УДК 538.958+538.975

І.Є. Мороз, С.З.Малинич
Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІ-ДВОВИМІРНОЇ СИСТЕМИ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

I.E. Moroz, S.Z. Malynych
Lviv Polytechnic National University, Physics dept.

OPTICAL PROPERTIES OF TWO-DIMENSIONAL SILVER NANOPARTICLES ARRAY

© Мороз І.Є., Малинич С.З., 2001

Досліджено оптичні спектри екстинкції та поглинання наночастинок срібла, що утворюють квазі-двовимірну структуру. Частинки розміром 100 нм висаджувались на скляні пластинки, вкриті мономолекулярним шаром полівінілпіридину. Спостерігалася радикальна перебудова спектра екстинкції металевих плівок порівняно зі спектрами наночастинок у колоїдах, що полягає у появі різкого резонансного піка. Спектри поглинання вказаних змін не виявляють. Досліджувались часові зміни спектрів у процесі утворення плівок. Порівняння спектрів з морфологічними даними, отриманими за допомогою атомного силового мікроскопа, підтверджують наявність когерентної плазмонної взаємодії між щільно розташованими частинками.

We report on the experimental studying of both extinction and absorption spectra of silver nanoparticles arranged in two-dimensional arrays. Ag 100 nm-sized particles were deposited from colloidal suspension onto glass slides covered with polyvinylpyridine. Drastic changes which consist in sharp peak appearance in extinction spectra were observed in compare to those for colloidal suspension. At the same time, absorption spectra do not demonstrate such behaviour. Time evolution of extinction spectra also have been investigated during film preparing. Comparison of spectra with structure data obtained by AFM supports the idea of coherent plasmon coupling in closely spaced Ag nanoparticles.

Колоїдні розчини срібла та золота віддавна привертають увагу як теоретиків, так і експериментаторів завдяки своїм особливим оптичним, електричним, хімічним властивостям, які дуже відрізняються від властивостей масивних металів. Досить згадати тільки добре відомий яскраво-червоний колір колоїдів золота. Крім того, особливу увагу привертає практичне застосування згаданих систем, насамперед у біологічних дослідженнях, у гігантському комбінаційному розсіюванні світла, а також у створенні принципово нових елементів інтегральної оптики. Як відомо, основним чинником, що обмежує розміри оптичних елементів, є довжина хвилі світла. Тому видається особливо привабливим обійти дифракційні обмеження, що дасть можливість створювати нанооптичні пристрої.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

В [1] теоретично показано, що для матеріалів з негативною дійсною частиною комплексної діелектричної функції, до яких належать метали, таких обмежень немає, оскільки відповідні компоненти хвильового вектора є уявними. З іншого боку, також теоретично, вказано на можливість передачі електромагнітної енергії через ланцюжок щільно розташованих металевих наночастинок [2], а за допомогою такого сучасного приладу, як скануючий оптичний мікроскоп близької зони (SNOM) експериментально спостерігалося явище стискання електромагнітного поля у близькій зоні завдяки взаємодії між плазмонами, пов'язаними з окремими наночастинками золота [3].

Значною оптичною властивістю наночастинок благородних металів є наявність так званих локалізованих поверхневих плазмонних резонансів. При збудженні металевих наночастинок електромагнітним випромінюванням, електрони провідності демонструють колективні коливання, які й називають поверхневими плазмонами. Частоти цих резонансів лежать у видимій та інфрачервоній областях та дуже залежать від діелектричної функції металу, розміру та форми частинок, а також від діелектричної функції навколишнього середовища, у якому знаходяться частинки [4]. Для частинок розміром 5–50 нм такі зарядові коливання мають дипольний характер, тоді як для частинок більших розмірів потрібно використовувати сферичні гармоніки вищих порядків. Відповідно говорять і про мультиполярні плазмони, наслідком чого є поява додаткових смуг у спектрах послаблення світла наночастинками. Сферичні гармоніки вперше були введені Мі у 1908 р. для пояснення оптичних властивостей металевих частинок сферичної форми [5].

На сьогодні відомі роботи, в яких вивчаються оптичні властивості окремих наночастинок [6], фрактальних кластерів [7] та впорядкованих квазідвовимірних структур [8]. У переважній більшості робіт вивчалися наночастинки розміром 5 – 20 нм, у той час як зі згаданих причин значний інтерес являють частинки, співрозмірні з довжиною хвилі світла. Авторами [9] вперше було виявлено незвичайну поведінку спектрів екстинкції таких частинок, організованих у квазідвовимірну структуру (колоїдну металеву плівку), порівняно зі спектрами тих самих частинок у колоїдній суспензії.

