

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ФОТОВОЗДЕЙСТВИИ

© 2014 г. Н. А. Торопов, канд. физ.-мат. наук; Е. Н. Калитеевская, канд. физ.-мат. наук;
В. П. Крутякова, канд. физ.-мат. наук; Н. Б. Леонов, канд. физ.-мат. наук;
В. А. Полищук, доктор физ.-мат. наук; В. В. Захаров, аспирант;
Т.А. Вартамян, доктор физ.-мат. наук

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: nikita.a.toropov@gmail.com

Гибридные материалы, состоящие из серебряных наночастиц и тонких пленок цианиновых красителей, исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Обнаружено усиление молекулярного поглощения и флуоресценции красителя в присутствии наночастиц Ag, а также сдвиг полосы плазмонного поглощения в серебряных наночастицах. Взаимная модификация оптических свойств компонентов гибридных материалов объяснена зависимостью частоты плазмонов от диэлектрической проницаемости окружающего вещества и влиянием ближних полей серебряных наночастиц на молекулы красителя. Исследованы фотоиндуцированные превращения в органических тонких пленках в присутствии наночастиц Ag. Установлено, что изменение оптической плотности слоя красителя с наночастицами при облучении в 10 раз превышает аналогичные изменения в слое красителя без наночастиц.

Ключевые слова: серебряные наночастицы, локализованные плазмоны, органические тонкие пленки, цианиновые красители, фотолюминесценция, фотоиндуцированные изменения.

Коды OCIS: 310.6860, 300.6490, 310.6188, 240.6680, 160.4236, 160.4890.

Поступила в редакцию 09.12.2013.

Введение

Интерес к наномасштабным органо-неорганическим объектам, обладающим уникальными физическими и химическими свойствами, обусловлен перспективой их использования в качестве новой элементной базы микроэлектроники, в биомедицине, сенсорике и многих других областях. Перспектива их использования во многом обусловлена возникновением коллективных электронных возбуждений в металлических наночастицах – локализованных плазмонов.

Возбуждение локализованных плазмонов в металлических наночастицах способно приводить к ряду интересных оптических явлений, обусловленных значительным возрастанием амплитуды электромагнитной волны и ее локализацией в непосредственной близости от частицы. Помимо широко известного явления гигантского комбинационного рассеяния [1],

в ближнем поле плазмонных наночастиц наблюдались также изменения в поглощении и флуоресценции некоторых молекул, в том числе органических красителей [2] и молекул ДНК [3]. Несмотря на проводившиеся исследования, механизм этих изменений до конца не выяснен. Особенно сложной представляется ситуация с ансамблями металлических наночастиц, которые образуются на поверхности прозрачных диэлектрических материалов при термическом напылении в вакууме. Благодаря относительной простоте и удобству использования получающихся образцов этот способ создания наночастиц, обладающих плазмонными резонансами, привлекателен для приложений. В то же время ему присущи такие недостатки, как значительный разброс образующихся частиц по формам и нестабильность их характеристик во времени.

Дополнительная трудность в интерпретации результатов экспериментов с тонкими слоями органических красителей на диэлектрических

подложках состоит в том, что спектры красителей при нанесении на подложку изменяются по сравнению с их спектрами в растворах даже при отсутствии на подложке металлических наночастиц. Поэтому корректная интерпретация изменений, связанных с наличием гранулированной металлической пленки, предполагает предварительное изучение молекулярных слоев красителей на подложке без металлических наночастиц.

В настоящей работе мы попытались преодолеть эти трудности путем дополнительной обработки образующихся в результате напыления гранулированных металлических пленок путем использования достаточно подробно изученных тонких пленок цианиновых красителей без наночастиц и тщательного контроля условий эксперимента.

Приготовление образцов гибридных материалов. Модификация спектров поглощения

Наночастицы серебра получали термическим испарением металла в вакууме при давлении остаточных газов в камере порядка 10^{-7} мм рт. ст. Рост серебряных наночастиц происходил по механизму Фольмера–Вебера на дефектах поверхности подложек без образования смачивающего слоя. В качестве подложек использовались плавленый кварц и сапфир.

