

Влияние локализованных плазмонов в тонких пленках серебра и золота на оптические свойства органических красителей в акрилатной полимерной матрице*

© К.И. Князев, Р.Е. Якуненков, Н.А. Зулина, М.И. Фокина,
Р.Д. Набиуллина, Н.А. Торопов

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kniazevkrill@gmail.com

Поступила в редакцию 27.06.2018 г.

Приведены результаты исследования влияния локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота и серебра на излучательную способность органических красителей: 2-4-Диметиламино-стирил-1-метилпиридиниум (2-(4-(Dimethylamino)styryl)-1-methylpyridinium, DSM) и Родамин В (RB) в полимерной матрице на основе акрилатов, сформированной на поверхности островковых металлических пленок с помощью метода УФ литографии. Показано, что наличие плазмонного резонанса значительно усиливает как оптическое поглощение, так и интенсивность флуоресценции органических красителей в полимерной матрице.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46711.187-18

Введение

Органические люминесцирующие материалы и композиты на их основе широко исследуются в связи с перспективными направлениями их применения в качестве активных элементов органических светодиодов (OLED), сенсоров, оптических ограничителей, твердотельных лазеров на органических красителях, микролазерах и т. д., так как являются сравнительно недорогими, легкими, гибкими оптическими материалами со спектральным диапазоном от ближнего УФ до дальнего ИК. По своим характеристикам они значительно превосходят аналогичные параметры некоторых неорганических материалов [1]. Особую актуальность приобретают исследования, направленные на модификацию и управление их оптическими характеристиками, а также усиление излучательной способности, в том числе и с использованием плазмонного резонанса металлических наноструктур [2]. Кроме того, исследования в данном направлении предшествуют расчетам и экспериментам, посвященным улучшению генерационных характеристик микроэлементов интегральной оптики — микролазеров на основе органических красителей, а также созданию спазеров, перспективных для применений в биомедицине [3,4].

Локализованный поверхностный плазмон, представляющий собой коллективное колебание электронов проводимости в металлических наночастицах, способен усиливать излучательную способность полупроводниковых и органических материалов [5,6]. Кроме того, использование наночастиц благородных металлов (Au и Ag)

позволяет наблюдать лазерную генерацию органических излучающих элементов благодаря эффекту усиленного локализованного электромагнитного поля [7]. Однако прямой контакт молекулы органического красителя с металлическими наночастицами имеет нежелательное свойство тушения флуоресценции, которого можно избежать с помощью создания буферного слоя, диэлектрического зазора между молекулой красителя и плазмонной наночастицей. Эту функцию могут успешно выполнять полимерные композиты.

Применимость того или иного полимерного материала в качестве матрицы для твердотельных элементов на основе органических красителей определяется совместимостью красителя с полимером, а также отсутствием влияния матрицы на излучательную способность молекул красителя, прозрачностью в области их оптического поглощения и флуоресценции. Немаловажную роль играет обеспечение фотостабильности органических материалов за счет диссипации тепловой энергии полимерными цепями.

Предыдущие исследования показали перспективность акрилатов для оптического применения [8]. Разнообразие акрилатов позволяет подобрать матрицу с определенными оптическими (показатель преломления, прозрачность) и физико-механическими (прочность, твердость) характеристиками, а также дает возможность создавать элементы различных форм и размеров благодаря применению прецизионных фотолитографических методов. Данная возможность важна для развития оптических технологий при создании миниатюрных и многофункциональных элементов, не имеющих сборных частей и не требующих настройки, производимых по планарной технологии.

* The 1st International School-conference for young researchers „Smart nanosystems for translation medicine“, November 28–29, 2017, St. Petersburg, Russia.

Несмотря на то, что усиление люминесценции различных флуорофоров было ранее продемонстрировано, механизмы его все еще не изучены детально. В частности, известно, что ближнее поле наночастиц является быстро затухающим и действует на расстояниях, сравнимых с их размерами. Таким образом, следует соблюдать некоторую оптимальную дистанцию между частицами и органическими молекулами, при которой тушение будет минимально, а эффект ближнего поля все еще сохранится. Помимо пространственного совмещения, следует иметь в виду и спектральную близость электронных переходов молекул и плазмонных резонансов наночастиц.

