

ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС В НАНОСТРУКТУРАХ ЗОЛОТО–ФУЛЛЕРЕН

© 2008 г. Э. М. Шпилевский, канд. физ.-мат. наук; А. Д. Замковец, канд. физ.-мат. наук

Государственное научное учреждение “Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси”, г. Минск

E-mail: shpilevsky@itmo.by

Обсуждаются особенности проявления поверхностного плазмонного резонанса в оптических спектрах наноструктур Au–C₆₀ с различным долевым соотношением компонентов. Наноструктуры формировались на стеклянных и кварцевых подложках термическим испарением в вакууме.

Коды OCIS: 160.0160, 240.0240.

*Поступила в редакцию 29.10.2007.***Введение**

Фуллерены обладают уникальными оптическими свойствами в видимой области спектра и находят применение в качестве ограничителей и преобразователей лазерного излучения [1]. Кроме того, оптические устройства на основе фуллереносодержащих материалов отличаются своим быстродействием [2], поэтому данные материалы весьма перспективны для применений в новейших приборах и устройствах.

Не менее уникальными свойствами обладают металлические наночастицы благодаря проявлению у них в УФ и видимом диапазонах полос резонансного плазмонного поглощения (или так называемых поверхностных мод), возникающих вследствие коллективных колебаний свободных электронов [3]. Плазмонный резонанс на малых частицах благородных металлов успешно используется для детектирования биомолекул [4, 5], а положительные результаты борьбы с онкологическими заболеваниями введением в пораженные ткани наночастиц золота [6] свидетельствуют об эффективности применения плазмонных структур в медицине.

Сочетание свойств фуллеренов и металлических наночастиц в единой структуре может расширить возможности медико-биологических приложений, оказаться полезным при создании оптоэлектронных устройств нового поколения, работающих в сверхкоротких (пико- и фемтосекундных) временных диапазонах. В настоящей работе исследованы оптические спектры наноструктур Au–C₆₀ разного долевого состава в области проявления поверхностного плазмонного резонанса для наночастиц золота.

Методика эксперимента

Тонкопленочные структуры получали на подложках из стекла и кварца методом термического испарения и конденсации в вакууме при остаточном давлении

воздуха 2×10^{-3} Па. Были изготовлены как одноконтентные (из чистых золота и фуллерита), так и двухконтентные структуры с различным долевым составом. Варьирование соотношения плотностей атомов золота и молекул фуллерена в зоне формирования наноструктур обеспечивалось изменением места расположения подложки относительно испарителей. Эффективная (массовая) толщина структур составляла 2–20 нм. Для записи спектров пропускания использовался спектрофотометр “Сару 500”.

Полученные результаты и их обсуждение

В области спектра 300–2000 нм оптические характеристики фуллерита и золота значительно изменяются с длиной волны. Для фуллерита наибольшее ослабление излучения достигается в коротковолновом диапазоне $\lambda < 500$ нм (рис. 1). Спектры пропускания островковых структур C₆₀ демонстрируют наличие у них в рассматриваемом спектральном диапазоне трех полос поглощения на длинах волн $\lambda_1 \approx 340$ нм, $\lambda_2 \approx 450$ нм и $\lambda_3 \approx 600$ нм. Наиболее интенсивной является полоса λ_1 , наименее интенсивной – λ_3 . Для структур достаточно большой толщины ($t \approx 20$ нм) в спектрах проявляются все три полосы. Широкая полоса поглощения в области 420–550 нм появляется в образцах, эффективная толщина которых составляет 4 нм и более. В структурах малой толщины ($t \approx 2$ нм) наблюдалась только полоса λ_1 .

Полоса λ_1 обусловлена межзонным поглощением у фуллерита (ширина запрещенной зоны у C₆₀ порядка 1,5–1,95 эВ [7]). Полосы λ_2 и λ_3 , вероятно, связаны с экситонным поглощением [8].

