

Сдвиг пика локализованного плазмонного резонанса в гранулированных пленках золота на поверхности а-С:Н

© Е.А. Коншина, Д.П. Щербинин, М.М. Abboud, И.А. Гладских

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: eakonshina@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2018 г.

Изучены спектры оптической плотности гранулированных пленок золота толщиной 2 nm, осажденных на поверхность тонких пленок аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н) на кварцевых подложках. Показан сдвиг пика локализованного поверхностного плазмонного резонанса в коротковолновую область спектра на 32 nm при увеличении ширины оптической щели а-С:Н-пленок от 0.8 до 2.4 eV. Одновременно наблюдалось увеличение интенсивности и сужение полосы плазмонного резонанса в спектрах наноструктур золота. Это свидетельствует о влиянии структурных особенностей а-С:Н-пленок на формирование гранулированных пленок золота на их поверхности.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46372.63-18

Введение

В настоящее время золотые наночастицы широко используются в оптических биосенсорах благодаря их химическим и физическим свойствам, а также хорошей биосовместимости [1–6]. Разработаны концепции использования объемных и локализованных поверхностных плазмонов и принципы работы обоих методов зондирования для биосенсоров [1]. Отправной точкой при создании оптических биосенсоров является настройка оптического отклика металлических наночастиц путем контроля их размера, формы и окружающей среды. Локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) чувствителен к изменению граничных условий металлических наночастиц. Поэтому управлять оптическим откликом можно путем изменения граничных условий. Усиление интенсивности и сдвиг пика ЛППР в коротковолновую область спектра на 16 nm наблюдались при отжиге в спектрах гранулированной наноструктурированной серебряной пленке на поверхности тонкой пленки аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н) [7]. В то время как внедрение серебряных наночастиц в углеводородную матрицу вызывало красный сдвиг пика плазмонного резонанса, который зависел от содержания атомов Ag в объеме, а не от свойств аморфного углерода [8].

Оптические и диэлектрические свойства а-С:Н-пленок, полученных в плазме тлеющего разряда, хорошо изучены. Они зависят от относительного содержания атомов углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации их электронных оболочек [9]. Электронные свойства а-С:Н определяются π - π -электронными переходами в отдельных наноразмерных кластерах, присутствующих в структуре пленок, и степенью делокализации в них π -электронов. Центрами кристаллизации металлических наночастиц на поверхности а-С:Н-пленок служат π -кластеры. С помощью декорирования поверхности таких пленок остров-

ковыми пленками серебра было показано, что размер π -кластеров может изменяться от 4 до 100 nm в зависимости от условий получения, толщины пленок и исходного углеводорода [10].

В настоящей работе мы исследовали изменения спектров оптической плотности гранулированных наноструктурированных пленок золота на поверхности тонких а-С:Н-пленок. Для этого варьировалась электронная структура а-С:Н путем изменения условий осаждения пленок в плазме тлеющего разряда и определялась ширина оптической щели пленок. Изучалась зависимость параметров полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса (положение пика, интенсивность и полуширина полосы) в гибридных тонкопленочных золотых наноструктурах от оптической ширины щели а-С:Н-пленок.

Материалы и методы эксперимента

Пленки а-С:Н-получали химическим осаждением паров толуола в плазме тлеющего разряда на постоянном токе, поддерживаемой магнетронной плазмой, локализованной вблизи анода [9]. Мощность тлеющего разряда варьировалась в интервале 0.6–6 W при изменении давления в вакуумной камере от 1 до $4 \cdot 10^{-4}$ Torr. Толщина а-С:Н-пленок на кварцевых подложках была около 50 nm.

Для получения пленки золота использовали метод термического испарения в вакуумной камере (PVD 75 Kurt J. Lesker) при остаточном давлении $\sim 10^{-7}$ Torr и комнатной температуре. Гранулированную пленку Au с эффективной толщиной 2 nm осаждали на поверхность всех исследуемых образцов а-С:Н-пленок в одном процессе.

Ширина оптической щели а-С:Н-пленок определялась с помощью спектров оптической плотности, по-

Ширина оптической щели а-С:Н-пленок и параметры спектров поглощения гранулированных наноструктур Au на их поверхности

Образец	Структура	E_T (а-С:Н), eV	λ , nm	D	FWHM, nm
1	quartz/a-C:H/Au	0.8	644	0.099	293
2	quartz/a-C:H/Au	0.95	639	0.119	307
3	quartz/a-C:H/Au	1.5	632	0.130	304
4	quartz/a-C:H/Au	2.4	612	0.135	267
5	quartz/Au	—	659	0.127	320

лученных в интервале 200–1000 nm. Измерения спектров проводились с помощью спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Ширину оптической щели пленок по аналогии с аморфными полупроводниками можно оценить, используя уравнение Тауца

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2}(E - E_T),$$

где E — энергия фотона, B — постоянная, пропорциональная плотности электронных состояний, α — натуральный коэффициент поглощения. Для определения ширины оптической щели строились зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E . Точка пересечения экстраполяционной прямой с осью абсцисс соответствует оптической щели пленки (энергии Тауца).