Целью работы является исследование влияния плазмонного резонанса, локализованного в частицах золота и серебра, на оптические свойства двух органических красителей с различным спектральным положением полос молекулярного поглощения в полимерной матрице на основе смеси акрилатов.

Материалы и методы

Пленки золота формировались на поверхности стеклянной подложки методом магнетронного распыления с последующим отжигом пленки при температуре 200°C в течение 10 min. Пленки серебра были получены на кварцевой подложке в вакуумной камере PVD 75 Kurt J. Lesker при остаточном давлении газов в камере $\sim 10^{-7}$ Torr. Толщина пленки серебра контролировалась с помощью кварцевых микровесов и составляла 4 nm. После нанесения серебра пленки отжигались 20 min при температуре 200°C.

Согласно данным, полученным с помощью сканирующий электронной микроскопии, сформированные пленки представляют собой неоднородные ансамбли островковых наноструктур. Изображения аналогичных структур были продемонстрированы, например, в [9].

Чтобы отдалить молекулы красителей от поверхности металлических частиц, красители были диспергированы в полимерной матрице. Для ее создания использовалась композиция: изодецилакрилат, 1,6-гександиолакрилат и 2 карбоксиэтилакрилат в массовом соотношении 45:45:10. Фотоинициатором для УФ полимеризации являлся 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон с массовой долей 0.5%. Концентрация красителей в полимерной матрице составила 0.05% по массе.

Жидкая мономерная композиция с красителем наносилась на поверхность подготовленных подложек, после чего происходило формирование твердой полимерной пленки методом контактной УФ полимеризации (365 nm). Толщина полимерной пленки около 50 μm .

Показатель преломления полимерной матрицы был измерен с помощью рефрактометра Аббе и составил 1.4898. Прозрачность пленок составляла порядка 90% при толщине 100 μm .

Спектры оптического поглощения были получены методом спектроскопии видимой и УФ областей (UV-Vis спектрофотометр Shimadzu 1800), а спектры флуоресценции — с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301 PC при возбуждении на длинах волн 500 и 530 nm.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведены спектры оптического поглощения DSM в полимерной матрице, а также спектры этих полимеров на тонком слое из наночастиц золота. Следует отметить, что сумма оптических плотностей красителя в полимерной матрице и пленки золота (кривая 4) не равна оптической плотности красителя в матрице, непосредственно нанесенных на слой золота. В случае, когда молекулы расположены на золотой пленке, оптическая плотность больше, даже с учетом того, что отражение от подложек, на которых нанесены образцы, учитывается при математическом сложении дважды. Это свидетельствует о взаимном влиянии молекул красителя и золотой пленки в такой системе.

