

Спектральное Проявление Плазмонного Резонанса в Металл-Фуллереновых Наноструктурах

Э. М. Шпилевский¹, А. Д. Замковец¹, М. Э. Шпилевский¹, С. А. Филатов¹, Г. Шилагарди^{2,*}, П. Тувшинтур², Ц. Хандмаа², Р. Нямдулам²

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, 220072, Минск, П.Бровки, 15,

²Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия

Показано, что положение максимума, форма и ширина полосы резонансного плазмонного поглощения в оптических спектрах металл-фуллереновых наноструктур зависят от объемной доли металлической и фуллереновой компонентов, размера островков, степени заполнения поверхности подложки.

Spectral manifestations plasmon resonance in metal-fullerene nanostructures.

It is shown that the maximum position, shape and width of the plasmon resonance absorption spectra of optical nanostructures metal-fullerene depend on the volume fraction of the metal and the fullerene phases island size, degree of surface coverage of the substrate.

I. ВВЕДЕНИЕ.

Металлосодержащие наноструктуры обладают уникальными оптическими и оптоэлектронными свойствами. Эти свойства во многом обусловлены тем, что в УФ и видимом диапазонах для металлических наночастиц проявляются полосы резонансного плазменного поглощения (или так называемые поверхностные моды), возникающие вследствие коллективных колебаний свободных электронов в наночастицах [1]. Спектральная область проявления поверхностных мод для наночастиц металлов определяется условием Фрелиха для диэлектрических проницаемостей матрицы и используемого металла. Характеристики поверхностных мод (или полос плазменного поглощения) зависят от многих факторов: материала наночастиц и окружающей матрицы, размеров частиц и их формы, плотности упаковки и т.д. [2-4].

Метод испарения и конденсации материалов в вакууме является одним из эффективных экспериментальных методов формирования сверхтонких металлodieлектрических структур, в которых проявляется поверхностный плазмонный резонанс поглощения (ППРП). Наряду с возможностью практического использования таких наноструктур для детектирования молекул в биологии и медицине, широкие перспективы открываются для создания на основе тонкопленочных структур устройств нового поколения для хранения и обработки информации, обладающих нанометровым диапазоном размеров элементов и высоким быстродействием. Для решения этих задач могут оказаться эффективными металл-фуллеритовые структуры, у которых

*Electronic address: gshilagardi@yahoo.com

уникальными свойствами обладают как фуллереновая, так и металлическая нанофазы.

В настоящей работе исследованы структура и спектры пропускания наноструктур Au - C₆₀, Ag - C₆₀ и Cu - C₆₀ с различной поверхностной плотностью компонентов. Выбранные три металла располагаются в одной группе таблицы химических элементов и имеют одинаковое число электронов на внешней оболочке, однако размеры их атомных остовов различаются, поэтому характеризуются разной степенью экранирования заряда ядра.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Исследованы наноструктуры толщиной 2 – 20 нм с различной массовой долей металлической и фуллереновой компонентов (от 0 до 100 %), которые получали термическим испарением и конденсацией в вакууме на подложках из стекла и кварца в вакууме при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-3}$ Па из двух испарителей (отдельно для металла и фуллерита). В процессе формирования металл-фуллереновых структур подложки не подогревались. Температура подложек составляла 20-21°C. Варьирование соотношением плотностей потока атомов металла и молекул фуллерена в зоне формирования наноструктур обеспечивалось изменением места расположения подложки относительно испарителей. Структурные исследования осуществлялись с помощью атомно-силового микроскопа «Nanoscan». Спектральные характеристики записывались на спектрофотометре «Cary 500».

III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Изготовленные структуры представляли собой тонкую пленку фуллерита с хаотически расположенными вкраплениями металлических наночастиц. Типичные виды поверхностей исследованных наноструктур, полученные с помощью атомно-силового микроскопа представлены на рис. 1.

