

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.343

УСИЛЕНИЕ ПЛАЗМОННЫХ РЕЗОНАНСОВ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

© 2010 г. А. Д. Замковец*, канд. физ.-мат. наук; А. Н. Понявина*, доктор физ.-мат. наук;
Л. В. Баран**, канд. физ.-мат. наук

* Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Белоруссия

** Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

В двухслойной системе из наночастиц серебра и меди, созданной методом последовательного вакуумного термического испарения, зарегистрировано значительное усиление резонанса поверхностного плазмонного поглощения наночастиц меди. Полученный результат может быть объяснен наличием сильных ближнеполюсных взаимодействий между наночастицами серебра и меди.

Ключевые слова: плазмонные наноструктуры, плазмонное поглощение, планарные биметаллические наноструктуры, ближнеполюсное взаимодействие.

Коды OCIS: 240.0240; 290.0290

Поступила в редакцию 28.07.2009

Введение

В последние годы интенсивно исследуются плазмонные наноструктуры, в состав которых входят наночастицы благородных металлов с размерами порядка 1–100 нм. Характерной особенностью таких структур является возникновение вследствие наноструктурированности поверхностного резонанса плазмонного поглощения (ПРПП) на металлических наночастицах в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра и существенное усиление локальных полей вблизи поверхности раздела металл/диэлектрик [1]. Все более активно развиваются исследования, связанные с практическим использованием высокой неоднородности ближнего поля в металлосодержащих наноструктурах для усиления комбинационного рассеяния (гигантское комбинационное рассеяние [2, 3]) и люминесценции [4] молекул, помещенных вблизи поверхности металлических наночастиц. Данные эффекты могут регулироваться изменением диэлектрических и геометрических па-

раметров структурных элементов [5]. Уникальные свойства металлосодержащих наноструктур находят применение при разработке новых устройств и технологий в различных областях физики, химии, биологии и медицины. Вместе с тем, актуальной проблемой остается расширение спектральной области, в которой проявляются поверхностно-усиленные эффекты, и дальнейшее развитие возможностей их практических применений. Для этих целей могут оказаться интересными и полезными биметаллические наноструктуры, одним из преимуществ которых является то, что частоты резонансов поверхностного плазмонного поглощения таких систем перекрывают спектральный диапазон, в котором не может реализоваться в выбранной матрице поверхностное плазмонное поглощение для монометаллических наночастиц. В соответствии с этим в настоящей работе будут рассматриваться планарные биметаллические наноструктуры Cu/Ag, получаемые в процессе вакуумного испарения данных металлов. Такие объекты представляются авторам перспективны-

ми для оптимизации поверхностно-усиленных эффектов.

Методика эксперимента

Экспериментальные образцы изготавливали на вакуумной установке ВУ-1А последовательным термическим испарением меди и серебра на стеклянные и кварцевые подложки при комнатной температуре. Давление остаточных газов составляло $(2-5) \times 10^{-5}$ Торр. Контроль толщины осаждаемых слоев проводился кварцевым датчиком. Оптические спектры записывались на спектрофотометре “Cary 500”. Структуру пленок исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа “Solver P47 – PRO” в контактном режиме. Использовались стандартные кремниевые кантилеверы с коэффициентом жесткости 0,2 Н/м и резонансной частотой 28 кГц. Радиус закругления острия зонда не превышал 10 нм.

Полученные результаты и их обсуждение

Медь и серебро являются предпоследними *d*-элементами в своих периодах и имеют по одному *s*-электрону во внешнем слое. Плазмонный поверхностный резонанс для обоих данных металлов проявляется в видимом диапазоне. Для серебра полосы ПРПП являются ярко выраженными вследствие их значительного спектрального разделения с полосами поглощения, обусловленными межзонными переходами. Медь характеризуется более длинноволновым, чем серебро, расположением полос ПРПП, но их интенсивность мала из-за сильного влияния межзонного поглощения. Изучение биметаллических наноструктур представляет интерес с точки зрения поиска путей одновременного использования достоинств обоих металлов.

