ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Синтез и характеризация серебряных наночастиц в нанопористом стекле

В. Г. Аракчеев[1,a], А. Н. Бекин[1], Ю. В. Владимирова[1], Н. В. Минаев[2], В. Б. Морозов[1], А. О. Рыбалтовский[3]

[1] *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Международный учебно-научный лазерный центр; физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.*

[2] *Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Отделение перспективных лазерных технологий. Россия, 142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, д. 2.*

[3] *Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына (НИИЯФ МГУ). Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

E-mail: [a] arakcheev@physics.msu.ru

Статья поступила 17.02.2014, подписана в печать 08.03.2014.

Путем термического восстановления атомов серебра из спиртового раствора прекурсора в нанопористом стекле с порами радиуса ~ 2 нм получен объемный металло-диэлектрический композит. Концентрация, размер и степень асферичности формирующихся в порах металлических наночастиц охарактеризованы по спектрам экстинкции полученного материала.

Ключевые слова: металло-диэлектрический композит, наночастицы, нанопоры, нанопористое стекло, наноплазмоника.

УДК: 538.911. PACS: 73.22.Lp, 78.67.Rb.

Введение

Металлические наночастицы обладают рядом уникальных свойств, позволяющих использовать их в настоящее время в широком круге приложений, связанных с катализом, медицинской диагностикой и терапией, конструированием перспективных оптических элементов с неординарными свойствами. Разработка методов создания и диагностики функциональных материалов и систем, содержащих металлические наночастицы, является актуальной задачей. Наиболее интенсивным направлением в последнее время является развитие технологий создания планарных структур, формируемых на несущей поверхности. Повышенное внимание к таким системам связано с высокой точностью детализации при изготовлении и удобством диагностики. Современные технологии позволяют получать как пленки с желаемой морфологией и толщиной, так и отдельно расположенные наночастицы и их ансамбли с хорошо контролируемой формой, размерами и топологией расположения. Методы электронной микроскопии позволяют успешно проводить диагностику таких систем и получать изображения частиц размером вплоть до единиц нанометров.

Не менее привлекательным является создание объемных функциональных материалов с наноразмерными металлическими включениями. Одним из путей к воплощению этой идеи является внедрение металлических наночастиц внутрь нанопористых материалов. Успешные работы последних лет продемонстрировали возможность не только внедрять в поры готовые наночастицы, но и формировать их непосредственно в порах [1–3]. Такой путь особенно актуален для нанопор малого диаметра, когда проникновение в них готовых наночастиц затруднено или невозможно. Сами по себе нанопористые материалы имеют в настоящее время целый ряд перспективных технологических применений, связанных с очисткой, катализом, сепаратной адсорбцией, хранением и транспортировкой активных веществ [4–5]. Металлические наноразмерные включения позволяют модифицировать их физико-химические свойства для оптимизации или создания совершенно новых возможностей использования. Диагностика таких объемных композитов сопряжена с рядом особенностей. Использование методов электронной микроскопии требует в этом случае создания из полученного материала пригодных для диагностирования образцов, что часто является нетривиальной задачей. Во-первых, в процессе создания образца должны сохраняться характеристики исходного материала; во-вторых, для описания статистических свойств ансамбля наночастиц требуется получение достаточного числа изображений. По совокупности это зачастую делает применение электронной микроскопии трудоемким и дорогостоящим.

В настоящее время для диагностики объемных композитных материалов и сред все более часто применяется спектроскопия экстинкции. Этот метод позволяет за одно измерение охарактеризовать ансамбль наночастиц целиком. Резонансные свойства наночастиц обусловливают появление в спектре экстинкции ярко выраженных пиков, соответствующих их плазмонным модам. Положение и форма пиков зависит от формы и размеров наночастиц, а также от материалов, из которых изготовлены частицы и окружающая их диэлектрическая среда. Сравнение с результатами, полученными другими методами, в том числе с помощью электронной микроскопии, демонстрирует хорошее соответствие друг с другом [6–11], хотя некоторые расхождения имеют место [12].

В настоящей работе рассмотрены получение и диагностика композита на основе нанопористого стекла

Вайкор [13], в порах которого находятся наночастицы серебра. Этот тип стекол обладает развитой сетью взаимосвязанных квазицилиндрических пор диаметром несколько нанометров. Для создания композита применялась методика, основанная на формировании наночастиц непосредственно внутри пор [14–16]. По спектрам экстинкции полученного образца проведено моделирование, что позволило сделать выводы о концентрации, размерах и форме наночастиц. Проведено сравнение с аналогичным композитом, полученным ранее с использованием схожей методики [15–16].

