



## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Photosynthesis of nanomaterials with optical resonances

Kontoleta, E.

**Publication date**

2019

**Document Version**

Other version

**License**

Other

[Link to publication](#)

**Citation for published version (APA):**

Kontoleta, E. (2019). *Photosynthesis of nanomaterials with optical resonances*.

**General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

---

# Summary

Light-matter interactions at the nanoscale have found great applications in photovoltaics and photocatalysis. Semiconductors and metals are two groups of materials where nanostructuring has opened new pathways in the development of light-matter interactions. Both of them have the ability to absorb light efficiently and confine it to very small volumes (hot-spots) through the appearance of optical resonances. Optical resonances of semiconductor and metal nanostructures as well as the location of the hot-spots are highly tunable with the geometry of the nanostructure and the nature of the material. These resonant nanomaterials can be used as platforms for localized generation of carriers, as the result of enhanced light absorption at the hot-spots. The photogenerated carriers can be used to drive chemical reactions at the nanoscale confined close to the hot-spots of the nanostructures. As a result, light can be used as a tool for the spatially controlled occurrence of chemical reactions. In this thesis, we fabricate and investigate how optical resonances of both semiconductor and metal nanostructures can be used for selective deposition of new nanomaterials at the hot-spots with the aim of designing hierarchical nanostructures which could play a role in photocatalysis.

In Chapter 2 we use optical resonances in silicon nanostructures and specifically in vertical nanowires to drive localized chemical reactions along their height. For this purpose, we fabricate three different vertical silicon nanostructures having control over their tapering angle, height and diameter. Numerical simulations are used to verify the optical resonances and the absorption profile along the height of the fabricated nanowires, nanocones and inverted nanocones. We show that indeed by changing the wavelength of the incident light or the tapering angle of the nanostructure we can tune the absorption profile of the nanostructures in the visible spectrum. We continue by using the three different nanostructures for driving a chemical reaction for the deposition of metallic Pt nanoparticles. After illumination of the silicon nanostructures in presence of a Pt precursor, we observe the deposition of metallic Pt attributing it to the injection and participation of the photogenerated electrons in the reduction of the Pt precursor. The

deposition sites of the Pt nanoparticles are then compared with the location of the absorption maxima per nanostructure, retrieved from the numerical simulations, and a fair correlation is found.

In Chapter 3 we turn our focus on driving localized chemical reactions with the optical resonances in plasmonic metal nanostructures. In this case the decay of the plasmons leads to the generation of hot-carriers, the lifetime of which is much shorter than excitons in semiconductors, which we use for selective deposition of Pt cocatalyst nanoparticles. For this purpose, we fabricate photoelectrodes with Au nano-islands coated with a thin TiO<sub>2</sub> layer, which promotes the charge separation of hot-carriers. We show that illumination of the nano-islands at their surface plasmon resonance results in the formation of Pt nanoparticles with a minimum applied bias. We verify that hot-electrons are responsible for the Pt deposition on the plasmonic nanostructures and that they are able to change *in situ* the oxidation state of the material deposited. Then we compare the photocatalytic activity of photoelectrodes with hot-electron positioned Pt cocatalyst, with Au nano-islands with randomly electrodeposited Pt of the same morphology, amount and oxidation state. The results of the comparison show that localization of the cocatalyst on the plasmonic Au nano-islands by hot-electrons can increase the photocatalytic activity of the photoelectrodes compared to a random system. As a result, plasmonic photoelectrodes can self-optimize the location of the cocatalyst on their surface and position it exactly where the hot-electrons are generated and extracted to the electrolyte.

In chapter 4 we explore the deposition of more than one nanomaterial with both the hot-carriers generated in the same Au plasmonic nano-islands in a slightly different configuration than in Chapter 3. Now, instead of coating the plasmonic nanostructures with a TiO<sub>2</sub> layer we fabricate them on top of it, in order to promote the extraction of hot-holes in the electrolyte. We first show that hot-holes can also drive a chemical reaction for deposition of a cocatalyst (MnO<sub>x</sub>) through the oxidation of a manganese precursor without applying any bias. After that, the simultaneous deposition of more than one nanomaterial is investigated by combining two different precursors: a manganese and a platinum precursor. Indeed we show that illumination of Au nano-islands in presence of these two precursors results in deposition of a combination of Mn and Pt oxides. We attribute the formation of these nanomaterials to the hot-hole assisted oxidation of the Mn precursor and hot-electron reduction of the Pt precursor. The role of TiO<sub>2</sub> in these reactions is very crucial, since we believe that not only can it enhance the hot-carrier separation but also improve the binding of the precursors at the TiO<sub>2</sub>/Au/electrolyte interface. We also investigate the spatial resolution of the hot-hole driven reaction on Au nanostructures (nanotriangles) with more confined hot-spots. Photodeposition of manganese oxides is repeated on the Au nanotriangles and the deposition sites are correlated with the simulated plasmonic hot-spots. We argue that the deposition sites of manganese oxides on these nanostructures can be controlled with an 80% fidelity.