У цій роботі досліджувалися спектри поглинання та екстинкції колоїдних метале-вих плівок, утворених наночастинками срібла розміром 100 нм. Окремо вивчалося питання часової еволюції спектрів у процесі утворення плівок, а також вплив агрегації наночастинок на їх оптичний відгук. Оптико-спектральні дослідження порівнювалися із морфологічними даними, отриманими за допомогою атомного силового мікроскопа. Основною відмінністю колоїдних металевих плівок від суспензій є значно менша середня відстань між сусідніми частинками. У цьому випадку можна очікувати певної взаємодії між мультипольними осциляторами, що й веде до спостережуваних змін у спектрах.

Плівки для досліджень виготовлялися шляхом адсорбції металевих частинок тонким шаром полівінілпіридину, нанесеним на поліровані скляні пластинки. Функціональною групою, яка й забезпечує потрібний зв'язок між металом та полімером, є бензольне кільце з приєднаним атомом азоту у відповідній позиції. Використовували полі(2-вінілпіридин) молекулярної маси 35000 та 150000, а також полі(4-вінілпіридин) (M=160000). Відмінностей у спектрах плівок, нанесених на різні підкладки, не булозауважено, більш критичним параметром виявилася концентрація розчину полімеру. Експериментально встановлено, що оптимальним з точки зору оптичних властивостей металевої плівки є 2–3% розчин полівінілпіридину. Вкриті полімером пластинки далі витримувалися у колоїдному розчині срібла (оптична густина 5–10) протягом 1 – 2 діб. При цьому на поверхні полімеру формувалася квазідвовимірна структура з вираженою гексагональною симетрією. Тобто можна говори-ти про самовпорядкування плівки у процесі її утворення.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Спектри екстинкції колоїдних розчинів та плівок вимірювалися на двопроменевому спектрофотометрі Shimadzu UV-2501PC з використанням чистої скляної пластинки в опорному промені. Морфологія плівок досліджувалася за допомогою атомного силового мікроскопа AutoProbe CP (Thermomicroscope, Sunnyvale, CA, USA).

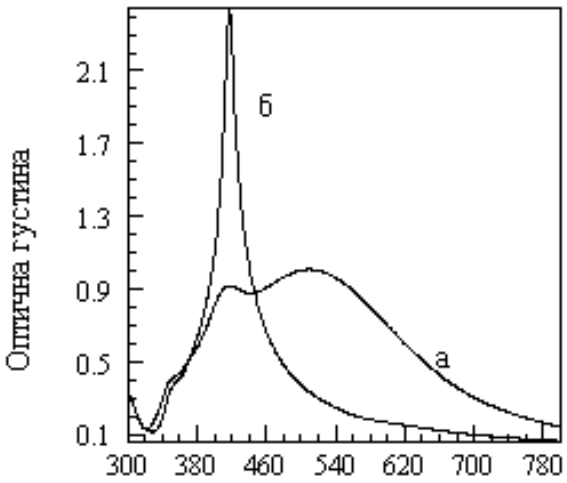


Рис. 1. Спектри екстинкції колоїдного розчину (а) та плівки (б)