Результаты и их обсуждение

Спектры оптической плотности (D) а-С:Н-пленок, полученных в разных условиях, показаны на рис. 1, *a*. На рис. 1, *b* приведены зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E для этих а-С:Н-пленок. Полученные значения оптической щели а-С:Н-пленок даны в таблице.

На рис. 2 показаны спектры оптической плотности гранулированных пленок золота, нанесенных на поверхность исследованных а-С:Н-пленок. Параметры спектров оптической плотности, приведенных на рис. 2, даны в таблице. Наблюдалось смещение пика ЛППР, изменение интенсивности и полуширины полосы поглощения (FWHM — full width at half maximum) спектров гранулированных золотых пленок на поверхности а-С:Н-пленок по сравнению со спектром этих пленок на кварцевой подложке. Наибольший гипсохромный сдвиг пика плазмонного резонанса в спектрах на рис. 2 характерен для образца № 4 (таблица) относительно спектра Au на поверхности чистого кварца, который составил 47 nm. Для этого образца характерна также наибольшая интенсивность пика плазмонного резонанса и наименьшая полуширина полосы в спектре на рис. 2. Условия получения а-С:Н-пленки с шириной оптической щели 2.4 eV (таблица, образец № 4) отличались от образцов № 1–3 более высоким давлением в вакуумной камере ($4 \cdot 10^{-4}$ Torr) и мощностью тлеющего разряда (6 W), что обеспечивало наибольшую скорость осаждения и

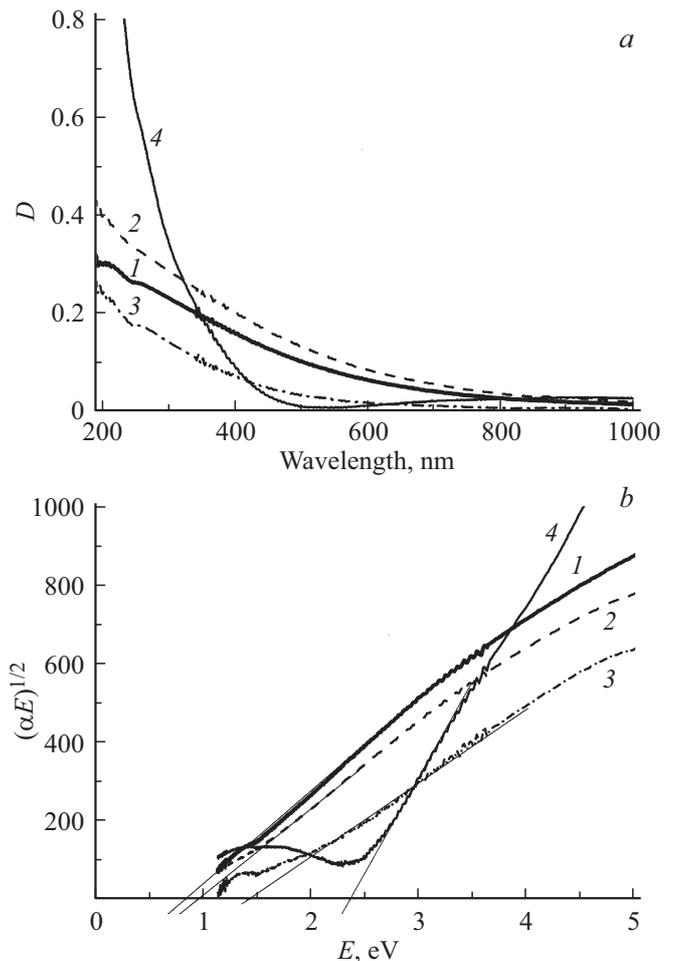


Рис. 1. Спектры поглощения а-С:Н-пленок, осажденных на кварцевые подложки (*a*). Зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E для этих а-С:Н-пленок (*b*). Номера спектров соответствуют образцам, указанным в таблице.

наименьший показатель преломления пленки. Как было показано ранее, показатель преломления а-С:Н-пленок, полученных из паров толуола, уменьшается от 1.8 до 1.6 с увеличением скорости осаждения [9]. Смещение пика ЛППР приблизительно линейно с малыми изменениями показателя преломления [11]. Уменьшение показателя преломления пленок может приводить к синему сдвигу и увеличению плазмонного пика наночастиц [12].