1. Методика формирования и диагностики наночастиц в порах матрицы

Радиус пор используемого образца стекла Вайкор составляет ~ 2 нм. Процедура создания композита основывалась на кластеризации атомов металла, восстановленных из заполняющего поры раствора серебросодержащего прекурсора. Эффективность такого подхода, позволяющего формировать наночастицы в порах с характерным размером до нескольких десятков нанометров, подтверждена рядом успешных реализаций композитов с наночастицами из разных металлов, созданных на основе матриц из различных пористых материалов, таких как стекло, опалы, полимерные структуры [15–16]. Образец импрегнировался раствором прекурсора Ag(hfac)COD (Aldrich Chemical Comp., США) в этиловом спирте с содержанием прекурсора приблизительно 10 мг/мл, после чего выдерживался при температуре 70°C в течение порядка 20 мин. Процесс отжига сопровождался появлением желтого оттенка, который со временем становился более насыщенным. Для создания аналогичного композита ранее использовалась сверхкритическая двуокись углерода [15–16], что требовало специализированного оборудования для поддержания сверхкритических условий. Использование этилового спирта для импрегнации делает процедуру доступной в обычных условиях без применения каких-либо специфических устройств.

Диагностика формирования наночастиц проводилась путем регистрации спектров экстинкции с помощью двухлучевого спектрографа «Specord M40» (Карл Цейс, Германия). Отжиг образца сопровождался появлением ярко выраженного пика, что связано с поглощением на частоте плазмонного резонанса частиц. Измерение спектров было проведено повторно через несколько суток после отжига и не выявило каких-либо существенных изменений, что подтверждает стабильность полученного композита.

2. Модельное описание спектров экстинкции

В настоящей работе определение характеристик наночастиц проводилось с помощью моделирования наблюдаемого спектра экстинкции. Подробное рассмотрение приведенного здесь модельного представления, основанного на представлении наночастиц как плазмонных структур, можно найти, например, в [17]. Совокупность результатов множества исследований указывает на то, что такое рассмотрение остается адекватным вплоть до размеров ~ 2 нм. При последующем уменьшении размера и соответственно количества атомов в наночастице начинают играть роль эффекты размерного квантования, первое описание которых, по-видимому, относится к [18]. Точная граница перехода от плазмонного режима к квантовому зависит от вида металла и однородности его структуры, определяющейся условиями формирования наночастиц. Например, в работе [19] было показано, что спектральные свойства внедренных в стекло частиц серебра диаметром от 21 до 2.2 нм соответствуют металлу с обычной зоной проводимости. В настоящей работе с помощью плазмонной модели проводится анализ того, определяется ли линейный размер формирующихся в нанопористом образце частиц металла средним диаметром пор. В используемом образце он составляет 4 нм, поэтому применение плазмонной модели представляется обоснованным.

В настоящее время существует два основных подхода к анализу плазмонных свойств частиц. Более ранний (широко распространенный и по настоящее время) основан на решении уравнений Максвелла аналитическими или численными методами. Один из фундаментальных результатов в этом направлении был получен Ми для рассеяния электромагнитной волны на сферической частице [20], чуть позже аналогичное решение было построено Гансом для эллипсоида [21]. Другой подход («ε-метод») основан на разложении поля по собственным функциям с собственными значениями диэлектрической проницаемости [22]. В ряде случаев он является удобным благодаря возможности получения решений, привязанных лишь к геометрии системы и универсальных с точки зрения материалов, из которых состоят частицы и их окружение.

В случае частиц, размеры которых много меньше длины волны, возбуждающее внешнее поле можно считать однородным. В однородном электрическом поле возможно лишь дипольное возбуждение. Поляризуемость сферической частицы

$$\alpha = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} r^3,$$

где r — радиус сферы, $\varepsilon(\omega)$ и ε_m — соответственно диэлектрические проницаемости металла и среды, в которой расположена наночастица. Сечения поглощения σ_a и рассеяния σ_s для сферических частиц имеют вид [23]

$$\sigma_a = 4\pi k \operatorname{Im} \alpha, \quad \sigma_s = \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha|^2,$$

где k — волновой вектор.