Спектральное положение максимума полосы поверхностного резонансного плазмонного поглощения (ПРПП) для металлических наночастиц определяется условием Фрелиха $\epsilon_0 = -2\epsilon_m$ (где ϵ_0 и ϵ_m – диэлектрические проницаемости металлической

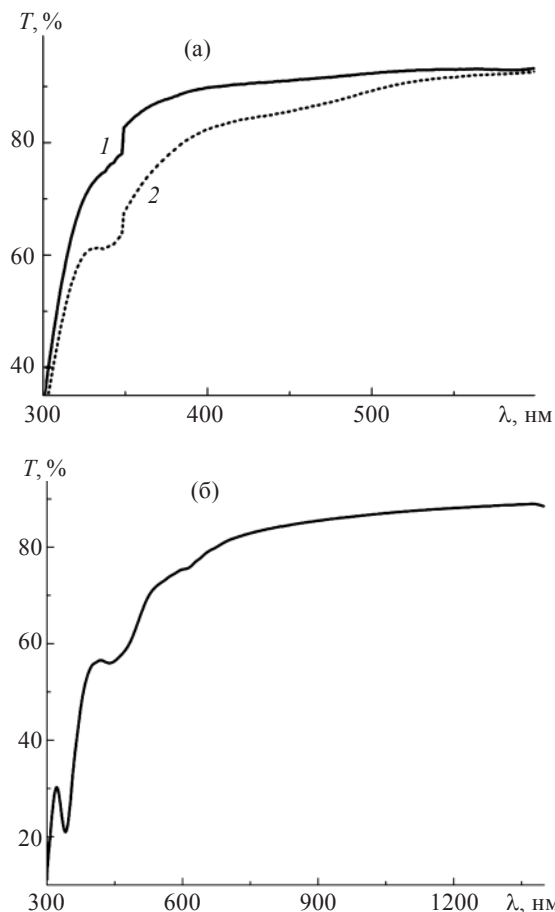


Рис. 1. Спектры пропускания структур C_{60} различной эффективной толщины, осажденных на стеклянные подложки. а – $t \approx 2$ нм (1), 4 нм (2); б – 20 нм.

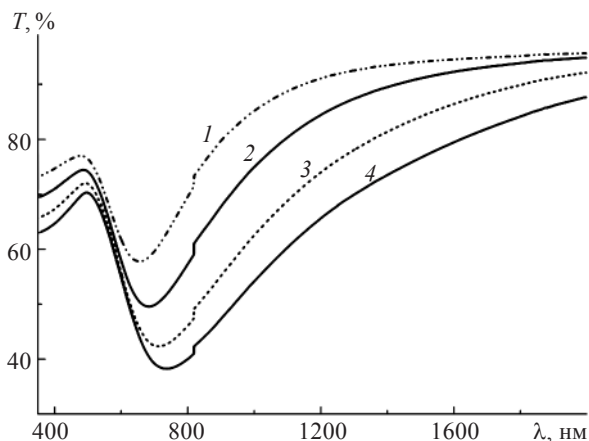


Рис. 2. Спектры пропускания Au с различной поверхностной плотностью. 1, 2, 3, 4 – $(3,38, 3,86, 4,17, 4,50) \times 10^{-6}$ г см $^{-2}$ соответственно.

частицы и окружающей среды соответственно) [3]. При этом предполагается, что частицы являются непоглощающими. Для наночастиц золота, расположенных в воздухе, длина волны Фрелиха λ_F примерно 520 нм. На рис. 2 приведены спектральные

характеристики наноструктур Au, сформированных на стеклянных подложках, для которых полосы ПРПП проявляются на длинах волн в диапазоне 600–700 нм. Увеличение поверхностной плотности золота приводит к уширению полосы ПРПП и ее сдвигу в длинноволновую область. При изменении поверхностной плотности золота от $3,38 \times 10^{-6}$ до $4,50 \times 10^{-6}$ г см $^{-2}$ спектральный сдвиг максимума полосы ПРПП составляет более 80 нм, что свидетельствует о высокой чувствительности положения максимума полосы ПРПП к изменению доли металла в наноструктуре. Максимум пропускания области спектра, прилегающей к коротковолновой стороне полосы ПРПП, при увеличении поверхностной плотности металла также монотонно уменьшается и сдвигается в длинноволновую область. Основными причинами указанных изменений полосы ПРПП при переходе к структурам с большим содержанием металла являются усиление латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами при увеличении их концентрации [3, 9], а также возбуждение поверхностных мод более высоких порядков в укрупненных наночастицах [10]. Атомы Au имеют заполненную 5d-оболочку и один электрон на 6s-оболочке. Для наночастиц золота существенный вклад в диэлектрическую проницаемость вносят электроны валентной зоны, оказывая значительное влияние на спектральное положение плазмонного резонанса. В области длин волн, меньших 450–500 нм, ослабление излучения в наноструктурах Au связано в основном, как и в пленках фуллерита, с поглощением, вызываемым межзонными переходами.

При совместной конденсации золота 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 зависят степень деформации электронных оболочек и распределение напряжений на границах нанопаз. Значительные внутренние механические напряжения могут создаваться в молекулах C_{60} в результате их захвата металлическими наночастицами [11].

