

# ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 535.343

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В НАНОСТРУКТУРАХ ПОЛИПАРАФЕНИЛЕН-СЕРЕБРО

© 2011 г. А. Д. Замковец\*, канд. физ.-мат. наук; А. Н. Понявина\*, доктор физ.-мат. наук; Е. И. Аксиментьева\*\*, доктор хим. наук

\* Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Белоруссия

\*\* Львовский государственный университет, Львов, Украина

E-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Установлено, что при нанесении термическим испарением в вакууме на плотноупакованный монослой наночастиц серебра тонкой пленки полипарафенилена имеет место длинноволновый сдвиг максимума полосы поверхностного плазмонного поглощения металлических наночастиц. Показано, что наряду с основным механизмом этого сдвига, определяемым кулоновским динамическим экранированием, возможно также существование дополнительного механизма, обусловленного взаимодействием валентных электронов серебра с  $\pi$ -электронами полипарафенилена.

*Ключевые слова:* наноструктуры, оптические спектры, плазмонный резонанс, сопряженные полимеры.

Коды OCIS: 160.4236, 240.6680

Поступила в редакцию 02.07.2010

### Введение

В полимерах, характеризующихся наличием сопряженной системы  $\pi$ -электронных связей, имеются делокализованные электронные состояния, обеспечивающие электропроводность в цепи сопряжения [1]. Активируя такие полимеры, можно изменять их проводимость в широких пределах, а также регулировать ширину запрещенной зоны. Данная уникальная возможность представляется чрезвычайно полезной для создания на основе этого класса полимеров нового типа оптоэлектронных устройств различного назначения: плоских электролюминесцентных дисплеев, систем для записи и хранения информации, тонкопленочных транзисторов, фотовольтаических элементов и др.

Новые перспективы в решении таких задач могут открыться при использовании в сочетании с полимерами с сопряженными связями наночастиц благородных металлов, что может позволить регулировать барьерные свойства создаваемых систем целенаправленным изменением конфигурации их локальных полей. Известно,

что наиболее значительное усиление локального поля вблизи поверхности металлической наночастицы наблюдается в спектральной области вблизи полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП). Эти полосы для наночастиц благородных металлов проявляются в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. В настоящей работе исследованы спектральные свойства двухкомпонентных систем полипарафенилен-серебро (ППФ-Ag), полученных методом вакуумного испарения, в области проявления в таких системах полос ППРП.

### Методика эксперимента

Наноструктуры изготавливались на установке ВУ-1А при давлении остаточных газов  $(2-5) \times 10^{-5}$  Торр последовательным термическим испарением ППФ и Ag. В качестве подложек (П) использовались пластинки из стекла и кварца. При термическом испарении металла в вакууме на начальной стадии на подложке формируется островковая структура (монослой наночастиц). При осаждении серебра при

комнатной температуре, если использовать поверхностные плотности металла порядка  $(1,3-5,5) \times 10^{-6}$  гсм<sup>-2</sup>, образуются плотноупакованные монослои наночастиц, в оптических спектрах которых в видимом диапазоне регистрируются полосы ППРП.

Контроль толщин слоев осуществлялся кварцевым датчиком. Спектральные характеристики записывались на спектрофотометре "Cary 500". Изучались как системы П-ППФ-Ag, так и П-Ag-ППФ, а также нанослои Ag, расположенные в матрицах KCl и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (П-KCl-Ag-KCl, П-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Ag-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>).

### Обсуждение полученных результатов

Наноструктуры П-Ag-ППФ представляют собой плотноупакованный монослой наночастиц серебра, покрытых тонким, порядка 5 нм, слоем полимера с сопряженными связями, синтезированного из бензола. (При таком способе получения ППФ его показатель преломления составляет порядка 1,75 [2].) Эти структуры, в принципе, можно рассматривать как монослой металлических наночастиц, покрытых тонкой полимерной оболочкой. Столь тонкий слой будет иметь более низкую плотность материала, а значит, и более низкий показатель преломления по сравнению с пленкой, толщина которой составляет десятки нанометров (примерно 1,7).