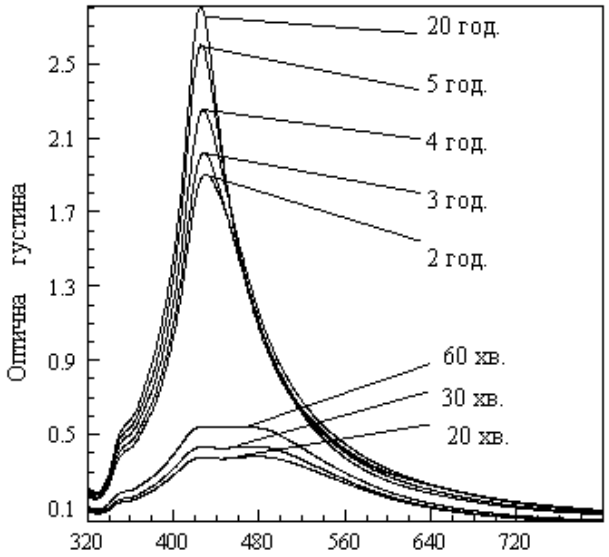
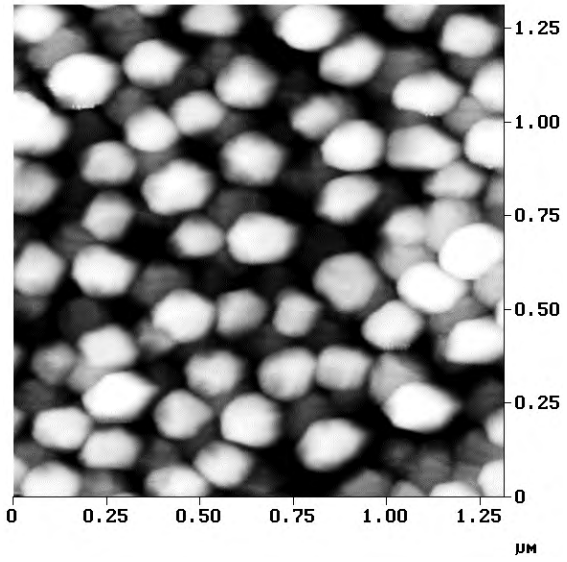
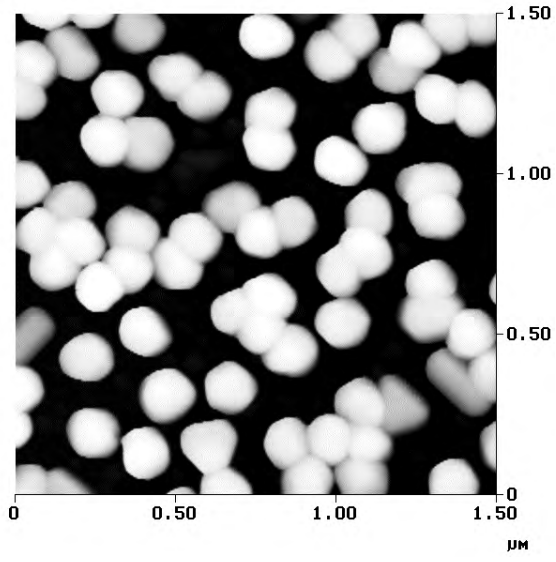


Рис. 2. Зміни спектрів екстинкції у процесі формування колоїдної плівки

З рис. 1, а видно, що у спектрі екстинкції колоїду наявні два максимуми приблизно 510 та 425 нм, які зумовлюють зеленуватий колір розчину. Згідно з численними розрахунками, що грунтуються на теорії Мі, ці смуги можна віднести до дипольних та квадрупольних коливань відповідно [10]. Крім того, є двоє плечей (380 та 350 нм), пов'язаних з мультипольними коливаннями. У той самий час, спектри колоїдних плівок є радикально відмінними. Широка довгохвильова смуга зміщується у короткохвильовий бік та вироджується у різкий пік приблизно 430 нм (рис.1, б), що вказує на резонансний характер оптичного відгуку. Зауважимо, що зміни у спектрах відповідають змінам середньої відстані між наночастинками: у колоїдах вона велика, у той час, як для плівок вона значно менша. Про це свідчить вивчення кінетики утворення плівок. Помітно, що з плином часу інтенсивність





Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Рис. 3. Зображення колоїдної плівки: а – розташованої у воді;
б – "сухої" колоїдної плівки

резонансного піка зростає, а приблизно через 20 год. вона виходить на насичення (рис. 2). Цілком очевидно, що такі часові зміни, пов'язані саме зі збільшенням поверхневої густини розподілу частинок. Аналіз зображень плівок, отриманих за допомогою атомного силового мікроскопа, також дає усі підстави вважати міжчастинкову відстань та ступінь впорядкованості відповідальними за незвичайну поведінку спектрів (рис. 3). Пік особливо виражений тоді, коли середня відстань між частинками стає співмірною з їх розміром. Оскільки досліджувані частинки менші за довжину хвилі світла та кожна з них оточена кількома сусідами, то збудження плазмонів для такої групи частинок повинно бути когерентним. Ймовірно, що симетрія розташування частинок теж впливатиме на оптичні властивості плівок. У цьому випадку впорядкування частково можна вважати гексагональним (рис. 3, а).

Істотно, що вказані спектри спостерігаються для плівок, розташованих у воді. Для сухих плівок спектри мають зовсім інший вигляд, що пов'язується не тільки з іншим значенням діелектричної сталої повітря, але й із руйнуванням квазірегулярного впорядкування (рис.3, б та 4). Висушені плівки складаються з окремих груп (агрегатів) наночастинок, утворення яких можна пояснити дією сил поверхневого натягу, що переміщують окремі наночастинки по поверхні у процесі висихання. Причому, така агрегація має незворотний характер, оскільки спектри плівок, знову занурених у воду, не повертаються до попереднього вигляду. Питання стабілізації плівок потребує спеціального вивчення.