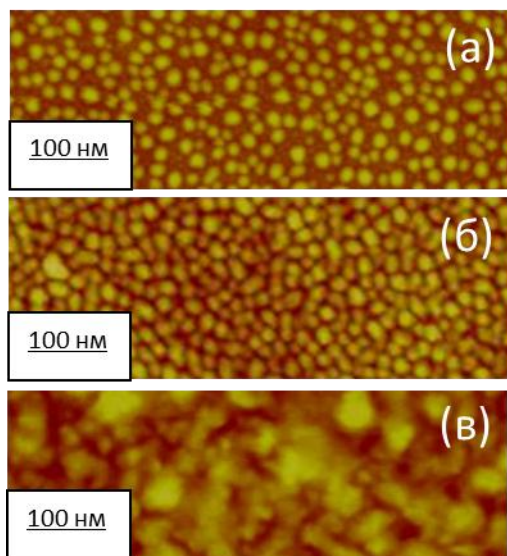


Рис. 1. АСМ изображение островковых металл-фуллереновых структур: а) Au - C₆₀, ($3,92 \cdot 10^{-6}$ г/см² Au, $1,52 \cdot 10^{-6}$ г/см² C₆₀); б) Cu - C₆₀, ($4,40 \cdot 10^{-6}$ г/см² Cu, $3,12 \cdot 10^{-6}$ г/см² C₆₀); в) Ag - C₆₀, ($3,62 \cdot 10^{-6}$ г/см² Ag, $3,52 \cdot 10^{-6}$ г/см² C₆₀)

Спектральное положение максимума полосы резонансного плазмонного поглощения (для металлических наночастиц определяется условием Фрелиха: $\epsilon_0 = -2\epsilon_m$, где ϵ_0 и ϵ_m - диэлектрические проницаемости металлической частицы и окружающей среды, соответственно) [1].

Спектры пропускания островковых структур C₆₀ демонстрируют наличие у них трех полос поглощения с центрами на длинах волн $\lambda_1 \sim 340$ нм, $\lambda_2 \sim 450$ нм и $\lambda_3 \sim 600$ нм. По-видимому, эти полосы обусловлены межзонным поглощением у фуллерита (ширина запрещенной зоны у C₆₀ порядка 1,5-1,95 эВ). На рис. 2 представлены спектры пропускания однокомпонентных островковых структур фуллерита C₆₀ и меди.

Совместная конденсация металла и фуллеренов меняет как структуру самих металлических частиц, так и условия на границе раздела металл-фуллерит. Наличие фуллеренов в наноструктурах приводит к коротковолновому сдвигу и изменению формы полосы резонансного плазмонного поглощения. Некоторое ослабление плазмонного

поглощения в металл-фуллеритовых наноструктурах связано с отличием от нуля для C₆₀ мнимой части диэлектрической проницаемости.

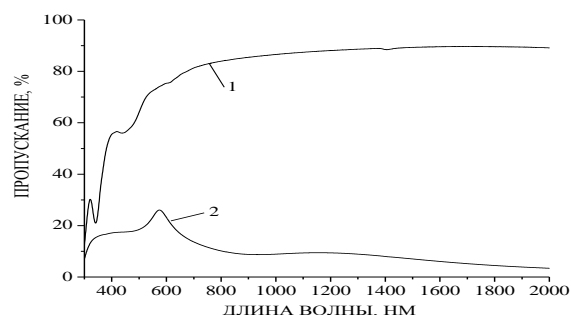


Рис. 2. Спектры пропускания островковых структур фуллерита C₆₀ (1) и меди (2)

Увеличение поверхностной плотности металла приводит к уширению полосы ППРП и ее сдвигу в длинноволновую область. Например, при изменении поверхностной плотности золота от $3,38 \cdot 10^{-6}$ г/см² до $4,50 \cdot 10^{-6}$ г/см² спектральный сдвиг максимума полосы ППРП составляет более 80 нм, а для наноструктур меди изменение поверхностной плотности от $3,57 \cdot 10^{-6}$ г/см² до $4,46 \cdot 10^{-6}$ г/см² приводит к сдвигу максимума на 35 нм (рис. 3).