На рис. 1 (кривая 1) представлен спектр оптической плотности в области полосы ППРП наноструктуры П-Ag с поверхностной плотностью металла  $1,7 \times 10^{-6}$  гсм<sup>-2</sup>. Средний размер частиц Ag в данном монослое, определенный из микрофотографий, составляет 3–5 нм, а плотность их упаковки соответствует параметру перекрытия  $\eta \approx 0,4$ . Нанесение на монослой серебра с такими конструктивными параметрами пленки ППФ толщиной порядка 5 нм приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы ППРП (кривая 2 на рис. 1). Сдвиг составляет примерно 30 нм. Уменьшение пропускания в коротковолновом диапазоне ( $\lambda < 400$  нм) связано с поглощением ППФ.

Такой же по толщине слой ППФ наносился и на более плотные монослои серебра. На рис. 2 приведена спектральная характеристика монослоя Ag с поверхностной плотностью металла  $5,5 \times 10^{-6}$  гсм<sup>-2</sup>, граничащего с воздухом (кривая 1). Монослой представляет собой островковую пленку серебра с плотностью упаковки наночастиц, соответствующей параметру перекрытия  $\eta \approx 0,7$ . Полоса ППРП для такой системы

занимает широкую область спектра с максимумом ослабления на длине волны  $\lambda \approx 590$  нм. Кривая 2 на рис. 2 является спектральной характеристикой двухслойной системы П-Ag-ППФ. Для нее сдвиг максимума ослабления полосы ППРП относительно монослоя, граничащего с воздухом, как и для систем, представленных на рис. 1, составляет 30 нм.

Таким образом, обнаружено, что в результате нанесения термическим испарением в вакууме тонкого слоя ППФ для плотноупакованных монослоев с различной поверхностной концентрацией серебра имеет место длинно-

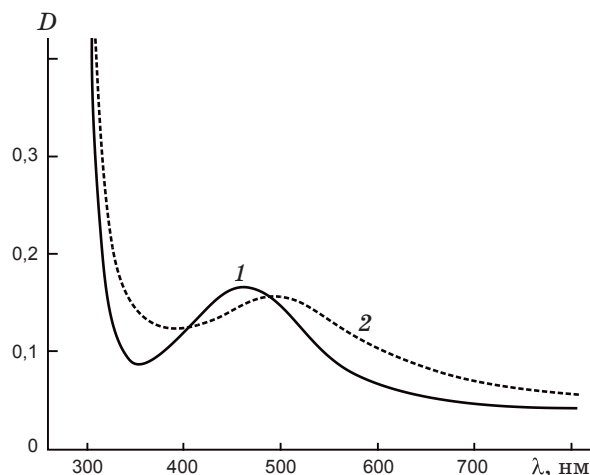


Рис. 1. Спектры оптической плотности монослоя Ag с поверхностной плотностью металла  $1,7 \times 10^{-6}$  гсм<sup>-2</sup> (1) и такого же слоя, закрытого оболочкой из ППФ (2), на стеклянных подложках.

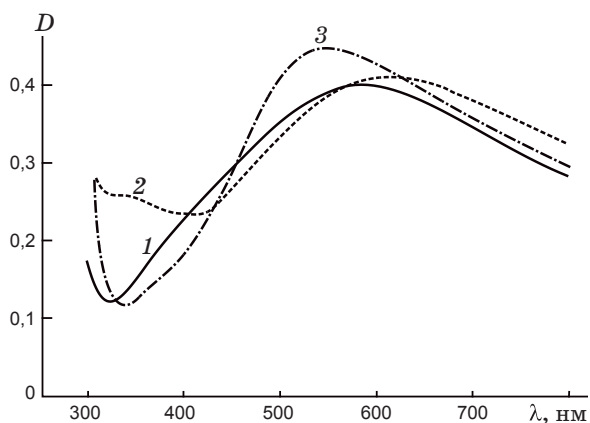


Рис. 2. Спектры оптической плотности монослоя Ag с поверхностной плотностью металла  $5,5 \times 10^{-6}$  гсм<sup>-2</sup> (1) и такого же монослоя Ag, закрытого оболочкой из ППФ (2), а также расположенного в матрице Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (3), на кварцевых подложках.