При этом в неупорядоченной сети цилиндрических пор стекла Вайкор вполне вероятным выглядит формирование частиц, вытянутых (или сплюснутых) вдоль поры и имеющих случайную ориентацию. Для моделирования таких частиц успешно применяется приближение сфероидальной формы, в этом случае поляризуемость

$$\alpha_{x,y} = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\big(\varepsilon_m + L_1(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)\big)} \beta r^3,$$

$$\alpha_z = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\big(\varepsilon_m + L_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)\big)} \beta r^3,$$

где r — радиус кругового сечения сфероида, β — его аспектное соотношение, а ось z параллельна направлению вытянутости (сплюснутости) сфероида. Коэф-

фициенты деполяризации сфероидов выражаются через аспектное соотношение

$$L_0 = (e^2 - 1)\left(\frac{e}{2}\ln\left(\frac{e+1}{e-1}\right) - 1\right), \quad e = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 - 1}}$$

для вытянутого и

$$L_0 = (e^2 + 1)(1 - e\,\mathrm{arcctg}\,e), \quad e = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

для сплюснутого, а $L_1 = \frac{1}{2}(1 - L_0)$ [21]. Сечения поглощения и рассеяния ансамбля сфероидов со случайной ориентацией имеют вид [24]

$$\sigma_a = 4\pi k\,\mathrm{Im}\left(\frac{2}{3}\alpha_{x,y} + \frac{1}{3}\alpha_z\right),$$
$$\sigma_s = \frac{8\pi}{3}k^4\left(\frac{2}{3}|\alpha_{x,y}|^2 + \frac{1}{3}|\alpha_z|^2\right).$$

Следует отметить, что в данном модельном представлении размер как сферических, так и сфероидальных частиц не влияет на положение резонансных пиков, поскольку он в любом случае много меньше длины волны. Кроме того, из приведенных выражений для сечений следует, что для частиц с характерным размером несколько единиц нанометров сечение поглощения, пропорциональное объему, значительно больше сечения рассеяния, пропорционального его квадрату. Поэтому наблюдаемая экстинкция практически полностью определяется поглощением.

Зависимость $\varepsilon(\omega)$ для серебра [25] хорошо описывается с помощью модели свободных электронов с учетом вклада ионной решетки вплоть до энергий ~ 4 эВ ($\lambda \sim 300$ нм), когда начинают играть роль межзонные переходы:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_i - \frac{\omega_{\mathrm{pl}}^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}, \tag{1}$$

где для серебра $\varepsilon_i \approx 3.7$ — феноменологическая величина, описывающая вклад ионов, $\omega_{\mathrm{pl}} \approx 13.8$ фс$^{-1}$ (~ 9 эВ) — плазменная частота, $\tau \approx 36$ фс — время релаксации свободных электронов [26], соответствующее величине свободного пробега ~ 50 нм [27].

Если размер частицы становится сравнимым с длиной свободного пробега электрона, то рассеяние на поверхности начинает играть существенную роль, что сказывается на мнимой части $\varepsilon(\omega)$. Оценка этого эффекта может быть проведена посредством учета уменьшения времени затухания в модели свободных электронов [28]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{A}{L_{\mathrm{eff}}}V_F, \tag{2}$$

где τ_b и τ — времена затухания в металле и в металлической наночастице соответственно, V_F (1.4 нм/фс для серебра) — скорость Ферми, $A \sim 1$ — феноменологическая константа (ее влияние на результат обсуждается в разделе 3), характеризующая рассеяние на поверхности частицы, а L_{eff} — средняя величина пробега электрона, имеющая порядок линейного размера частицы. В [29] приведен обзор ряда результатов, полученных различными методами, и приведена оценка для частиц произвольной формы $L_{\mathrm{eff}} = 4V/S$, где V и S — объем и площадь поверхности частицы, в приведенных ниже вычислениях будет использовано это соотношение.