Полосы ПРПП наноструктур Au- C_{60} (рис. 3) отличаются по форме от полос ПРПП для структур из чистого золота. Для наноструктур Au- C_{60} , в которых массовая доля C_{60} превышает 10%, резонансное плазмонное поглощение ослабляется. Ослабление полос ПРПП в наноструктурах Au- C_{60} частично может быть связано с отличием для C_{60} от нуля мнимой части диэлектрической проницаемости из-за наличия полос поглощения. Наибольшее влияние на плазмонное поглощение системы золото-фулле-

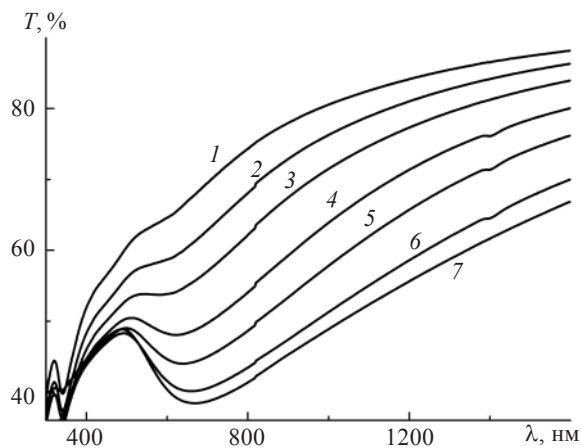


Рис. 3. Спектры пропускания Au-C₆₀ с различной поверхностной плотностью Au и C₆₀ в наноструктурах. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – (3,86; 4,50; 5,16; 6,76; 7,26; 7,50; 7,98) × 10⁻⁶ г см⁻² – для Au; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – (6,42; 6,42; 6,20; 5,40; 5,07; 4,23; 4,14) × 10⁻⁷ г см⁻² – для C₆₀.

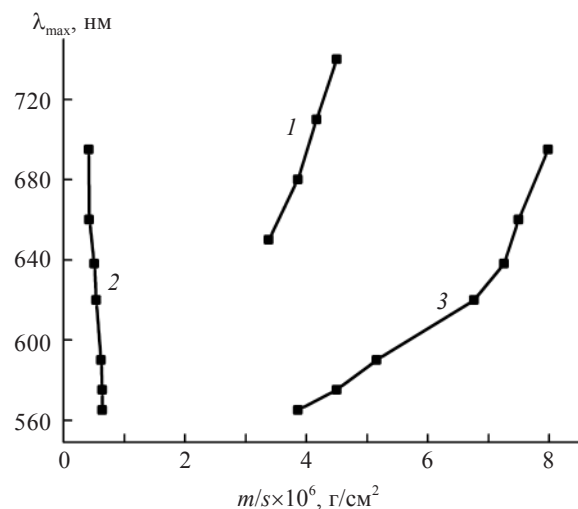


Рис. 4. Спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения Au (1) и Au-C₆₀ (2, 3) для разных значений поверхностной плотности компонентов (толщина наноструктур Au-C₆₀ примерно 6 нм).

рен будут оказывать полосы поглощения λ_2 и λ_3 у C₆₀, проявляющиеся на длинах волн, близких к длине волны Фрелиха для наночастиц золота. Учитывая это обстоятельство, мы формировали наноструктуры Au-C₆₀ таким образом, чтобы поверхностная плотность фуллеренов в них изменялась в пределах (4–7) × 10⁻⁷ г см⁻², т. е. чтобы значения были сопоставимы с изучаемыми нами образцами наноструктур чистого фуллерита эффективной толщины примерно 2–4 нм. Все наноструктуры Au-C₆₀ с различным долевым соотношением компонентов имели одинаковую толщину примерно 6 нм.

Как следует из кривой 1 на рис. 3, спектр пропускания этого образца соответствует практически пороговому значению поверхностной массы золота, начиная с которой становится возможным проявление полосы ПРПП в наноструктурах Au-C₆₀. Количественно это значение равно 3,86 × 10⁻⁶ г см⁻² для массовой доли Au 0,857. Оно может измениться при уменьшении содержания металла в наноструктуре. Увеличение массовой доли золота от 0,857 (кривая 1) до 0,950 (кривая 7) приводит к уменьшению коэффициента пропускания в максимуме полосы ПРПП от 62% до 38%, уширению полосы ПРПП и ее длинноволновому сдвигу примерно на 100 нм (рис. 3 и рис. 4). Изменение массовой доли Au в таких пределах соответствует увеличению его объемной концентрации от 35 до 63%. Высокая плотность наночастиц Au в исследуемых образцах вызывает электродинамическое взаимодействие между металлическими наночастицами, что отражается на оптических спектрах.