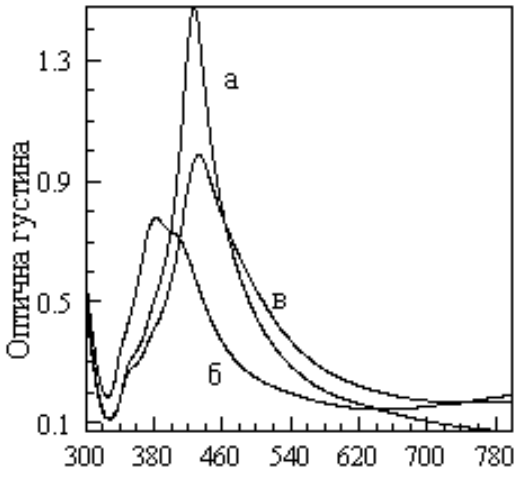


Рис. 4. Спектри екстинкції колоїдних плівок: а – початковий; б – після висушування плівки; в – знову у воді

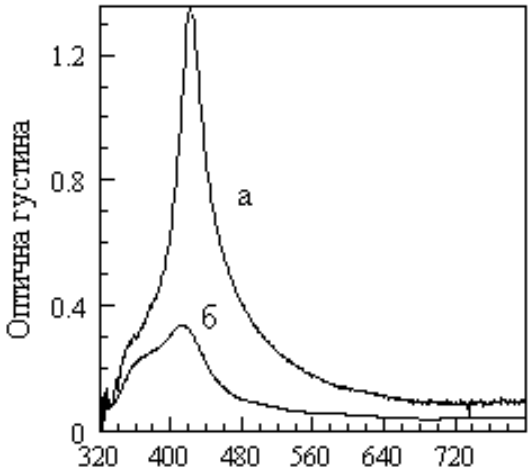


Рис. 5. Спектри екстинкції (а) та поглинання (б) колоїдної плівки

Окремо потрібно зупинитися на порівнянні спектрів екстинкції та поглинання колоїдних плівок. Останні вимірювалися за допомогою фотометричної інтегруючої кулі. Як видно з рис. 5, спектри поглинання плівок не мають такого різкого й інтенсивного піка. Це свідчить про те, що загальне послаблення світла при проходженні його крізь колоїдну

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

металеву плівку, передусім зумовлене розсіюванням, а не поглинанням світла. З іншого боку, існування гострого піка вказує саме на резонансний (когерентний) характер такого розсіювання.

Висновки. Досліджено колективні оптичні властивості наночастинок срібла, що утворюють квазідвовимірну структуру; показано ефективність використання полімерного покриття (полівінілпридину) для утворення такої структури. Порівняльний аналіз спектрів екстинкції колоїдних розчинів та плівок, а також вивчення останніх сучасними методами мікроскопії, дають змогу припустити, що між поверхневими плазмонами, збудженими світлом у наночастинках, існує певна взаємодія, яка веде до значної перебудови спектрів. Експериментально вивчено вплив агрегації наночастинок на оптичний відгук плівки та частку поглинання у загальному послабленні світла системою частинок, що взаємодіють між собою. Порівняно слабке поглинання свідчить про незначні теплові втрати, тобто у процесі колективного резонансного розсіювання світла колоїдною плівкою відбувається ефективна передача енергії між окремими частинками. Це явище, а також те, що характерні розміри частинок є меншими за довжину хвилі світла, робить цю систему надзвичайно перспективною для використання у новітніх приладах оптоелектроніки та фотоніки.

Автори вдячні проф. Г. Чуманову за консультації та постійну увагу в роботі.

1. Takahara J., Yamagishi S., Taki H. et al. // Optics Letters. 1997. – 22, – 7. – P. 475–477. 2. Quinten M., Leitner A., Krenn J.R., F.R. // Optics Letters, 1998. – 23, – 17. – P. 1331–1333. 3. Krenn J.R., Dereux A., Weber J.C. et al. // Phys. Rev. Lett., 1999. – 82, – 12. – P. 2590–2593. 4. Jensen T.R., Malinsky M.D., Hayens C.L., Van R.P. Duyne // J. Phys. Chem. B., 2000. – 104. – P. 10549–10556. 5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики / Пер. с англ., – М., 1973. – 720 с. 6. Klar T., Perner M., Grosse S. et al. // Phys. Rev. Lett., 1998. – 80, – 19. – P. 4249–4252. 7. Vlckova B., Douketis C., Moskovits M. et al. // J. Chem Phys. 1999. – 110, No 16. – P. 8080–8083. 8. Taleb A., Russier V., Courty A., Pileni M.P. // Phys. Rev. B., 1999. – 59, – 20. – P.13350–13358. 9. Chumanov, G. Sokolov K., Cotton T.M. // Phys J. Chem. 1996. – 100. – P. 5166–5168. 10. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, 1995. – 25.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua