

Мониторинг локализованного плазмонного резонанса неоднородного ансамбля серебряных наночастиц на границе двух сред

© А.А. Старовойтов, А.А. Фандеев, И.Ю. Никитин, И.А. Гладских, Д.Р. Дададжанов

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

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

В окончательной редакции 12.05.2023 г.

Принята к публикации 26.05.2023 г.

Исследованы оптические свойства неоднородного ансамбля плазмонных наночастиц серебра, полученных термическим вакуумным напылением, на границе двух сред при перемещении этой границы относительно самих наночастиц. Перемещение осуществлялось за счет термостимулированной диффузии наночастиц в слой полистирола и за счет напыления дополнительного слоя кварца на наночастицы, сформированные в виде гранулированной пленки на кварцевой подложке. Частотные сдвиги неоднородного плазмонного резонанса наночастиц при перемещении через интерфейс составили порядка двух десятков нанометров.

Ключевые слова: плазмон, наночастица, физическое вакуумное напыление, плазмонный резонанс.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56138.4895-23

Введение

В настоящее время наночастицы благородных металлов активно исследуются и используются в различных применениях благодаря возможности формирования локализованных поверхностных плазмонов, которые очень чувствительны к окружающей среде [1]. В зависимости от геометрии и материала оптические свойства плазмонных наночастиц могут быть настроены в диапазоне от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области спектра, что позволяет им находить применение в спектроскопии усиленной люминесценции [2] и поверхностно усиленного комбинационного рассеяния (SERS) [3], разработке энергоэффективных устройств фотоники [4] и сенсорики [5], а также в катализе [6].

В то же время плазмонные частицы рассматриваются в качестве „нанорулеток“ (nanoruler), которые позволяют проводить измерения с нанометровым разрешением при наблюдении в дальнем поле [7,8]. Практическая реализация чего заключается в контроле толщины напыляемого материала в вакуумных камерах или проведении термодинамических исследований на границе раздела двух сред, например, при создании стекла, активированного наночастицами, за счет процесса диффузии серебра в ходе термического отжига [9].

Еще одной задачей является контроль внедрения или диффузии металлических наночастиц в полимерные сферы или тонкие пленки полимера, которые являются основой композитных наноматериалов. Такие композиты могут применяться в биомедицине за счет наличия антибактериальной, противогрибковой, противовирусной, противовоспалительной, антиангиогенной и противораковой активностей серебряных наночастиц [10]. В зависимости от размера, формы, распределения по разме-

рам и поверхностного заряда наночастицы показывают низкую или относительно невысокую цитотоксичность. Матрицей для внедрения может выступать термопластичный полимер полистирол, который используется в производстве изделий медицинского назначения, таких как хирургические и стоматологические инструменты, перевязочные материалы, протезы и многие другие [11], где желательно иметь биоцидную активность и возможность контролируемого высвобождения наночастиц из композита в окружающую среду [12].

В данной работе проведены исследования положения плазмонного резонанса неоднородного ансамбля серебряных наночастиц, полученных термическим вакуумным напылением в виде гранулированной пленки, при перемещении через границу двух сред с разными показателями преломления.

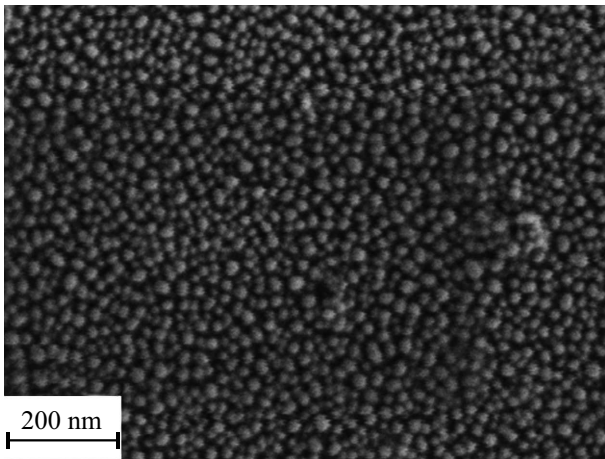
Материалы и методы

Исследования были проведены для двух вариантов границы раздела: воздух-полистирол и воздух-кварц.