Измеряемые спектры экстинкции представляют собой зависимость от длины волны показателя экспоненты $\gamma = \gamma(\lambda)$ в законе Бугера–Ламберта–Бера $I = I_0\exp(-\gamma z)$. В монодисперсном случае коэффициент $\gamma = \sigma N$ определяется сечением экстинкции частиц $\sigma = \sigma_a + \sigma_s$ (в случае если процессы поглощения и рассеяния не коррелируют) и их концентрацией N. В случае одновременного присутствия наночастиц различной формы каждая из групп частиц будет вносить свой аддитивный вклад в экстинкцию, и общее выражение для γ представляет собой результат интегрирования. При моделировании ансамбля сфероидальных частиц распределение по форме можно представить как распределение по аспектному соотношению β. Такое описание демонстрирует хорошее согласие с данными по электронной микроскопии и позволяет охарактеризовать степень вытянутости наночастиц, благодаря чему спектроскопия экстинкции в последнее время часто используется для проведения быстрой диагностики в немонодисперсных ансамблях вытянутых частиц [6–9].

3. Результаты и обсуждение

После импрегнации образца спиртовым раствором прекурсора был измерен спектр экстинкции (рис. 1, кривая *1*). Далее образец выдерживался около 20 мин при температуре $\sim 70^\circ$C до появления ярко выраженного желтого оттенка. Спектр экстинкции полученного композита (рис. 1, кривая *2*) заметно отличается от спектра, измеренного до отжига. Разность спектров представляет собой ярко выраженный пик на длине волны ~ 400 нм (рис. 1, кривая *3*), что наглядно демонстрирует появление внутри образца наночастиц серебра. Как указывалось в предыдущем разделе, вклад рассеяния в экстинкцию в данном случае пренебрежимо мал ввиду малости наночастиц, поэтому полученные результаты характеризуют поглощение.

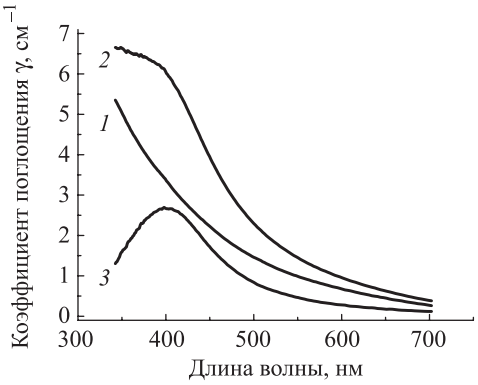

Рис. 1. Спектры экстинкции образца после пропитки его прекурсором (*1*) и после отжига (*2*). Разность спектров (*3*) соответствует спектру экстинкции сформировавшихся при отжиге наночастиц

Близость профиля наблюдаемого в эксперименте пика поглощения к лоренцевскому контуру позволяет предположить, что форма частиц не слишком далека от сферической. Даже при относительно небольшой

степени вытянутости частиц [6–9] спектр приобретает выраженную двухпиковую структуру, обусловленную присутствием двух мод у каждой наночастицы (продольной и дважды вырожденной поперечной).

Расчет спектров проводился с использованием модельных представлений, описанных в разделе 2. Для ориентира были рассчитаны спектр без учета рассеяния электронов на поверхности наночастицы ($L_{\text{eff}} = \infty$ в (2)), а также спектр для наночастиц радиуса $r = 2$ нм, совпадающего со средним радиусом пор (рис. 2). Уширение спектра в первом случае обусловлено исключительно мнимой частью диэлектрической проницаемости серебра, в то время как во втором размерный эффект доминирует, что наглядно видно по уширению спектров. При этом оба расчетных спектра значительно у́же экспериментального, обладающего шириной ~ 130 нм.

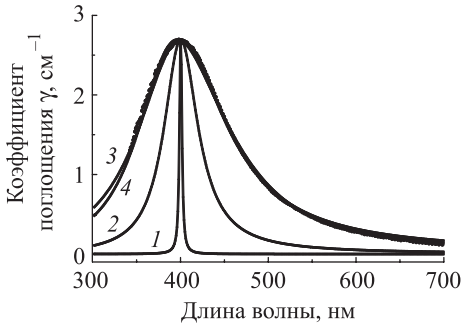

Рис. 2. Спектры экстинкции: эксперимент (точки) и расчет (линии) для частиц серебра без учета рассеяния на поверхности (*1*), сфер радиуса 2 нм (*2*), сфер радиуса 0.75 нм (*3*), сфероидов с сечением радиуса 1 нм и гауссовским распределением по аспектному соотношению со средним значением 1 и шириной распределения (FWHM) 0.7

