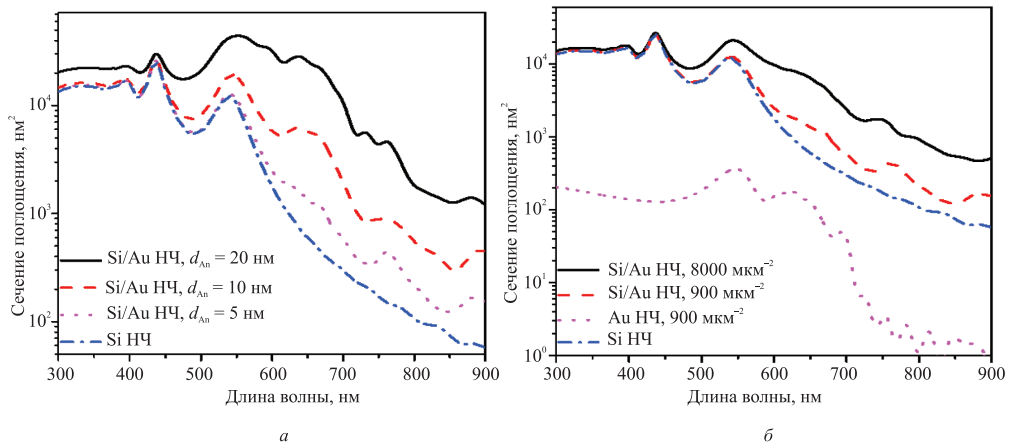


Рис. 5. Расчетные спектры сечений поглощения нанокomпозитной частицы на основе кремниевого ядра с осажденными НЧ золота диаметрами 5, 10 и 20 нм (а) и с разным количеством осажденных НЧ золота диаметром 5 нм, а также массива НЧ золота той же геометрии в сравнении со спектром для чистой НЧ Si в воде (б)

лировались нанокomпозитные частицы, состоящие из сферического Si ядра диаметром 170 нм, покрытого Au или Ag НЧ диаметром 20 нм с поверхностной плотностью 900 мкм<sup>-2</sup>, что соответствует 50% заполнению поверхности кремния. В таком случае итоговый поперечный размер нанокomпозитной частицы составит 210 нм. На рис. 4, а и в видно, что резонансное поглощение света нанокomпозитными частицами

для обоих металлов увеличилось в 1.5 раза по сравнению с чистым кремнием. При этом для Si/Au НЧ увеличение сечения поглощения в ближней ИК области более выражено, чем для Si/Ag НЧ. Это связано с тем, что резонанс серебряных НЧ находится в области спада поглощения для кремния – в районе 380-400 нм, а, значит, происходит «тушение» плазмонно-усиленных электрических полей за счет сильного меж-

зонного поглощения света в кремнии. В то время как резонанс поглощения золота (около 520 нм) близок к резонансу Ми в кремниевой НЧ, что способствует их взаимному усилению в комбинированных плазмон-диэлектрических резонансах. Сечение рассеяния ( $\beta$ ,  $\epsilon$ ) композитных НЧ в обоих случаях увеличилось со сдвигом в длинноволновую область спектра.

Так как в фотогипертермии ключевую роль играет поглощение света частицами, были дополнительно исследованы зависимости сечения поглощения от различных размеров Au НЧ и степени заполнения ими поверхности Si НЧ. На рис. 5, а показаны зависимости величины сечения поглощения от длины волны для различных диаметров Au НЧ от 5 до 20 нм. Поверхностная плотность заполнения при этом оставалась одинаковой ( $900 \text{ мкм}^{-2}$ ), Au НЧ были случайно распределены по ядру Si НЧ с диаметром 125 нм. Увеличение размера НЧ Au от 5 до 20 нм привело к увеличению резонансного пика поглощения и росту поглощения в длинноволновой области более, чем на порядок, по сравнению с сечением поглощения чистой Si НЧ.

На рис. 5, б показана зависимость сечения поглощения от длины волны для разного количества осажженных на кремниевое ядро НЧ Au диаметром 5 нм, что соответствует их разной поверхностной плотности. Видно, что даже небольшое количество золота (0.3 ат.%, что соответствует поверхностной плотности  $900 \text{ мкм}^{-2}$ ) на поверхности кремниевой НЧ приводит к су-

щественному увеличению поглощения света в ближней инфракрасной (ИК) области спектра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было теоретически проанализировано влияние параметров нанокompозитных частиц, состоящих из сферического ядра из кристаллического кремния с осажженными на него более мелкими наночастицами золота и серебра, на рассеяние и поглощение света в видимой и ближней ИК областях спектра. Установлено, что в рассматриваемых нанокompозитных частицах в ближней ИК области спектра проявляется эффект усиления напряженности электрического поля и роста сечений поглощения и рассеяния света вследствие связанных резонансов рассеяния Ми в кремниевой наночастице и локализованных плазмонов в металлических наночастицах. Полученные результаты могут способствовать выбору оптимальных параметров нанокompозитных наночастиц на основе кремния и плазмонных металлов для использования в бионаносенсорике и фотогипертермии.