Для получения различной морфологии и спектров экстинкции серебряных островковых пленок температура подложек при напылении варьировалась от 20 до 200 °С.

Морфология образцов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Merlin, Carl Zeiss). Изображение островковой серебряной пленки, напылявшейся на разогретую до 200 °С подложку, приведено на рис. 1а. Для получения воспроизводимых результатов относительно влияния органических соединений на оптические свойства гранулированных металлических пленок свеженапыленная серебряная пленка длительно выдерживалась в этиловом спирте. При этом оптическая плотность (D) пленки уменьшалась (рис. 1б) и в дальнейшем при нанесении красителя не изменялась. Об этом свидетельствуют спектры оптической плотности островковой серебряной пленки, снимавшиеся до и после нанесения красителя. Все описанные эксперименты проведены на подготовленных таким образом подложках.

Для приготовления слоев органических молекул были использованы разбавленные растворы трех цианиновых (полиметиновых) красителей (ПК), интенсивно поглощающих в видимой области спектра: 1,3,3,1',3',3'-гексаметил-4,5,4',5'-добензоиндадикарбоцианин перхлорат (ПК1), 3,3'-диэтил-тиадикарбоцианин йодид (ПК2), 3,3'-диэтил-тиакарбоцианин йодид

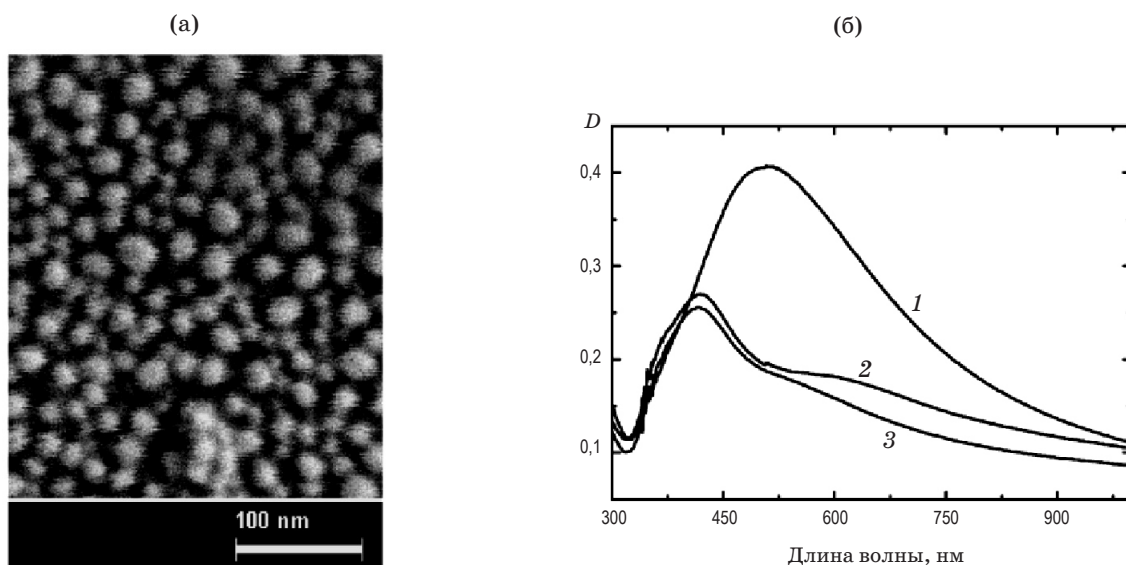


Рис. 1. а – СЭМ-изображение серебряной островковой пленки на поверхности сапфира; б – спектры экстинкции свеженапыленной островковой пленки Ag (1), пленки после промывания в этиловом спирте (2), после выдержки в спирте более 12 час (3).