Авторами статьи были изготовлены на подложках из стекла и кварца двухслойные системы из наночастиц меди и серебра, а также отдельные нанослои меди и серебра с различными толщинами. Среди них были выделены двухслойные биметаллические системы, а также отдельные нанослои меди и серебра, имеющие такую же толщину, как и соответствующие слои в двухслойных системах. На рис. 1 представлены спектры оптической плотности одной из групп таких наноструктур. Количественные значения поверхностных плотностей массы составляют $4,53 \times 10^{-6}$ г/см² для меди и $1,67 \times 10^{-6}$ г/см² для серебра. Для нанослоя меди (кривая 1) наблюдается широкая полоса ПРПП с максимумом на

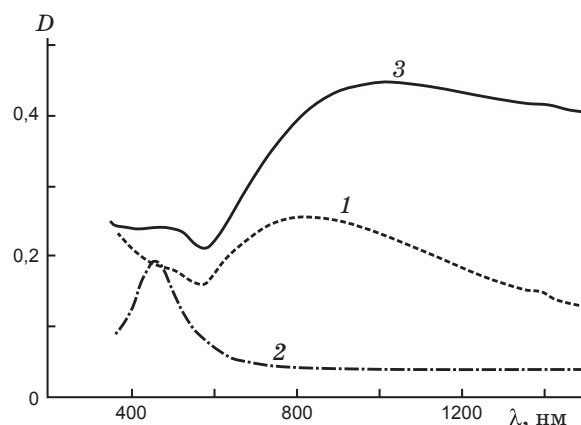


Рис. 1. Оптические спектры меди (1), серебра (2) и двухслойной системы медь–серебро (3) на стеклянных подложках.

длине волны вблизи 810 нм, а ослабление излучения в спектральной области $\lambda < 550-600$ нм связано с межзонным поглощением. Для монослоя серебра (кривая 2) полоса ПРПП расположена в спектральной области 400–520 нм, а ее максимум приходится на длину волны 460 нм, т. е. на область проявления межзонных переходов у меди. Следует подчеркнуть, что и для меди, и для серебра полосы ПРПП носят коллективный характер из-за высокой концентрации наночастиц в соответствующих плотноупакованных слоях и проявления вследствие этого электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами [1, 6]. Поэтому, в отличие от локализованных плазмонных резонансов меди и серебра в коллоидах, полосы поверхностного резонанса для плотноупакованных наноструктур этих материалов расположены в более длинноволновом диапазоне. В спектральной области, совпадающей с областью плазмонного поглощения меди, монослой серебра имеет высокое пропускание, сравнимое с пропусканием в этом спектральном диапазоне стеклянной подложки. Сравнение спектральных характеристик образцов, представленных на рис. 1, показывает, что для двухслойной наноструктуры медь–серебро (кривая 3) оптическая плотность в области длин волн более 700 нм существенно превышает интенсивность полос отдельных составляющих компонент.

Были проведены исследования рельефа поверхности изготовленных наноструктур. На рис. 2а и 2б, соответственно, приведены полученные с использованием атомно-силовой микроскопии микрофотографии поверхностей слоя

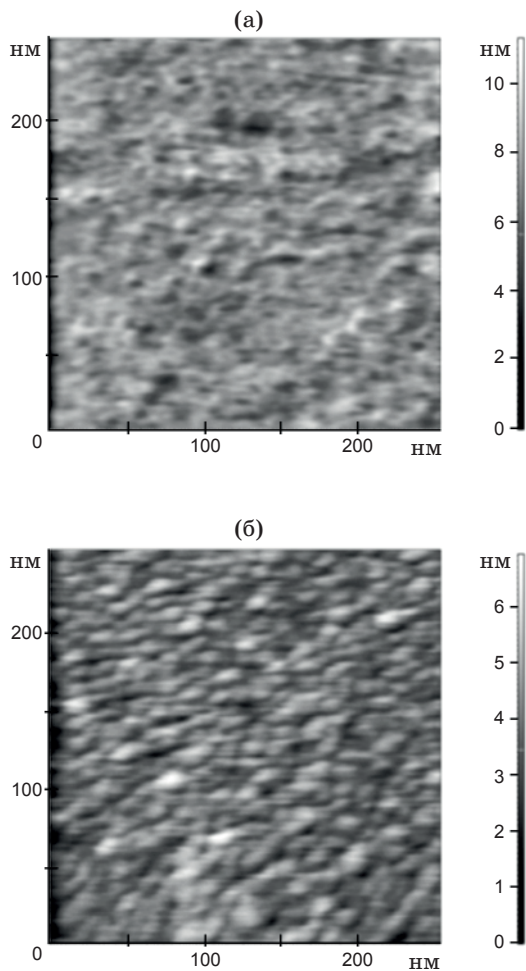


Рис. 2. АСМ-изображения нанослоя меди (а) и двухслойной системы медь–серебро (б).