Сравнение спектральных характеристик образцов Au и Au-C₆₀, содержащих одинаковое по массе количество металла, показывает, что полоса ПРПП для наноструктуры Au-C₆₀ формируется в более коротковолновом диапазоне относительно полосы ПРПП для наноструктуры Au. Коротковолновый сдвиг ПРПП отчасти объясняется меньшими размерами наночастиц золота в образцах Au-C₆₀ по сравнению с наночастицами Au в пленках чистого золота. Это связано с тем, что при одновременной вакуумной конденсации золота и фуллеренов вследствие малой подвижности молекул C₆₀ на подложке уменьшается длина свободного перескока атомов Au на поверхности подложки, что препятствует образованию металлических кластеров больших размеров [11]. Кроме этого, для образцов Au-C₆₀ и из чистого золота различаются диэлектрические свойства системы наноструктура-подложка.

Коэффициент пропускания наноструктур Au-C₆₀ в коротковолновой области 300–550 нм с увеличением массовой доли металлических наночастиц уменьшается. Однако для некоторых долевого соотношений компонентов такая закономерность нарушается. Отклонения от монотонной зависимости уменьшения пропускания при увеличении массовой доли золота наблюдались нами не только в области сильной полосы поглощения фуллерита на длине волны примерно 340 нм, но и на длинах волн 400–500 нм, т. е. недалеко от полосы ПРПП. В коротковолновом диапазоне длин волн определяющее влияние на оптические спектры оказывает поглощение, обусловленное суммарным эффектом межзонных

переходов у золота и фуллерита. При прохождении электромагнитного излучения через наноструктуры разного состава может измениться вклад рассеяния. Нельзя исключить также и возможного влияния ряда более тонких факторов, связанных с особенностями взаимного расположения атомов и нанокластеров золота и молекул C_{60} при формировании наноструктур $Au-C_{60}$, в том числе и образования ковалентных связей между атомами углерода и золота.

Таким образом, оптические спектры сформированных на стеклянных и кварцевых подложках в вакууме наноструктур $Au-C_{60}$ с различными долевыми соотношениями компонентов и значениями поверхностной плотности материалов характеризуются изменениями спектрального положения максимума, ширины и интенсивности полос ПРПП. Это обусловлено изменениями размера островков, степени заполнения поверхности подложки, внутренних механических напряжений и условий на границах нанопазов золото-фуллерит. Варьирование толщины наноструктур может позволить и при одинаковых долевого соотношениях компонентов получать дополнительные возможности по управлению характеристиками полос ПРПП.

Заключение

В наноструктурах $Au-C_{60}$ проявление полос плазмонного резонанса наблюдается лишь при достижении пороговых значений поверхностной плотности металла. Полосы ПРПП для наноструктур $Au-C_{60}$ смещены в коротковолновую область по сравнению со структурами чистого золота. Спектральное положение, форма и интенсивность полос ПРПП для таких образцов зависят от долевого соотношений компонентов и поверхностной плотности материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mishra S.R., Rawat H.S., Joisri M.P., Mehendale S.C. The role of non-linear scattering in optical limiting in C_{60} solution // J. Phys. B. 1994. V. 27. № 8. P. L157–L163.
2. Белоусова И.М., Миронова Н.Г., Юрьев М.С. Просветление фуллеренсодержащей среды при воздействии лазерных импульсов нано- и фемтосекундной длительности // Оптический журнал. 2003. № 2. С. 27–30.
3. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
4. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Ченга Р., Фуртака Т. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 408 с.
5. Parak W.J., Gerion D., Pellegrino T., Zanchet D., Michel C., Williams S.C., Boudreau R., Le Gros M.A., Larabell C.A., Alivisatos A.P. Biological applications of colloidal nanocrystals // Nanotechnology. 2003. V. 14. № 7. P. R15–R27.
6. Pitsillides C.M., Joe E.K., Wei X., Anderson R.R., Lin Ch.P. Selective Cell Targeting with Light-Absorbing microparticles and Nanoparticles // Biophysical Journal. 2003. V. 84. № 6. P. 4023–4032.
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
8. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. В. 3. С. 257–293.
9. 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.
10. Kreibitz U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer Verlag, 1995. 533 p.
11. Шпилевский Э.М. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. Харьков: Константа, 2003. С. 242–264.