волновый сдвиг максимума полосы ППРП металлических наночастиц, который составляет порядка 30 нм. Важно установить механизм, лежащий в основе этого эффекта.

При оценке спектрального положения максимума полосы ППРП надо учитывать три основных обстоятельства. Прежде всего нужно отметить, что в плотноупакованных монослоях на спектральное положение плазмонного резонанса оказывают влияние сильные электродинамические взаимодействия между близко расположенными металлическими наночастицами [3]. Плотная упаковка наночастиц приводит к формированию в такой структуре коллективного плазмонного резонанса. Основным фактором, влияющим на спектральное положение полосы ППРП в плотноупакованных системах, является параметр перекрытия  $\eta$ , определяющий коллективные взаимодействия в монослое металлических частиц. Для монослоя Ag, характеризующегося параметром перекрытия  $\eta \approx 0,4-0,45$ , расположенного на стеклянной подложке и граничащего с воздухом, максимум полосы ППРП приходится на область около 470 нм [4]. При увеличении параметра перекрытия полоса ППРП вследствие усиления коллективных взаимодействий в монослое металлических частиц формируется в более длинноволновом диапазоне. Следствием таких эффектов является, например, различие в спектральном положении полос ППРП для систем П-Ag на рис. 1 и 2.

Вторым обстоятельством являются наличие матрицы и влияние подложки. Чтобы выяснить влияние данных факторов, целесообразно проанализировать ситуацию, когда показатель преломления ( $n$ ) матрицы изменяется в широких пределах, включая как значения, меньшие показателя преломления стеклянной подложки ( $n = 1,5$ ), так и значения, превышающие его.

Известно [4], что размещение монослоя наночастиц серебра в матрице с показателем преломления менее 1,5 приводит к коротковолновому сдвигу полосы ППРП по сравнению с монослоем, характеризующимся такими же конструктивными параметрами, но расположенным на стеклянной или кварцевой (показатель преломления порядка 1,5) подложке и граничащим с воздухом. Причина, по мнению авторов настоящей статьи, состоит в изменении степени неоднородности поля, в котором находятся металлические наночастицы вблизи подложки. По-видимому, при увеличении показателя преломления матрицы от 1 (воздух)

до значений  $n$  подложки (KCl) неоднородность поля, вызванная наличием границы раздела, ослабляется, что приводит к уменьшению вклада мультиполей высоких порядков и, как результат, к коротковолновому смещению полосы ППРП. Так, при размещении монослоя Ag с параметром перекрытия  $\eta \approx 0,4$  в тонкопленочной матрице KCl коротковолновый сдвиг полосы ППРП составляет порядка 20 нм и практически не зависит от толщины слоев матрицы. Для монослоя Ag с параметром перекрытия  $\eta \approx 0,7$ , расположенного в тонкопленочной матрице  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $n = 1,35$ ), полоса ППРП также сдвигается в коротковолновую область спектра относительно монослоя, граничащего с воздухом, и ее максимум ослабления располагается на  $\lambda \approx 550$  нм (этому случаю соответствует кривая 3 на рис. 2).

По мере увеличения показателя преломления матрицы, наряду с влиянием изменения степени неоднородности поля вблизи подложки, возрастает вклад конкурирующего кулоновского динамического экранирования коллективных колебаний электронной плотности в металлических наночастицах материалом матрицы. На рис. 3 представлены результаты определения чувствительности полосы ППРП монослоя частиц серебра с малыми размерами ( $d_{\text{ср}} \approx 5$  нм) к различным матрицам:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $n = 1,35$ ), KCl ( $n = 1,5$ ), SiO ( $n = 1,9$ ) [5]. В первом случае показатель преломления матрицы ( $n_{\text{м}}$ ) ниже показателя преломления стеклянной подложки ( $n_{\text{п}}$ ), во втором случае они практи-