меди и двухслойной структуры медь–серебро. Анализ снимков показывает, что в обоих случаях покрытия являются наноструктурированными. Обращает на себя внимание то, что при сравнимых на обоих рисунках латеральных средних размерах кристаллитов (порядка 10–15 нм), их размеры по вертикали различаются в значительно большей степени. Если в случае отдельного нанослоя меди максимальные неоднородности по вертикали составляют порядка 11 нм, то для системы медь–серебро они уменьшаются более, чем на 30% (до 7 нм). Таким образом, добавление к наночастицам меди наночастиц серебра приводит к частичному выравниванию поверхности двухслойной наноструктуры. Можно предположить, что такое выравнивание поверхности явилось следствием взаимной диффузии атомов серебра и меди в наноструктуре, а также образования тонких (возможно гранулированных) оболочек серебра на медных ядрах. Не иск-

лючается, что некоторый вклад в выравнивание поверхности могла внести недостаточно высокая чувствительность зонда к уменьшившимся неоднородностям структуры.

Анализируя вид кривых 1–3 на рис. 1, можно заключить, что в двухслойной системе медь–серебро, состоящей из наночастиц серебра и меди, имеет место неаддитивное сложение оптических плотностей составляющих компонент. В спектральном диапазоне 420–500 нм, где проявляется полоса ПРПП для монослоя Ag, нанесенного на стеклянную подложку и граничащего с воздухом, оптическая плотность двухслойной системы оказывается меньшей по сравнению с суммой оптических плотностей отдельных слоев Cu и Ag. Такой результат может свидетельствовать об ослаблении полосы ПРПП серебра из-за ее попадания в область межзонного поглощения меди. В то же время в спектральной области с $\lambda > 700$ нм наблюдается значительное увеличение оптической плотности бинарной системы. В диапазоне длин волн 600–1200 нм полоса ослабления данной системы спектрально перекрывается с резонансом поверхностного плазмонного поглощения наночастиц меди, демонстрируя некоторое сходство между ними. Можно также отметить, что полоса ПРПП для двухслойной наноструктуры Cu/Ag имеет большую полуширину по сравнению с системой Cu, а ее максимум оказывается несколько сдвинутым в длинноволновую область.

Эффект усиления полосы ПРПП в двухслойной системе медь–серебро наблюдался авторами и при меньших значениях поверхностных плотностей используемых металлов (приблизительно на 20%). При этом имели место отмеченные выше закономерности в спектральных характеристиках, заключающиеся в нарушении аддитивности при сложении оптических плотностей составляющих компонент, а вид результирующей кривой двухслойной наноструктуры медь–серебро также был сходен с кривой плазмонного поверхностного поглощения нанослоя меди. Количественно эффект усиления полосы ПРПП меди в рассматривавшихся экспериментальных образцах составлял порядка 50–100%.

Таким образом, оптическая плотность бинарной системы Cu/Ag существенно возрастает в области, где становится незначительным межзонное поглощение меди. Такое усиление поверхностного плазмонного поглощения наночастиц, проявляющееся в области вне полосы межзонного поглощения данных металлов, по мнению авторов, может быть обусловлено

сильными ближнепольными электродинамическими взаимодействиями между наночастицами серебра и меди в двухслойной структуре. В результате таких взаимодействий может происходить гибридизация полос ПРПП, следствием которой является спектральное перераспределение их интенсивностей. В пользу такого предположения может косвенно свидетельствовать специфический характер спектральной зависимости коэффициентов усиления ближнего поля для биметаллических наночастиц. Ее особенность по сравнению со случаем монометаллических наночастиц состоит в том, что максимальные значения коэффициента усиления ближнего поля достигаются в существенно более длинноволновой спектральной области по отношению к максимуму фактора эффективности поглощения. Это видно из рис. 3, где приведены рассчитанные с применением расширенной теории Ми [7] спектр поглощения (1) и ближнепольная характеристика (2) биметаллической наночастицы Ag/Cu (оболочка из серебра с медным ядром). Данная закономерность при плотных упаковках биметаллических наночастиц приводит к усилению межчастичных взаимодействий в длинноволновой области и к увеличению суммарного поглощения. Именно это и наблюдается в рассматриваемых в статье плотноупакованных наноструктурах, которые, как отмечалось выше, могут в значительной степени состоять из двухслойных частиц с медным ядром и тонкой оболочкой серебра.