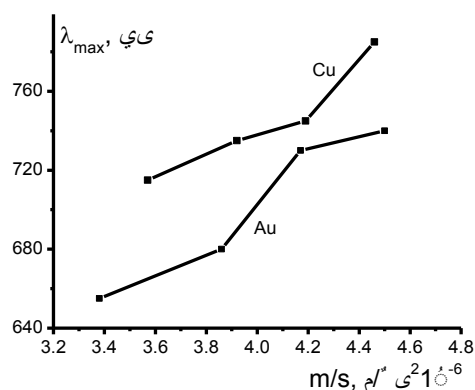


Рис. 3. Положение максимума полосы пропускания ППРП наноструктур меди и золота от объемной доли металлической фазы (эффективная толщина наноструктур ~ 23 нм)

На рис. 4 приведены спектры пропускания двухкомпонентных островковых структур Au - C₆₀ с различными объемными долями золота.

Для всех рассмотренных наноструктур полосы плазмонного резонанса расположены в видимой области спектра. Для наноструктур, содержащих разные металлы с близкими значениями поверхностных плотностей,

наблюдаются существенные различия спектрального положения и формы полос плазмонного резонанса, что связано с разной степенью влияния на оптические характеристики рассматриваемых металлов межзонного поглощения и различными значениями для них частоты Фрелиха.

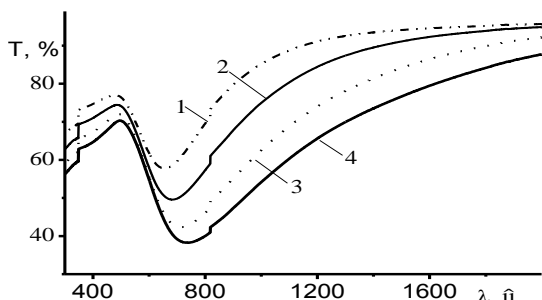


Рис.4. Спектры пропускания островковых структур Au - C₆₀ с различными объёмными долями золота: 1 - 20%, 2 - 23%, 3 - 25%, 4 - 32% (эффективная толщина 16 нм)

При совместной конденсации металлов и фуллеренов количественное соотношение атомов металла и молекул фуллерена в зоне формирования наноструктуры определяет ее архитектуру, детали которой находят свое отражение в оптических спектрах. От этого соотношения зависит степень деформации электронных оболочек и распределение напряжений на границах нанофаз. Как было показано в работе [5] значительные внутренние механические напряжения могут создаваться в молекулах C₆₀ в результате их захвата металлическими наночастицами.

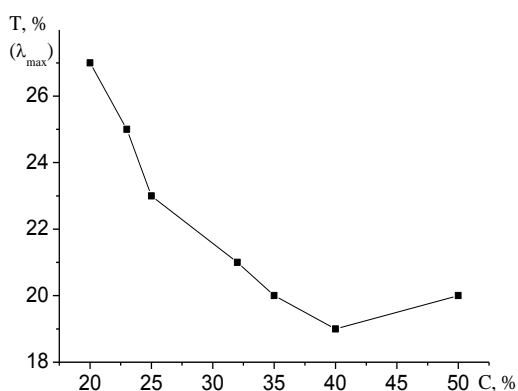


Рис.5. Зависимость пропускания на длине волны максимума полосы РПП наноструктур Cu - C₆₀ от объемного содержания Cu (толщина наноструктур ~ 23 нм)

Полосы ППП наноструктур Me - C₆₀ отличаются по форме от полос ППП для структур из чистых металлов. Для

наноструктур Me - C₆₀, в которых массовая доля C₆₀ превышает 10%, резонансное плазмонное поглощение ослабляется. Ослабление полос ППП в наноструктурах Me - C₆₀ частично может быть связано с отличием для C₆₀ от нуля мнимой части диэлектрической проницаемости. В координатах «спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения наноструктур - эффективная толщина пленки» (рис.6) получаем почти линейные зависимости, что указывает на взаимосвязь выбранных величин.