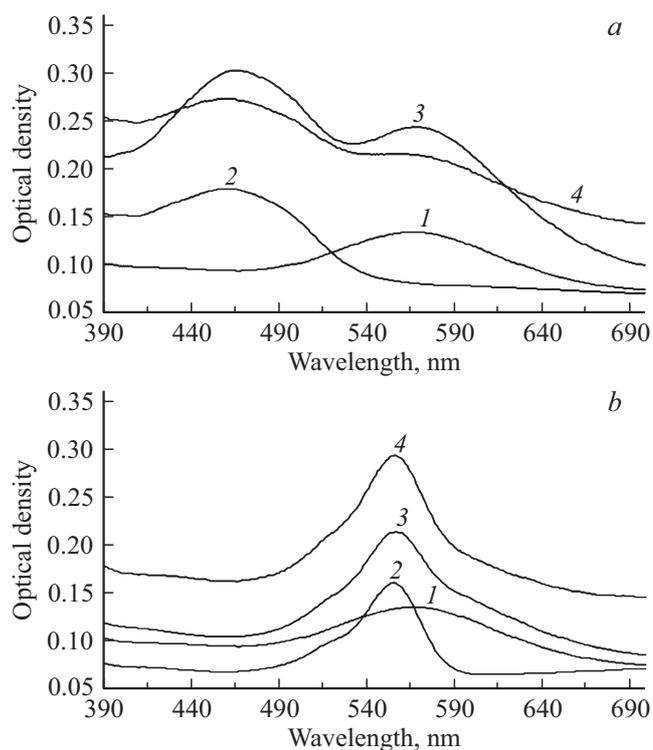


Рис. 1. (а) Спектры оптического поглощения DSM в полимерной матрице в отсутствие и при наличии плазмонного резонанса тонкой пленки золота (Au): 1 — Au, 2 — DSM, 3 — DSM + Au, 4 — сумма спектров 1 и 2; (б) Спектры оптического поглощения Родамина В (RB) в полимерной матрице в отсутствие и при наличии плазмонного резонанса тонкой пленки золота (Au): 1 — Au, 2 — RB, 3 — RB + Au, 4 — сумма спектров 1 и 2.

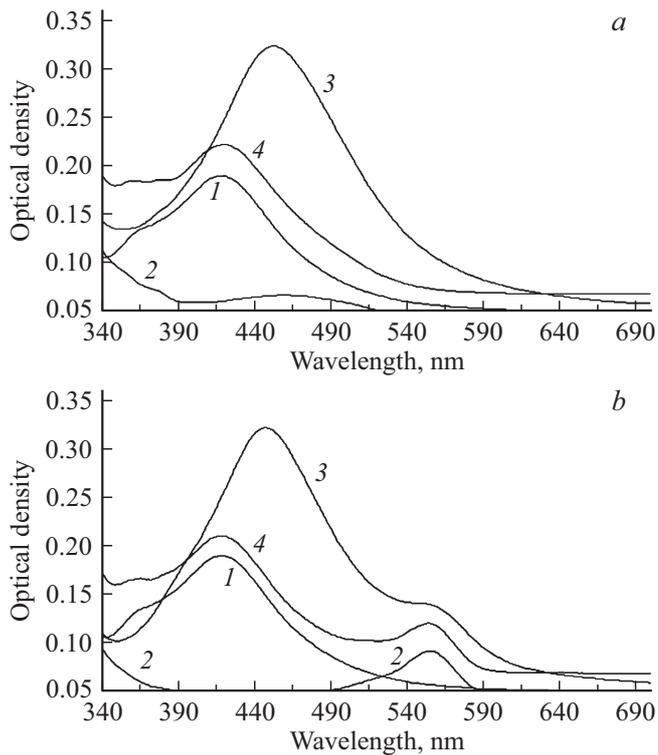


Рис. 2. (а) Спектры оптического поглощения DSM в полимерной матрице в отсутствие и при наличии плазмонного резонанса тонкой пленки серебра (Ag): 1 — Ag, 2 — DSM, 3 — DSM + Ag, 4 — сумма спектров 1 и 2; (б) Спектры оптического поглощения Родамина В (RB) в полимерной матрице в отсутствие и при наличии плазмонного резонанса тонкой пленки серебра (Ag): 1 — Ag, 2 — RB, 3 — RB + Ag, 4 — сумма спектров 1 и 2.

Приведенные на рис. 1, *b* спектры, напротив, демонстрируют, что при практически полном совпадении полос поглощения красителя RB и тонкой пленки золота увеличение поглощения не наблюдается.

Чтобы уточнить этот эффект, помимо тонких пленок золота эксперименты с этими же красителями были проделаны с тонкими пленками серебра. Представленные на рис. 2, *a* и 2, *b* спектры оптической плотности, как и в случае пары DSM и Au, не сводятся к сумме поглощений, а превосходят ее почти в 2 раза в обоих случаях.