Авторы благодарят С.И. Кудряшова за полезные обсуждения. Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».

- 
- [1] Trügler A. // Springer Ser. Mat. Sci. 2016.
- [2] Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.Ф., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб: Наука, 2011.
- [3] Brasili F., Capocefalo A., Palmieri D., Capitani F., Chiessi E., Paradossi G., Bordi F., Domenici F. // Journal of Colloid and Interface Science. 2020. **580**. P. 419.
- [4] Rajam B., Ramasamy P., Mahalingam U. // Materials for Biomedical Engineering. 2019. **5**. P. 117.
- [5] Nastulyavichus A., Tolordava E., Rudenko A., Zazymkina D., Shakhov P., Busleev N., Romanova Y., Ionin A., Kudryashov S. // Nanomaterials. 2020. **10**, N 11. P. 2259.
- [6] Sardana N., Talalaev V., Heyroth F., Schmidt G., Bohley Ch., Sprafke A., Schilling J. // Opt. Express 2016. **24**. P. 254.
- [7] Kornilova A.V., Kuralbayeva G.A., Stavitskaya A.V., Gorbachevskii M.V., Karpukhina O.V., Lysenko I.V., Pryadun V.V., Novikov A.A., Vasiliev A.N., Timoshenko V.Yu. // Appl. Surf. Sci. 2021. **566**. 150671.
- [8] Zalogina A., Zograf G., Makarov S., Savelev R., Kudryashov S., Tiguntseva E., Shadrivov I., Zuev D., Belov P. Zero phonon line enhancement by Mie-type resonances of nanodiamonds with nitrogen-vacancy centers. Progress In Electromagnetics Research. Symposium 2017. Spring (PIERS). P. 122. 2017.
- [9] Yu H., Peng Y., Yang Y. et al. // Comput. Mater. 2019. **5**. P. 45.
- [10] Saraeva I. N. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2018. **360**. P. 125.
- [11] Amdouni S. et al. // Mat. Sci. Semicond. Proc. 2018. **75**. P. 206.
- [12] Kupresak M., Zheng X., Vandenbosch G. A., Moshchalkov V.V. // Optics Express. 2017. **25**, N 22. 26760.
- [13] Palik E. D. (ed.), Handbook of optical constants of solids, Academic press, T. **3** (??).
- [14] Rumble J. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 102nd Edition, Taylor&Francis, 2021.
- [15] Hemmer E., Benayas A., Lúgarú F., Vetrone F. // Nanoscale Horizons. 2016. **1**, N 3. P. 168.
- [16] Ansys / Lumerical Support, Total-Field Scattered-Field (TFSF) source - Simulation object, URL: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034902093-Total-Field-Scattered-Field-TFSF-source-Simulation-object> (дата обращения: 06.06.2022).
- [17] Sugimoto H., Fujii M. // Nanotechnology 2021. **32**. 452001.

## Optical Properties of Aqueous Suspensions of Silicon-Based Nanocomposite Particles with Deposited Plasmonic Metals

A.V. Kornilova<sup>1,2,a</sup>, V.Yu. Timoshenko<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup>*Department of Low Temperature Physics and Superconductivity, Faculty of Physics  
Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia* <sup>2</sup>*Lebedev Physical Institute, Moscow 119191, Russia*  
E-mail: <sup>a</sup>*shargenga@mail.ru*, <sup>b</sup>*timoshen@physics.msu.ru*

By numerically solving the Maxwell equations for the problem of light scattering on spherical silicon nanoparticles with diameters from 90 to 170 nm dispersed in water, including gold and silver nanoparticles deposited on them with diameters from 5 to 20 nm, the distributions of electric fields in the light spectrum were obtained. Absorption and scattering cross-sections in the spectral region from 300 to 900 nm were discussed. The conditions for the maximum enhancement of the electric field strength, which arise due to the coupled resonances of Mie scattering in silicon nanoparticles and localized plasmons in gold nanoparticles, including those in the near-infrared region of the spectrum, corresponding to the maximum region of biological tissue transparency, are revealed. The results obtained can be used in biosensorics and biophotonics.

PACS: 42.25.Bs

*Keywords:* nanophotonics, plasmonics, modeling, absorption, cross-section, scattering, silicon, gold, silver, nanoparticles.

*Received 19 May 2022.*

### Сведения об авторах

1. Корнилова Анастасия Владимировна — аспирант; e-mail: shargenga@mail.ru.
2. Тимошенко Виктор Юрьевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: timoshen@physics.msu.ru.