(ПК3) в этиловом спирте. Структура молекул ПК1 и ПК2 представляет собой две различные для ПК1 и ПК2 гетероциклические концевые группы (для которых характерно наличие атомов азота), соединенные цепью из двух карбоцианиновых $-\text{CH}=\text{CH}-$ и одной метиновой $-\text{CH}=\text{}$ групп. Молекулы ПК3 по строению сходны с молекулами ПК2, но их цепь сопряжения на одну карбоцианиновую группу меньше, соответственно, максимум поглощения раствора более высокочастотный (рис. 2а). Тонкие пленки органических молекул наносились на подложки методом spin-coating. Толщина молекулярных слоев определялась по концентрации молекул, снятых с подложек, и варьировалась от 0,2 до 20 условных мономолекулярных слоев.

Следует отметить, что поверхностная концентрация красителя на подложке с гранулированной серебряной пленкой больше, чем на чистой сапфировой подложке, однако эта разница составляет не более 3–10 % в зависимости от толщины молекулярного слоя.

Полоса поглощения островковой пленки с максимумом на $\lambda = 465$ нм обусловлена плазмонными резонансами в серебряных наночастицах (рис. 2б). Распределение наночастиц по формам приводит к уширению полосы поглощения. Согласно данным электронной микроскопии, форму частиц можно аппроксимировать сплюснутыми сфероидами. При нормальном падении зондирующего излучения в них возбуждаются колебания электронной плотности в направлениях, параллельных поверхности подложки, что соответствует длинноволновой моде. Коротковолновая мода, ориентированная перпендикулярно поверхности подложки, в этих условиях не возбуждается. Резонансная длина волны определяется соотношением полусей сфероидов, которыми можно аппроксимировать частицы. Наиболее сплюснутые из них вносят вклад в длинноволновый край поглощения, а округлые – в коротковолновый. Тем самым форма спектра экстинкции гранулированной пленки обусловлена неоднородным уширением плазмонных резонансов.

Неоднородный характер уширения плазмонной полосы поглощения подтверждается исследованиями методом выжигания постоянных спектральных провалов под действием излучения импульсного рубинового лазера и второй гармоники Nd:YAG-лазера. Результатом облучения является селективный нагрев резонансно взаимодействующих с излучением частиц,

приводящий к изменению их форм и, как следствие, модификации неоднородно уширенного спектра. Подробнее эти эксперименты описаны в работе [4].

Неоднородное уширение плазмонной полосы, разумеется, неблагоприятно для приложений. Однако для исследования действия ближних полей металлических наночастиц на молекулы красителей разброс резонансных частот представляет определенные преимущества, так как позволяет исследовать фотонные свойства гибридов гранулированных серебряных пленок и слоев полиметиновых красителей, не добиваясь точного совмещения их пиков поглощения.

Спектры поглощения молекулярных слоев полиметиновых красителей значительно отличаются от спектров их растворов. На рис. 2а представлены спектры поглощения растворов красителей ПК2 и ПК3 с концентрациями $1,33 \times 10^{-3}$ моль/л и $2,13 \times 10^{-3}$ моль/л соответственно. Спектры поглощения растворов полиметиновых красителей имеют ярко выраженные максимумы, обусловленные поглощением их основной молекулярной формы – *all-trans*-изомером, концентрация которого в растворе составляет более 90 %. Коротковолновое плечо в спектрах обоих растворов обусловлено поглощением *cis*-изомерами. Абсорбционные спектры слоев значительно уширены по сравнению со спектрами этанольных растворов. Помимо непосредственного взаимодействия с подложкой, уширение связано также с появлением агрегированных форм, полосы поглощения которых частично перекрываются с полосами поглощения изомеров. С коротковолновой стороны вклад в поглощение вносят димеры, с длинноволновой – *J*-агрегаты. Доля агрегированных форм в слое тем выше, чем более концентрированный раствор используется при нанесении слоя.