Усиление поглощения обычно связывается с двумя факторами. Первый — это усиление ближнего поля наночастиц, образующих тонкую пленку, которое способствует многократному увеличению поглощения. Второй эффект связан с зависимостью поглощения наночастиц от показателя преломления окружающего вещества и зависимостью сечения поглощения частиц от частоты. Наблюдающийся на рис. 1, *b* результат, по нашему мнению, является комбинацией обоих эффектов, которые практически нивелируют друг друга. Нанесение полимерной пленки заставляет частич-

но смещаться плазмонные резонансы золотых частиц, при этом сечение их поглощения на данных частотах, как правило, меньше. Вместе с тем рост поглощения молекул при этом возможен, но зарегистрировать его путем измерения оптической плотности невозможно. Поэтому обратимся к спектрам флуоресценции.

Представленные на рис. 3, *a* спектры флуоресценции пары DSM и пленки Au демонстрируют четкое усиление флуоресценции полимерной пленки с красителем. Величина флуоресценции невелика, поскольку максимальный квантовый выход флуоресценции DCM составляет 43.5% [10]. Кроме того, поскольку ближнее поле действует лишь на незначительную часть молекул (около 100 нм), то усиление ожидается невелико — в 2 раза. Аналогичный результат наблюдается для пары пленки DSM и Ag-пленки на рис. 3, *b*. Отметим, что в обоих случаях частоты плазмонных резонансов или совпадают с частотами молекулярного поглощения или больше них.

Обратимся к паре RB—Au-пленка. Из рис. 4, *a* видно, что в присутствии плазмонного резонанса флуоресценция увеличена практически в 7 раз. Отметим, что поглощение для данной пары образцов практически одинаково. Усиление флуоресценции косвенно подтверждает правильность предложенной нами интерпретации. Нако-

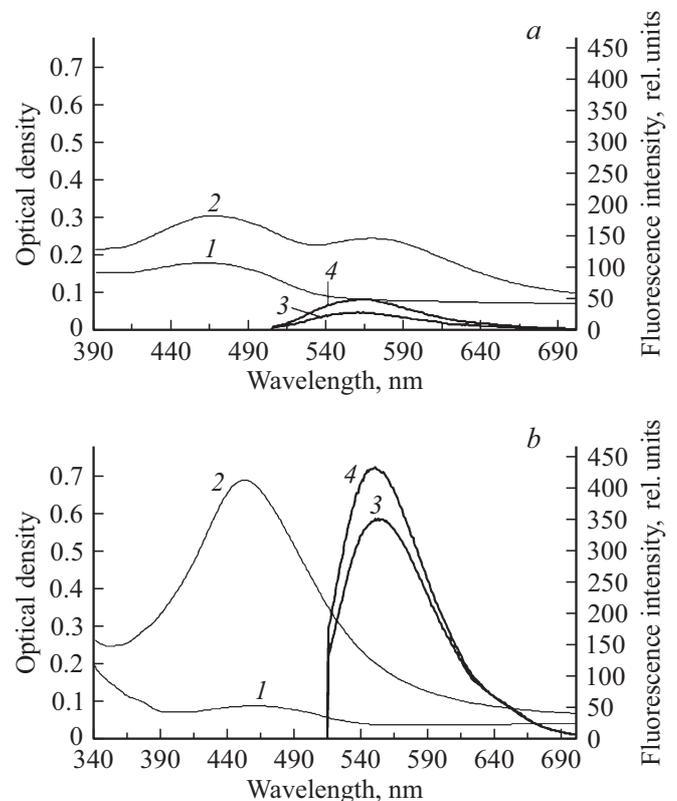


Рис. 3. Спектры оптического поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) DSM в полимерной матрице в отсутствие (1, 3) и при наличии (2, 4) плазмонного резонанса тонкой пленки золота (а) или серебра (б).