Следует отметить, что имеются и другие причины для гибридизации полос ПРПП в наноструктурах Cu/Ag. В частности, авторы полагают,

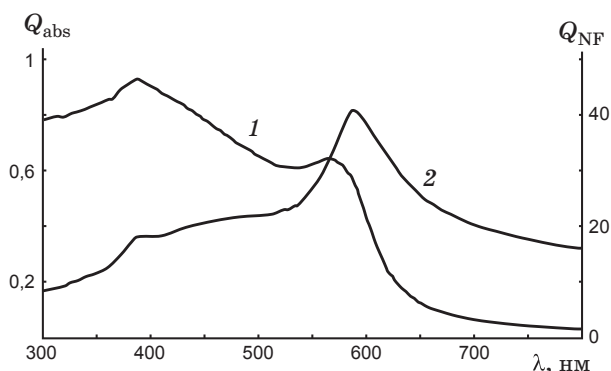


Рис. 3. Рассчитанные спектр поглощения (1) и ближнепольная характеристика (2) биметаллической наночастицы Ag/Cu (радиус медного ядра – 9,5 нм, толщина оболочки из серебра – 0,5 нм, показатель преломления матрицы – 1,5).

гают, что в местах контакта меди и серебра образуется биметаллическая структура, появляются новые нанофазы. И хотя вклад данных факторов, вероятно, невелик, тем не менее, они могут приводить к дополнительному усилению поглощения и рассеяния из-за повышения степени неоднородности данных наноструктур.

Сильная локальная неоднородность ближнего поля в бинарных наноструктурах может приводить к изменению особенностей поведения валентных электронов используемых металлов. Серебро и медь имеют разные значения электроотрицательности. Вследствие этого серебро, как металл, характеризующийся большей электроотрицательностью, способен оттягивать на себя электронную плотность и инициировать тем самым процессы передачи электронов от меди к серебру. В то же время для атомов серебра, входящих в состав новых нанофаз в данных структурах путем образования химического соединения с медью, будут характерны другие значения электроотрицательности вследствие изменения для них сродства к электрону.

Отмеченные выше обстоятельства могут приводить к изменению диэлектрических свойств рассматриваемых наноструктур, которые, в свою очередь, будут влиять на их оптические характеристики. В результате суммарного действия всех вышеперечисленных и возможных других процессов происходит модификация полосы плазмонного резонанса бинарной структуры, которая выражается не только в существенном усилении интенсивности полосы ПРПП, но и в ее длинноволновом сдвиге и некотором уширении. Этот эффект, по-видимому, можно отнести к классу эффектов, усиленных металлической нанопористой поверхностью, которые связывают с локальным усилением полей вблизи такой поверхности.

Заключение

В двухслойных системах из наночастиц серебра и меди, созданных методом последовательного вакуумного термического испарения, зарегистрировано значительное усиление резонанса поверхностного плазмонного поглощения наночастиц меди. Полученный результат, по мнению авторов работы, может быть обусловлен сильными ближнепольными взаимодействиями между наночастицами серебра и меди в условиях высокой локальной неоднородности электромагнитного поля. Данный эффект может быть использован при разработке высоко-

поглощающих нанопокровов и спектрально-селективных наноэлементов для видимой и ближней ИК областей спектра, а также при проектировании новых быстродействующих устройств наноэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 533 p.
2. *Ченг Р., Фуртак Т.* (Под ред.). Гигантское комбинационное рассеяние. М.: Мир, 1984. 408 с.
3. *Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S.* Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 155–162.
4. *Stranik O., Nooney R., McDonagh C., MacCraith B.D.* Optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence // Plasmonics. 2007. № 2. P. 15–22.
5. *Shalaev V.M., Kawata S. (Eds.)*. Nanophotonics with Surface Plasmons. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. 340 p.
6. *Zamkovets A.D., Kachan S.M., Ponyavina A.N.* Optical Properties of Thin-Film Metal-Dielectric Nanocomposites // Physics and Chemistry of Solid State. 2003. V. 4. № 4. P. 628–632.
7. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.