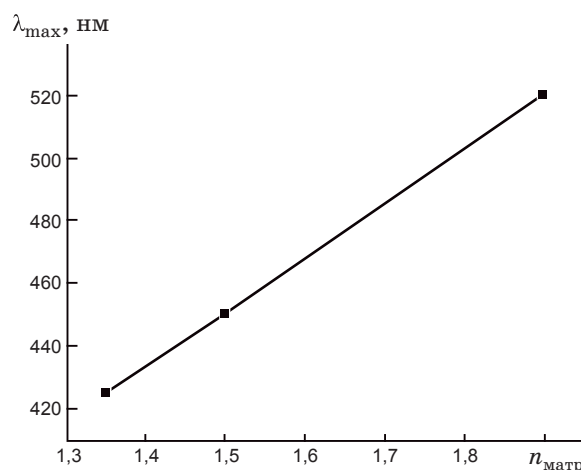


Рис. 3. Чувствительность максимума полосы ППРП плотноупакованного монослоя частиц серебра со средним размером около 5 нм к матрицам с различными показателями преломления.

чески совпадают, а в третьем случае значение  $n_m$  выше  $n_p$ . Видно, что увеличение показателя преломления матрицы приводит к сдвигу полосы ППРП в длинноволновую область спектра, а значение сдвига линейно зависит от значения показателя преломления матрицы. Изменение спектрального положения максимума полосы ППРП при увеличении показателя преломления матрицы в этом ряду обусловлено возрастанием кулоновского динамического экранирования. Эти экспериментальные данные сопоставлены со спектральным положением максимума полосы ППРП для системы П-Ag-ППФ, приведенной на рис. 1, для которой параметры монослоя Ag (поверхностная плотность металла, размеры наночастиц) близки к аналогичным параметрам плазмонных монослоев в других матрицах на рис. 3. Если бы для системы П-Ag-ППФ влияние среды на положение максимума ослабления полосы ППРП определялось только кулоновским динамическим экранированием, то максимум должен был бы располагаться в области 485 нм.

Можно было бы предположить, что слой ППФ является настолько тонким, что он работает не как матрица, а как оболочка (третье обстоятельство). Действительно, наличие оболочки на расположенной в воздухе наночастице Ag приводит к сдвигу полосы ППРП в длинноволновую область вследствие изменения условий Фрелиха для плазмонного резонанса в такой системе [6]. Сам сдвиг зависит от диэлектрической проницаемости материала наночастицы, а также от диэлектрических свойств и толщины оболочки. (Нужно иметь в виду, что при расположении металлической наночастицы на подложке из стекла направление сдвига определяется соотношением показателей преломления подложки, матрицы и материала оболочки.)

Однако длинноволновый сдвиг полосы ППРП в системе П-Ag-ППФ имеет место независимо от того, в каком порядке на подложке расположены монослой серебра и пленка из ППФ. Он наблюдается как в системах, где с воздухом граничит слой ППФ, так и в образцах, у которых с воздухом граничат наночастицы серебра (т. е. в случае, когда ППФ является не оболочкой, а частью двухкомпонентной подложки). Последний случай представлен на рис. 4, где слой ППФ расположен на стеклянной подложке, а на него нанесен слой Ag с поверхностной плотностью металла  $2,2 \times 10^{-6}$  гсм $^{-2}$ . Длинноволновый сдвиг здесь существенно увеличивается

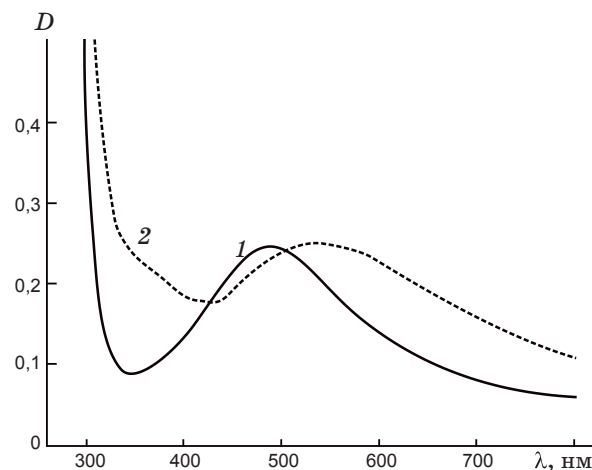


Рис. 4. Спектры оптической плотности граничащего с воздухом монослоя серебра с поверхностной плотностью металла  $2,2 \times 10^{-6}$  гсм $^{-2}$  (1) и такого же монослоя серебра, сформированного на ППФ (2), на стеклянных подложках.