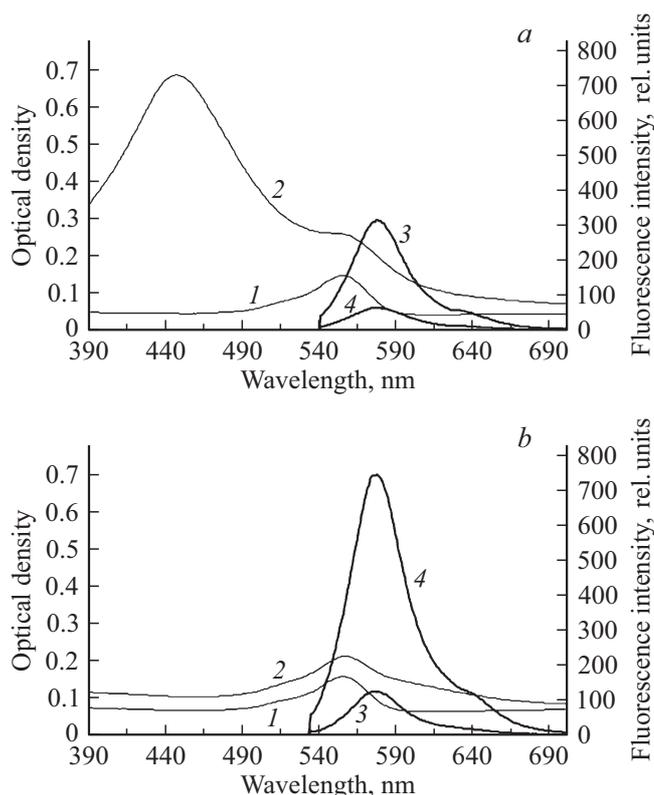


Рис. 4. Спектры оптического поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) Родамина В (RB) в полимерной матрице в отсутствие (1,3) и при наличии (2,4) плазмонного резонанса тонкой пленки золота (а) или серебра (b).

нец, для пары RB и частиц Ag наблюдается тушение люминесценции (рис. 4, b).

Заключение

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что в случае совпадения частот плазмонного поглощения и молекулярного поглощения красителей, помещенных в акрилатную матрицу, либо в случае если частоты локализованных плазмонов незначительно больше, наблюдается усиление люминесценции красителей в ближнем поле наночастиц. В случае, когда полоса поглощения красителя смещена в красную область относительно поглощения частиц, наблюдается лишь тушение флуоресценции металлической поверхностью. Таким образом, усиление флуоресценции естественно связать с резонансным воздействием металлических наночастиц, выполняющих роль резонаторов, на флуоресцентные квантовые переходы, или эффектом Парселла. Однако такая интерпретация требует дальнейшего исследования кинетики затухания люминесценции, которая будет выполнена нами в будущем.

Список литературы

- [1] Lu W., Zhong B., Ma D. // *Appl. Optics*. 2004. V. 43. N 26. P. 5074.
- [2] Kamaliev A.N., Toropov N.A., Vartanyan T.A. // *Proc. SPIE*. 2016. V. 9884. P. 98843.
- [3] Galanzha E.I., Weingold R., Nedosekin D.A., Sarimolaoglu M., Nolan J., Harrington W., Kuchyanov A.S., Parkhomenko R.G., Watanabe F., Nima Z., Biris A.S., Plekhanov A.I., Stockman M.I., Zharov V.P. // *Nature Commun.* 2017. V. 8. N 15528.
- [4] Huang Q., Zhan X., Hou Zh., Chen Q., Xu H. // *Optics Commun.* 2015. V. 362. P. 73.
- [5] Lee J., Pang Y. // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. V. 16. P. 1629.
- [6] Toropov N.A., Kamaliev A.N., Vartanyan T.A. // *International Journal of Nanotechnology*. 2016. N 13(8-9). P. 642–647.
- [7] He D., Bao W., Long L., Zhang P., Jiang M., Zhang D. // *Optics & Laser Technol.* 2017. V. 91. P. 193.
- [8] Zulina N.A., Pavlovets I.M., Baranov M.A., Kaliabin V.O., Denisyuk I.Y. // *Appl. Phys. A: Materials Science and Processing*. 2017. V. 123. N 1. P. 39.
- [9] Toropov N.A., Parfenov P.S., Vartanyan T.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 18010.
- [10] Rurack K., Spieles M. // *Analytical Chem.* 2011. V. 83 N 4. P. 1232.