Рассмотрим причины, обусловливающие наблюдаемый широкий пик поглощения. Во-первых, наблюдаемый широкий спектр может быть обусловлен меньшим размером частиц. Результаты моделирования демонстрируют, что согласие с экспериментом имеет место в случае сферических частиц радиуса 0.75 нм (рис. 2). Во-вторых, уширение спектра может быть вызвано отклонением формы частиц от сферической. Для моделирования асферичности использовалась модель сфероидов, имеющих гауссовское распределение аспектного соотношения β вокруг центрального значения. Согласие с экспериментом достигается для ансамбля сфероидальных частиц, максимальный радиус кругового сечения которых составляет $r = 1$ нм. При этом аспектное соотношение имеет центральное значение $\beta = 1$ (соответствует сфере) и ширину (FWHM) $\Delta\beta = 0.7$. При больших размерах сфероидов ($r > 1$ нм) расчетный спектр поглощения либо уже экспериментального, либо существенно асимметричен.

Причина формирования в порах наночастиц размером менее среднего диаметра пор может состоять в том, что наиболее благоприятные условия для их роста выполняются в самых узких частях пористой сети. Это предположение подтверждается также анализом поведения спектров при различных концентрациях частиц в порах. Влияние концентрации можно проследить при сравнении полученных результатов с данными, представленными в работах [15–16], где образцы были созданы по той же методике, но в качестве растворителя при импрегнации использовалась сверхкритическая двуокись углерода. Полученные композиты состоят из идентичных компонентов, поэтому сравнительный анализ спектров представляется оправданным. Увеличение концентрации наночастиц в образце приводит, естественно, к росту поглощения (рис. 3). Однако оно также сопровождается заметным сдвигом спектра в длинноволновую сторону и еще большим уширением пика поглощения до ~ 200 нм. Такое различие спектров не может быть обусловлено вариацией размеров частиц в пределах нескольких нанометров, а рост до десятков нанометров внутри пор невозможен. Следовательно, наблюдаемый сдвиг, равно как и уширение, связан с формированием многочастичных кластеров. Действительно, плазмонные свойства системы из двух и более соседствующих наночастиц значительно отличаются от свойств каждой из них [17]. Согласно расчету, объемная доля металлических наночастиц в порах в трех представленных случаях составляет порядка $6 \cdot 10^{-8}$, $4 \cdot 10^{-7}$ и $8 \cdot 10^{-7}$ (рис. 3, *а, б и в* соответственно). Каждое из этих значений достаточно мало, однако их различие играет существенную роль. Такое может иметь место, если наночастицы заполняют свободный объем образца не равномерно, а концентрируются в определенных областях — вероятно, в местах наибольшего сужения. В этом случае локальная концентрация частиц может значительно превосходить указанные средние значения, и в таких областях происходит образование близкорасположенных частиц серебра, образующих многочастичный кластер.

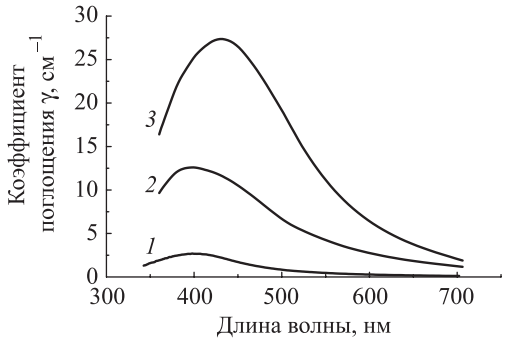

Рис. 3. Экспериментальные спектры экстинкции наночастиц в нанопористом стекле Вайкор, полученные в настоящей работе (*1*) и в [15] при длительности отжига 15 мин (*2*) и 25 мин (*3*) при 90 °C

Следует отметить, что положение максимума пика поглощения существенно зависит от диэлектрической проницаемости окружающей среды ε_m и от ε_i в (1). При расчете профиля спектров использовалось $\varepsilon_i = 3.7$, а также значения других параметров серебра, взятые из [26]. Соответствие положения расчетного пика поглощения эксперименту достигалось при $\varepsilon_m = 2.45$. В [30] для серебра приводится другое значение параметра $\varepsilon_i = 4.45$, которое приводит к $\varepsilon_m = 2$. В целом полученное в настоящей работе значение для ε_m является оценочным и не сильно отличается от приведенного в [19] $\varepsilon_m = 2.25$ для схожего по составу композита. При этом ε_m и ε_i существенно влияют на положение

пика, а на его профиль — слабо, поэтому точность их значений не принципиальна для анализа, проводимого в рамках настоящей работы.