(максимум полосы ослабления для двухслойной системы П-ППФ-Ag сдвигается с 490 нм до 540 нм, т. е. на 50 нм). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что основная причина длинноволнового сдвига полосы ППРП не связана с эффектом оболочки, поскольку в инверсной системе полимерная оболочка отсутствует.

Таким образом, важный вклад в длинноволновый сдвиг максимума ослабления полосы ППРП для систем П-Ag-ППФ вносит действие механизма кулоновского динамического экранирования коллективных колебаний электронной плотности материалом матрицы. Вместе с тем, проведенный выше анализ рис. 3 дает основание предположить, что для структур П-Ag-ППФ наряду с действием механизма кулоновского экранирования существует и дополнительный механизм, вызывающий смещение полосы ППРП, который, по мнению авторов, обусловлен перераспределением электронной плотности в системе, т. е. электронным допированием ППФ.

Учитывая значения электроотрицательности (по Полингу) для атомов серебра, водорода и углерода (Ag – 1,93, H – 2,1, C – 2,55) [7], можно ожидать, что при контакте Ag и ППФ будет осуществляться оттягивание электронной плотности от серебра к ППФ, что должно инициировать перенос электрона от Ag к ППФ. При этом уменьшается пропорциональная числу свободных электронов плазменная частота серебра-

ных наночастиц, что вызывает дополнительный длинноволновый сдвиг ППРП.

Как отмечалось ранее, длинноволновый сдвиг при нанесении серебра на ППФ существенно больше, чем при осаждении ППФ на серебро. Увеличение сдвига может быть связано с тем, что при осаждении серебра на ППФ большее количество атомов металла контактирует с поверхностью полимера с сопряженными связями, и благодаря этому большее количество электронов проводимости серебра имеет возможность активно взаимодействовать с  $\pi$ -электронами ППФ в процессе формирования металлических наночастиц. Нельзя исключить в данном случае также некоторого влияния увеличения показателя преломления двухкомпонентной подложки (стекло + ППФ) на плазмонный резонанс металлических наночастиц.

Таким образом, проведенный анализ возможных причин наблюдаемого значительного длинноволнового сдвига полосы ППРП в двухслойных системах П-ППФ-Ag и П-Ag-ППФ свидетельствует о наличии электронного допирования ППФ, т. е. об изменении его электронных свойств.

### Заключение

Установлено, что при нанесении термическим испарением в вакууме на плотноупакованный монослой наночастиц серебра тонкой пленки полипарафенилена имеет место длинноволновый сдвиг максимума полосы поверхностного плазмонного поглощения металлических наночастиц. Показано, что наряду с основным механизмом этого сдвига, определяемым куло-

новским динамическим экранированием коллективных колебаний электронной плотности в металлических частицах материалом матрицы, возможно также существование дополнительного механизма, обусловленного взаимодействием валентных электронов серебра с  $\pi$ -электронами полипарафенилена. Полученные результаты могут быть полезны при поиске оптимальных вариантов активирования полимеров с сопряженными связями, что важно для расширения возможностей их практического применения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Heeger A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Synth. Metals. 2002.V. 123. P. 23–42.
2. Leyden R.N., Hall J. T. Process for the photochemical vapor deposition of aromatic polymers // Patent US № 4588609. 1986.
3. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 533 p.
4. Замковец А.Д., Понявина А.Н. Резонансное плазменное поглощение в планарных наноструктурах серебра // Мат. II Межрегион. семин. “Нанотехнологии и фотонные кристаллы”. Калуга–Москва. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2004. С. 45–49.
5. Замковец А.Д., Качан С.М., Понявина А.Н. Высокий сенсорный потенциал самоорганизующихся металлических наноструктур // СЭМСТ. 2008. № 4. С. 74–79.
6. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
7. Электроотрицательность. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>