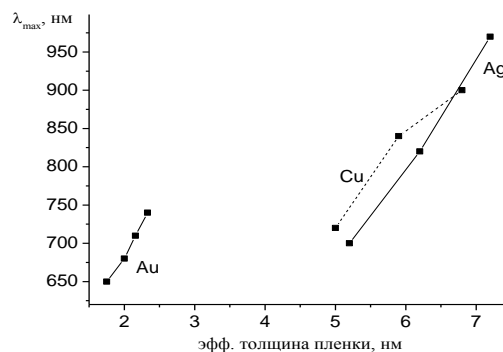


Рис.6. Спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения наноструктур Au-C₆₀, Cu-C₆₀ и Ag-C₆₀ в зависимости от эффективной толщины пленки

В координатах «спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения - массовая поверхностная плотность металла» наблюдаем достаточно выраженные гладкие зависимости (рис.7).

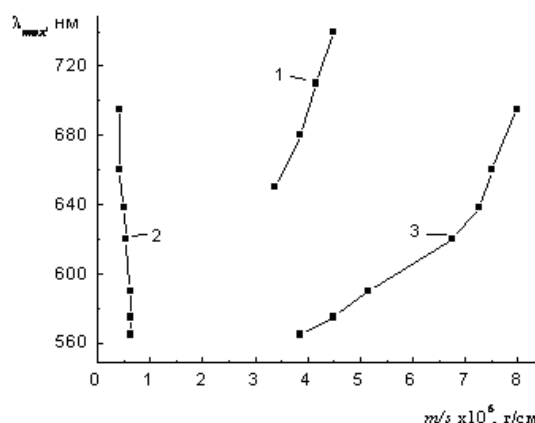


Рис. 7. Спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения наноструктур: Au- C₆₀ (1), Ag- C₆₀ (2), Cu- C₆₀ (3) в зависимости от значений суммарной массовой поверхностной плотности металла (соотношение компонентов Me/ C₆₀=2/3

Таким образом, оптические спектры наноструктур металлов, а так же металл-фуллеренов с разной эффективной толщиной, сформированных на стеклянных и кварцевых подложках, различаются положением максимума, формой и шириной полосы резонансного плазмонного поглощения.

При одинаковом содержании металла наличие фуллеренов в структурах приводит к коротковолновому сдвигу полосы резонансного плазмонного поглощения. В наноструктурах Me

- C₆₀ с массовой долей C₆₀, составляющей более 10 %, резонансное плазмонное поглощение ослабляется.

Варьируя объемной долей металлической и фуллереновой компонентов, размером островков, степенью заполнения поверхности подложки, можно изменять форму и ширину полосы плазмонного резонансного поглощения, а так же положение максимума этой полосы.

-
- [1] К. Борен, Д. Хафмен, Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. Мир, 660 (1986).
 - [2] Э. М. Шпилевский, А. Д. Замковц, Плазмонный резонанс в наноструктурах золото-фуллерен.// Оптический журнал. 18 (2008).
 - [3] A. N. Ponyavina, E. E. Tselesh, A. D. Zamkovets, Optical properties of densely packed plasmonic nanocomposites // Physics and Chemistry of Solid State. 756 (2013).
 - [4] А. Н. Понявина, С. М. Качан, Е. Е. Целеш Эффективная диэлектрическая проницаемость композитных материалов с произвольной объемной концентрацией включений // Журн. прикл. спектр. 765 (2012).
 - [5] Э. М. Шпилевский, Металл-фуллереновые плёнки: получение, свойства, применение. //Алмазные плёнки и плёнки родственных материалов. – Харьков. «Констаната», 242 (2003).