В приведенном расчете использовалось значение $A = 1$ (этот параметр используется для описания влияния размерного эффекта на уменьшение времени затухания в модели свободных электронов, см. (2)), однако в разных работах приводятся различные оценочные значения этой величины, а типичный диапазон составляет $0.1 < A < 1$ [17, 31–34]. Если допустить, что это значение меньше единицы, то профиль экспериментального спектра соответствует частицам еще меньшего размера. Наблюдаемое уширение спектра поглощения может быть также связано с тем, что формируемые в порах наночастицы столь малы, что описание в рамках представленной модели без учета эффектов размерного квантования является неверным. В целом представленные в настоящей работе результаты позволяют охарактеризовать максимальное значение линейных размеров формирующихся металлических частиц, при этом оценить минимальный размер в рамках представленного здесь анализа невозможно.

Заключение

Путем импрегнации нанопористого стекла, поры которого имеют средний диаметр 4 нм, спиртовым раствором серебросодержащего прекурсора с последующим отжигом при 70°C создан прозрачный металло-диэлектрический композит. Спектр экстинкции образца содержит ярко выраженный пик, что указывает на наличие в нем серебряных наночастиц. Анализ спектра указывает на то, что размеры наночастиц заметно меньше среднего диаметра пор, а форма не слишком далека от сферической. Экспериментальный спектр хорошо соответствует сферическим частицам диаметром 1.5 нм либо сфероидальным частицам с диаметром сечения не более 2 нм и гауссовским распределением по аспектному соотношению со средним значением 1 и шириной (FWHM) не более 0.7. Поведение спектров экстинкции при изменении концентрации наночастиц также соответствует тому, что они формируются преимущественно в наиболее узких частях пористой сети. Локальная концентрация наночастиц в местах их скопления значительно превышает среднюю, что способствует образованию кластеров из близкорасположенных наночастиц. Таким образом, сделанное в ряде работ предположение о том, что восстановление атомов серебра из прекурсора приводит к образованию в нанопорах сферических наночастиц размером со средний диаметр пор, является не вполне оправданным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-02-01309-а, 13-02-12057офи-м).