С уменьшением ширины оптической щели а-С:Н-пленок интенсивность плазмонного пика понижалась (таблица, образцы № 1 и № 2) по сравнению со спектром гранулированной пленки Au на поверхности кварца (образец № 5). Это может быть вызвано увеличением фактора заполнения для этих образцов, т.е. отношением суммы площадей наночастиц Au к площади образца в результате укрупнения отдельных наночастиц Au и уменьшением промежутков между ними. Сдвиг плазмонного пика составил 32 nm при изменении оптической ширины щели от 0.8 до 2.4 eV (рис. 2, вставка). Увеличение ширины оптической щели коррелирует с

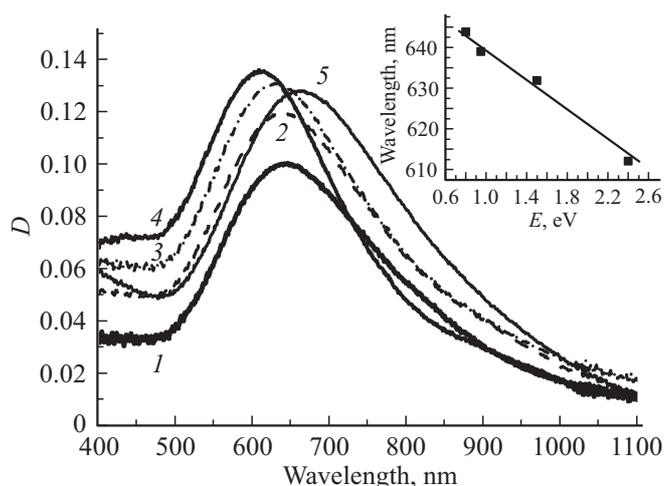


Рис. 2. Спектры поглощения гранулированных пленок золота на поверхности а-С:Н-пленок. На вставке показана зависимость длины волны плазмонного пика от оптической ширины щели а-С:Н-пленок. Номера спектров соответствуют образцам в таблице.

ростом удельного сопротивления а-С:Н-пленок [9]. Поэтому вероятность локализации π -электронов в отдельных небольших кластерах на поверхности а-С:Н-пленок и увеличение расстояния между ними растет с увеличением ширины оптической щели. Такая структура а-С:Н-пленок может способствовать уменьшению фактора заполнения для гранулированных золотых пленок и локализации электронов в плазмонных наночастицах. Об этом свидетельствует также сужение полосы и повышение интенсивности пика плазмонного резонанса, наблюдаемое экспериментально. Изменения параметров спектров гранулированных пленок золота для образцов № 1–4 (таблица) коррелируют с изменением электронной структуры и оптических свойств а-С:Н-пленок. Таким образом, можно заключить, что контролировать параметры спектров ЛППР золотых наноструктур можно, изменяя электронную структуру а-С:Н-пленок на границе раздела.

Заключение

Мы исследовали гранулированные наноструктурированные пленки золота, осажденные на поверхность тонких а-С:Н-пленок на кварцевых подложках. Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления сдвигом пика локализованного плазмонного резонанса в гранулированных золотых наночастицах, изменяя оптические и диэлектрические свойства а-С:Н-пленок на границе раздела. Смещение пика плазмонного резонанса в коротковолновую область спектра на 32 nm было получено с увеличением ширины оптической щели а-С:Н-пленок от 0.8 до 2.4 eV. Осуществление управления положением, интенсивностью и полушириной полосы локализованного поверхностного плазмонного

резонанса в спектрах гранулированных золотых наноструктур позволит расширить возможности для создания новых оптических биосенсоров и других оптических устройств на их основе.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08)

Список литературы

- [1] Guo X.J. // *Biophotonics*. 2012. V. 5. P. 483. doi 10.1002/jbio.201200015
- [2] Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X., Rotello V.M. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 2739. doi 10.1021/cr2001178
- [3] Nie L., Liu, Ma P., Xiao X. // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2014. V. 10. P. 2700. doi 10.1166/jbn.2014.1987
- [4] Shah M., Badwaik V.D., Dakshinamurthy R. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2014. V. 14. P. 344.
- [5] Libo N., Fuhua L., Peng M., Xiangyun X. // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2014. V. 10. P. 2700. doi 10.1166/jbn.2014.1987
- [6] Kim J.E., Choi J.H., Colas M., Kim D.H., Lee H. // *Biosens. Bioelectron.* 2016. V. 80. P. 543. doi 10.1016/j.bios.2016.02.015
- [7] Щербинин Д.П., Коншина Е.А., Полищук В.А. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. В. 4. С. 124; Shcherbinin D.P., Konshina E.A., Polishchuk V.A. // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 120. B. 4. P. 622. doi 10.7868/S0030403416040218
- [8] Meskinis S., Ciegis A., Vasiliauskas A., Tamuleviciene A., Slapikas K., Juskenas R., Niaura G., Tamulevicius S. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 317. P. 1041. doi 10.1016/j.apsusc.2014.09.032
- [9] Konshina E.A. // *Crystalline and Non-crystalline Solids. InTech.* 2016. P. 126. <http://dx.doi.org/10.5772/62704>
- [10] Коншина Е.А., Туровская Т.С. // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. В. 1. С. 106; Konshina E.A., Turovskaya T.S. // *Tech. Phys.* 1998. V. 43. N 1. P. 97.
- [11] Mayer K.M., Hafner J.H. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 3828. doi 10.1021/cr100313v
- [12] Noguez C. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. N 10. P. 3806. doi 10.1021/jp066539m.