Overall, our findings provide more insight in light-driven chemical reactions confined at the nanoscale, by using both semiconductor and metal nanostructures. The photosyn-

thesis of nanomaterials using optical resonances could lead to the design of complicated photocatalysts, where efficient charge separation can be achieved by the light-driven spatial formation and separation of cocatalyst materials.



---

# Samenvatting

De interacties tussen licht en materie op de nanometerschaal bieden vele mogelijkheden voor toepassingen in de fotovoltaïca en de fotokatalyse. Halfgeleiders en metalen zijn twee klassen materialen waarbij structurering op de nanoschaal heeft geleid tot nieuwe routes in de ontwikkeling van licht-materie interacties. Beiden hebben de mogelijkheid tot het efficiënt absorberen van het licht en het opsluiten ervan in hele kleine volumes (zogenaamde hotspots) door het ontstaan van optische resonanties in de nanostructuren. Zulke optische resonanties kunnen nauwkeurig worden afgestemd door het geometrische ontwerp van de structuur en materiaalkeuze. Deze resonante nanomaterialen kunnen gebruikt worden als platform voor de gelokaliseerde opwekking van ladingsdragers (elektronen en gaten), door de grote toename in de absorptie van licht in de resonantie-hotspots. Deze licht-gegeneerde ladingsdragers kunnen worden gebruikt voor het aandrijven van chemische reacties op de nanoschaal dichtbij de hotspots van de nanostructuur. Daardoor kan licht gebruikt worden als gereedschap om chemische reacties heel lokaal uit te voeren met grote precisie. In dit proefschrift fabriceren we halfgeleider en metalen nanostructuren en onderzoeken wij hoe de optische resonanties in beide structuren kunnen worden gebruikt voor de lokale synthese van een nieuw materiaal, selectief op de hotspots, met als doel het ontwerpen van geordende nanostructuren die gebruikt kunnen worden in fotokatalyse.

In Hoofdstuk 2 gebruiken we optische resonanties in rechtopstaande silicium nanostructuren om de gelokaliseerde chemische reacties aan te drijven langs de verticale as van de structuur. Hiervoor fabriceren we drie verschillende rechtopstaande silicium nanostructuren waarbij we de hoogte, diameter, en spitsheid variëren. Met numerieke simulaties identificeren we de optische resonanties en het absorptieprofiel langs de hoogte van de gefabriceerde nanodraden, nanokegels en omgekeerde nanokegels. Inderdaad laten we zien dat we door zowel de golflengte van het inkomende licht als de spitsheid van de structuur te variëren het absorptieprofiel van de nanostructuren kunnen aanpassen in het zichtbare spectrum. Vervolgens gebruiken we de drie verschillende nanostructuren

om de chemische reactie uit te voeren die leidt tot de afzetting van metallische platina nanodeeltjes. Na beschijning van de silicium nanostructuren in aanwezigheid van een platina precursor in water observeren we de afzetting van metallisch platina. Dit kennen we toe aan de injectie en deelname van de licht-gegeneerde elektronen aan de elektrochemische reductie van de platina precursor. Daarna vergelijken we de afzettingsplaatsen van de platina nanodeeltjes met de absorptiemaxima per nanostructuur die we verkregen uit de numerieke simulaties, en een redelijke correlatie tussen afzetting en absorptie werd gevonden.

In Hoofdstuk 3 verleggen we onze aandacht naar het aandrijven van gelokaliseerde chemische reacties met optische resonanties in metalen nanostructuren. In dit geval leidt het verval van aangeslagen plasmon-resonanties tot de opwekking van “hete” ladingsdragers, die een veel kortere levensduur hebben dan de aangeslagen ladingsdragers in halfgeleiders, en gebruiken deze voor de selectieve afzetting van platina nanodeeltjes als co-katalysator voor licht-aangedreven wateropsplitsing. Tevens laten we zien dat we hete elektronen kunnen gebruiken voor het veranderen van de oxidatietoestand van het platina. Hiervoor fabriceren we licht-elektrodes met gouden nano-eilandjes die bedekt zijn met een dunne  $\text{TiO}_2$  laag, die de ladingscheiding van de hete ladingsdragers bewerkstelligt. We laten zien dat beschijning van de nano-eilandjes met licht dat hun resonantie effectief aanslaat resulteert in de afzetting van platina nanodeeltjes. Slechts een minimaal extern elektrisch veld is toegepast om de reactie enigszins te versnellen. Vervolgens vergelijken we de fotokatalytische activiteit van deze licht-elektrodes, die met hete elektronen zijn gefabriceerd, met die van licht-elektrodes die met enkel elektriciteit, zonder beschijning met licht, zijn gefabriceerd. Hierbij zijn de vorm, hoeveelheid, en oxidatietoestand van de platinadeeltjes in beide synthesesethodes zorgvuldig identiek gemaakt. De resultaten laten zien dat de gelokaliseerde afzetting van de co-katalysator door middel van hete elektronen de fotokatalytische activiteit kan verhogen ten opzichte van een systeem met een willekeurige plaatsing van de co-katalysator nanodeeltjes. Dit betekent dat de plasmonische licht-elektrodes zichzelf kunnen optimaliseren en de co-katalysator precies daar kunnen positioneren waar de hete elektronen gemaakt worden en gebruikt worden voor reductie-reacties in het elektrolyt.

In Hoofdstuk 4 verkennen we de afzetting van meer dan één nanomateriaal met behulp van beide hete ladingsdragers (elektronen én gaten) die worden gegenereerd in dezelfde gouden nano-eilandjes, maar in een andere ruimtelijke configuratie dan in Hoofdstuk 3. In plaats van de nano-eilandjes te bedekken met titaandioxide, fabriceren we nu de eilandjes bovenop de titaandioxide zodat beide ladingsdragers beschikbaar zijn voor chemische reacties in het elektrolyt. We laten eerst zien dat hete gaten kunnen worden gebruikt voor de afzetting van een co-katalysator materiaal ( $\text{MnO}_x$ ) door de oxidatiereactie van een mangaan precursor zonder een extern voltage aan te brengen. Daarna onderzoeken we de gelijktijdige afzetting van twee materialen door twee chemische precursors te combineren in hetzelfde elektrolyt, namelijk een mangaan en een platina precursorzout. Inderdaad laten de resultaten zien dat beschijning van de gouden nano-eilandjes in aanwezigheid van beide precursorzouten leidt tot afzetting van een combinatie van Mn en

Pt oxides. We schrijven de synthese van deze oxides toe aan enerzijds de oxidatie van de Mn precursor door middel van hete gaten en de reductie van de Pt precursor door middel van hete elektronen. De rol van  $\text{TiO}_2$  is zeer cruciaal in deze reacties, omdat het niet alleen zorgt voor ladingscheiding van hete gaten en elektronen, maar ook voor de binding van precursorzouten dichtbij het scheidingsvlak van  $\text{TiO}_2$ , Au en elektrolyt. We onderzoeken ook de ruimtelijke resolutie van de oxidatiereactie die door hete gaten wordt aangedreven in Au nanostructuren met meer gelokaliseerde hot-spots, zijnde Au nanodriehoeken. Licht-afzetting van mangaanoxides wordt herhaald op de nanodriehoeken en de afzettingslocaties worden gecorreleerd met de gesimuleerde plasmonische absorptie-hotspots. We betogen dat de afzettingslocaties van mangaanoxide op deze nanostructuren gecontroleerd kan worden met 80% betrouwbaarheid. Onze bevindingen verschaffen meer inzicht in de licht-aangedreven chemische reacties met behulp van optische resonanties in halfgeleider en metalen nanostructuren. Deze licht-synthese van nanomaterialen kan in de toekomst leiden tot het ontwerp van gecompliceerde fotokatalysatoren, waarbij efficiënte ladingscheiding kan worden gerealiseerd door de licht-gedreven ruimtelijke formatie en scheiding van co-katalysator materialen.