Спектр экстинкции гибрида гранулированной серебряной отожженной пленки и слоя полиметинового красителя, приготовленного из раствора ПК1 с концентрацией $1,17 \times 10^{-4}$ моль/л или примерно 11 условных монослоев, приведен на рис. 2б. Поглощение гибридного материала не сводится к простой сумме поглощений металлических наночастиц и органического красителя. С коротковолновой стороны от полосы поглощения красителя поглощение гибридного материала оказывается даже меньше, чем поглощение металлической пленки без красителя. Для ПК1 разностный спектр, при-

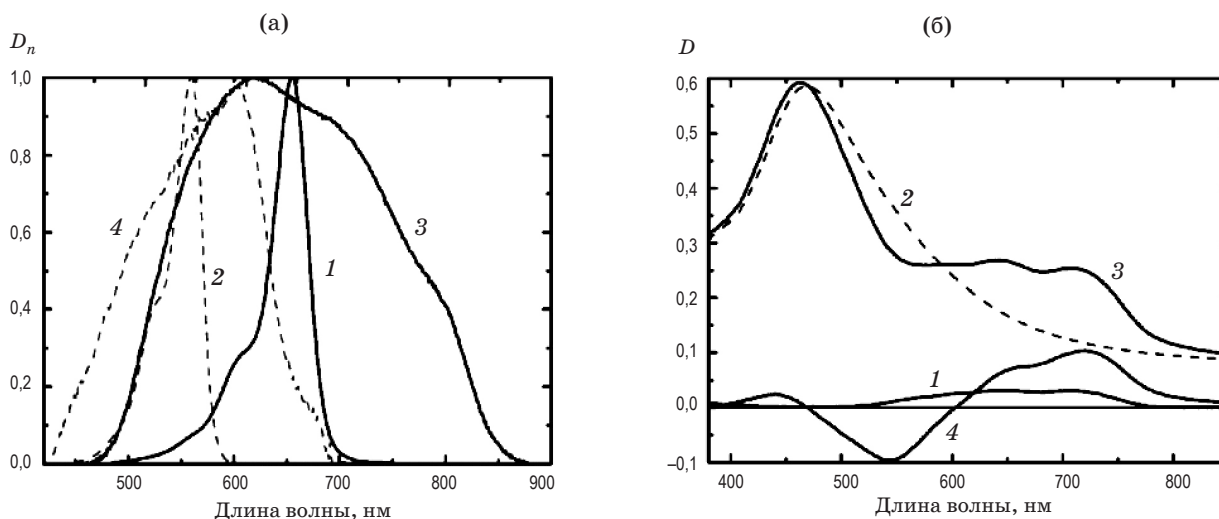


Рис. 2. а – нормированные спектры оптической плотности растворов ПК2 (1) и ПК3 (2) и тонких пленок ПК2 (3) и ПК3 (4); б – спектры оптической плотности тонкой пленки ПК1 (1), островковой пленки Ag (2) и их гибрида (3). Кривая (4) соответствует разности спектров гибридного материала, островковой пленки Ag и слоя ПК1.

веденный на рис. 2б, отрицательный в области длин волн от 470 до 590 нм. В большей части полосы поглощения красителя поглощение гибридного материала превышает сумму поглощений металлических наночастиц и молекулярных слоев красителя на диэлектрической подложке без частиц серебра. С длинноволновой стороны от полосы поглощения красителя (для ПК1 это область $\lambda > 780$ нм) поглощение гибридного материала также заметно превышает поглощение металлической пленки без красителя, несмотря на то, что в этой области краситель на диэлектрической подложке практически не поглощает. Аналогичные изменения претерпевают спектры поглощения гибридного материала на основе красителей ПК2 и ПК3 на серебряной островковой пленке.

Фотолюминесценция гибридных материалов

Результат исследования фотолюминесценции слоев органических молекул проиллюстрирован на примере молекул ПК3. Для этого красителя достигается наибольшее среди использованных красителей резонансное взаимодействие с металлическими наночастицами. Оно обусловлено спектральной близостью максимума плазмонного поглощения и полос поглощения красителя. Для приготовления слоя с большой толщиной использовался этанольный раствор с концентрацией, близкой к кон-

центрации насыщенного раствора. Молекулы красителя были высажены на поверхность методом выпаривания.