Список литературы

1. *Рыбалтовский А.О., Илюхин С.С., Минаев Н.В.* и др. // Росс. хим. журн. 2012. **56**, № 1–2. С. 91 (*Rybaltovskii A.O., Ilyukhin S.S., Minaev N.V.* et al. // Russ. J. of Gen. Chem. 2013. **83**, N 11. P. 2212).
2. *Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Илюхин С.С.* и др. // Росс. нанотехнологии. 2013. **8**, № 7–8. С. 110 (*Rybaltovskii A.O., Bagratashvili V.N., Ilyukhin S.S.* et al. // Nanotechnol. in Russia. 2013. **8**, N 7–8. P. 553).
3. *Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.O., Yusupov V.I.* // Laser Phys. Lett. 2011. **8**, N 12. P. 853.
4. *Zabukovec L.N., Kaucic V.* // Acta Chim. Slov. 2006. **53**. P. 117.
5. *Broom D.P., Thomas K.M.* // MRS Bull. 2013. Volume **38**, N 5. P. 412.
6. *Link S., Mohamed M.B., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 3073; with corrections *Link S., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 2005. **109**, N 20. P. 10531.
7. *Xu N., Bai B., Tan Q., Jin G.* // Optics Express. 2013. **21**, N 3. P. 2987.
8. *Sprunken D.P., Omi H., Furukawa K.* et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. **111**. P. 14299.
9. *Eustis S., El-Sayed M.A.* // Journal of Applied Physics. 2006. **100**. P. 044324.
10. *Pena O., Rodriguez-Fernandez L., Rodriguez-Iglesias V.* et al. // Appl. Optics. 2009. **48**, N 3. P. 566.
11. *Drachev V.P., Chettiar U.K., Kildishev A.V.* et al. // Optics Express. 2008. **16**, N 2. P. 1186.
12. *Mota-Santiago P.-E., Crespo-Sosa A., Jimenez-Hernandez J.-L.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. **259**. P. 574.
13. *Elmer T.H.* // Ceramics and Glasses: Engineered Materials Handbook / Ed. by S. J. Schneider, Jr. Materials Park, OH, 1991. Vol. 4. P. 427.
14. *Рыбалтовский А.О., Аксёнов А.А., Герасимова В.И.* и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. **3**, № 1. С. 50.
15. *Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Минаев Н.В.* и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. **4**, № 2. С. 53 (*Rybaltovskii A.O., Zavorotnyi Yu.S., Minaev N.V.* et al. // Russ. J. of Phys. Chem. B. 2009. **3**, N 7. P. 1106).
16. *Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A.* et al. // Optical Materials. 2011. **34**, N 1. P. 169.
17. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М., 2009 (*Klimov V.* Nanoplasmonics: Fundamentals and Applications. Singapore, 2012).
18. *Kawabata A., Kubo R.* // J. Phys. Soc. Japan. 1966. **21**. P. 1765.
19. *Kreibig U.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1974. **4**. P. 999.
20. *Mie G.* // Ann. Phys. (Leipzig) 1908. **25**. P. 377.
21. *Gans R.* // Ann. Phys. 1912. **37**. P. 881.
22. *Войтович Н.Н., Каценеленбаум Б.З., Сивов А.Н.* Обобщенный метод собственных колебаний в теории дифракции. М., 1977.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М., 1982 (*Landau L., Lifshitz E.* Electrodynamics of Continuous Media. 2 ed. Pergamon, 1984).
24. *Bohren C.F., Huffman D.R.* Absorption and scattering of light by small particles. Wiley, 1983.
25. *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. **6**. P. 4370.
26. *Von Sonnichsen C.* Plasmons in Metal Nanostructures. Ph. D. Thesis. München, 2001.
27. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin; Heidelberg, 1995.
28. *Genzel L., Martin T.P., Kreibig U.* // Z. Phys. B. 1975. **21**. P. 339.
29. *Coronado E.A., Schatz G.C.* // J. Chem. Phys. 2003 **119**. P. 3926.
30. *Winsemius P.* Temperature Dependence of the Optical Properties of Au and Ag. Ph.D. Thesis. Leiden, 1972.
31. *Novo C., Gomez D., Perez-Juste J.* et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. **8**. P. 3540.
32. *Charlé K.-P., König L., Nepijko S.* et al. // Crys. Res. and Technol. 1998. **33**, N 7–8). P. 1085.
33. *Persson B.N.J.* // Surf. Sci. 1993. **281**, N 1–2. P. 153.
34. *Usov O.A., Sidorov A.I., Nashchekin A.V.* et al. // Proc. of SPIE. 2009. **7394**. 73942J-1.

Synthesis and characterization of silver nanoparticles in a nanoporous glass

V. G. Arakcheev[1,a], A. N. Bekin[1], Yu. V. Vladimirova[1], N. V. Minaev[2], V. B. Morozov[1], A. O. Rybaltovskii A.O.[3]

[1] *Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics; International Laser Centre, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*
[2] *Institute of Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow Region 142190, Russia.*
[3] *D. V. Skobeltsin Institute of Nuclear Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*
E-mail: [a] arakcheev@physics.msu.ru.

We obtained a metal-dielectric composite by thermal restoration of silver atoms from an alcohol solution of a precursor in nanoporous glass with pores with a radius of 2 nm. The concentration, size, and asphericity degree of metal nanoparticles formed in the pores are characterized according to the measured extinction spectra of the material.

Keywords: metal-dielectric composite, nanoparticles, nanopores, nanoporous glass, nanoplasmonics, extinction spectroscopy.
PACS: 73.22.Lp, 78.67.Rb.
Received 17 February 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2014).

Сведения об авторах

1. Аракчеев Владимир Генрихович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-19-34, e-mail: arakcheev@physics.msu.ru.
2. Бекин Алексей Николаевич — студент; тел.: (495) 939-19-34, e-mail: bekin.aleksey@physics.msu.ru.
3. Владимирова Юлия Викторовна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-51-73, e-mail: yu.vladimirova@physics.msu.ru.
4. Минаев Никита Владимирович — аспирант, мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-43-95, e-mail: minaevn@gmail.com.
5. Морозов Вячеслав Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; тел.: (495) 939-19-34, e-mail: morozov@phys.msu.ru.
6. Рыбалтовский Алексей Ольгердович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-43-95, e-mail: alex19422008@rambler.ru.