Исследования слоев молекул на кварцевой подложке с помощью спектрофлуориметра показали, что при возбуждении на разных длинах волн фиксируются две полосы фотолюминесценции с максимумами на длинах волн 653 и 673 нм (рис. 3). С помощью сканирующего конфокального микроскопа при возбуждении He-Ne-лазером получены изображения поверхности флуоресцирующих образцов. По ним определено, что максимум фотолюминесценции

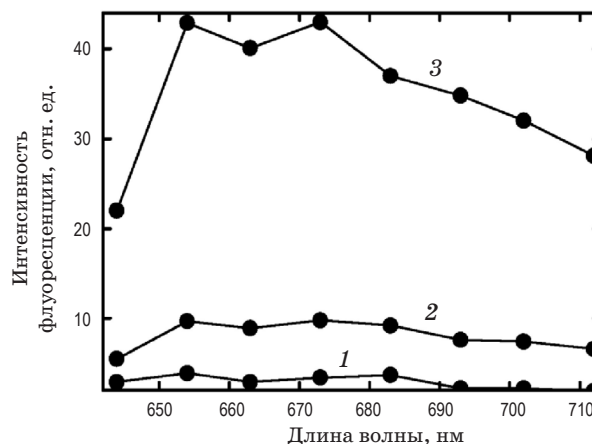


Рис. 3. Фотолюминесценция наночастиц серебра (1), молекулярного слоя ПК3, приготовленного из раствора с концентрацией $2,67 \times 10^{-3}$ моль/л (2) и их гибридов (3).

на $\lambda = 673$ нм соответствует свечению отдельных микрокристаллов красителя ПКЗ.

Возбуждение различных изомеров и агрегатов тонкой пленки ПКЗ на спектрофлуориметре показало, что основной вклад во флуоресценцию вносят *J*-агрегаты. В отношении влияния наночастиц Ag на фотолюминесценцию ПКЗ установлено, что на отдельных участках спектра ее интенсивность в присутствии наночастиц превосходит интенсивность фотолюминесценции слоя без них в 4 раза (рис. 3).

Фотоиндуцированные изменения в органических тонких пленках

Для исследования модификации спектров словев молекул при облучении лазерными импульсами использованы образцы тонких пленок ПК1 на подложке из сапфира. Различные конформации молекул обусловлены поворотом фрагмента молекулы вокруг одной из двойных связей полиметиновой цепи. Наиболее устойчивым для молекулы является невозбужденное синглетное состояние *all-trans*-изомера. Однако *cis*-изомеры, концентрация которых в слое на подложке относительно велика, не могут за счет тепловых флуктуаций преодолевать энергетические барьеры. При переходе молекулы в возбужденное состояние барьер значительно уменьшается вследствие ослабления связей полиметиновой цепи. Таким образом, создается возможность для *cis-trans*-изомеризации и общего изменения относительных концентраций компонентов в молекулярном слое.

Для наблюдения фотоиндуцированных изменений слой ПК1 на сапфировой подложке облучался импульсами рубинового лазера с длительностью 17 нс и плотностью энергии в импульсе, не приводящей к выжиганию спектральных провалов в островковых серебряных пленках. Результат выполненного эксперимента приведен на рис. 4. Уменьшение оптической плотности на коротковолновом краю спектра характеризует уменьшение относительной концентрации *cis*-изомеров и димеров. При этом наблюдается увеличение относительной концентрации *all-trans*-изомеров и *J*-агрегатов в слое после облучения. Спектры отдельных компонентов идентифицировались с использованием литературных данных [5, 6]. Абсолютное значение изменения оптической плотности после облучения менее 0,01.

В присутствии наночастиц серебра фотоиндуцированные изменения в тонкой пленке

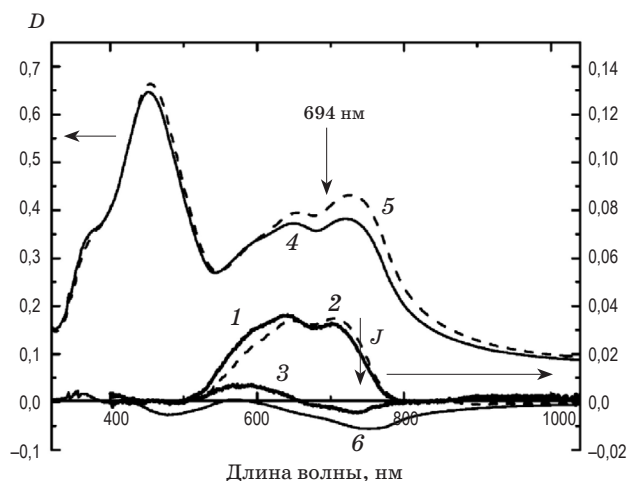


Рис. 4. Фотоиндуцированные изменения тонкой пленки ПК1 до (1) и после (2) облучения, 3 – разность кривых (1) и (2); фотоиндуцированные изменения тонкой пленки ПК1 с наночастицами Ag до (4) и после (5) облучения, 6 – разность кривых (4) и (5).

полиметинового красителя на сапфировой подложке имеют сходный характер. Увеличение поглощения длинноволнового максимума спектра красителя свидетельствует об увеличении относительной концентрации *J*-агрегатов, которые образуются из димеров. При этом уменьшение поглощения в области димеров компенсируется восстановлением плазмонного поглощения наночастиц серебра. Абсолютное значение изменения оптической плотности молекулярного слоя с наночастицами в 10 раз больше, чем изменение оптической плотности слоя без наночастиц.

Заключение

Уменьшение поглощения металлических наночастиц в коротковолновой области при нанесении красителя объясняется изменением их диэлектрического окружения. Действительно, с полосой поглощения красителя связана область аномальной дисперсии, что приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости слоя вблизи коротковолновой границы полосы поглощения красителя. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды приводит к увеличению частот плазмонных колебаний.

Усиление поглощения красителя в основной части его полосы естественно связать с тем, что молекулы красителя находятся в ближнем поле наночастиц, в которых возбуждены резонансные плазмонные колебания. Влияние ближнего поля проявляется в увеличении

интенсивности фотолюминесценции красителя и усилении изменений компонентного состава молекулярного слоя при облучении лазерными импульсами. Изменение оптической плотности молекулярных слоев с наночастицами серебра при фотовоздействии в 10 раз больше, чем в молекулярных слоях без наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-02-00853-а, а также с привлечением централизованных средств НИУ ИТМО по теме 411499 и при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.* Raman spectra of pyridine absorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. P. 163–166.
2. *Glass A.M., Liao P.F., Bergman J.G., Olson D.H.* Interaction of metal particles with absorbed dye molecules: absorption and luminescence // *Opt. Lett.* 1980. V. 5. № 9. P. 368–370.
3. *Anker J.N., Hall W.P., Lyanders O., Shah N.C., Zhao J., Van Duyne R.P.* Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature Materials.* 2008. № 7. P. 442–453.
4. *Vartanyan T.A., Leonov N.B., Khromov V.V., Przhibelskii S.G., Toropov N.A., Kaliteevskaya E.N.* Granular metal films on the surface of transparent dielectric materials studied and modified via optical means // *Proc. SPIE.* 2012. V. 8414. P. 841404-1-7.
5. *Герасимова С.И., Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К.* Исследования термостимулированных обратимых перестроек структуры и оптических параметров молекулярных слоев полиметиновых красителей // *Оптический журнал.* 2008. Т. 75. № 6. С. 9–12.
6. *Калитеевская Е.Н., Крутякова В.П., Разумова Т.К.* Исследование влияния толщины слоя дикарбоцианиновых красителей на конформационный состав и пространственную ориентацию компонентов слоя // *Опт. и спектр.* 2004. Т. 97. № 6. С. 960–968.