Тонкие пленки полистирола были получены на предметных стеклах СП-7101 методом центрифугирования раствора полистирола в толуоле. Гранулы полистирола (ПС, молекулярная масса полимера $M_w \sim 190\,000$, Sigma Aldrich, США) были растворены в толуоле (ОСЧ, ЗАО „Вектон“, Россия) для получения раствора полимера с концентрацией в 2% wt с последующей фильтрацией через PTFE фильтр (0.2 μm). Тонкие пленки были получены методом статического центрифугирования с помощью спин-коатера Spin 150 (SPS, Нидерланды) с последующим отжигом в течение 12 h при температуре 120°C для удаления остаточных следов растворителя. АСМ-изображения показали, что пленки были однород-

Таблица 1. Параметры и результаты расчета частотного сдвига плазмонных наночастиц при погружении из воздуха в полистирол и плавленный кварц

Диаметр наночастиц, nm	Максимум плазмонного резонанса в воздухе, nm	Среда	Показатель преломления	Максимум плазмонного резонанса в среде, nm	Сдвиг, nm	Частотный сдвиг, cm^{-1}
9	355	Полистирол	1.59	412	57	3897
60	367	Плавленный кварц	1.46	440	73	4521

**Рис. 1.** СЭМ-изображение гранулированной пленки серебра с эквивалентной толщиной 50 Å, напыленной на подложку из плавленного кварца.

ными со среднеквадратичной шероховатостью порядка 1 nm на большой площади ($100 \mu\text{m}^2$), толщина составила около 80 nm.

Наночастицы серебра в виде гранулированной пленки были получены в вакуумной камере PVD-75 (Kurt J. Lesker, США) методом физического вакуумного осаждения Ag (99.99%) при давлении остаточных паров $5 \cdot 10^{-7}$ Torr [13]. Количество напыляемого материала и скорость осаждения контролировались с помощью кварцевых микровесов.

Эквивалентная толщина напыляемого серебра на полистирольную пленку комнатной температуры составила 5 Å при скорости напыления 0.1 Å/s. Согласно АСМ-изображению, средний диаметр серебряных наночастиц составил 9 nm.

Диффузия наночастиц в полимерную пленку происходила при нагреве полистирольной пленки до температуры стеклования $T_g = 95^\circ\text{C}$ [14] на магнитной мешалке с нагревом C-MAG HS 7 (IKA, Германия). Точность установки температуры 5°C .

Эквивалентная толщина напыляемого серебра на подложку из полированного плавленного кварца (класс чистоты поверхности PV) составила 50 Å при скорости напыления 0.1 Å/s. Средний диаметр наночастиц в та-

кой пленке составил порядка 60 nm согласно данным электронной микроскопии (рис. 1). Напыление на эти наночастицы слоя кварца (99.99%) производилось в той же вакуумной камере при аналогичном давлении и температуре подложки 200°C со скоростью 0.2 Å/s до толщины в 100 Å, а далее со скоростью 0.5 Å/s. В работе [15] отмечено, что в данном случае пленка SiO_2 на кварцевой подложке не оказывает влияния на оптические свойства подложки, из чего можно сделать вывод, что кварц осаждается плотным равномерным слоем. Конструкция вакуумной камеры и ее оснащение многоканальным фотонным анализатором РМА-12 (Hamamatsu, Япония) позволяли просвечивать образец прямо в камере и получать спектры экстинкции в процессе напыления через определенные, заранее заданные интервалы времени. Измерения проводились с шагом 1 nm до эквивалентной толщины кварца 10 nm, с шагом 2 nm — до 20 nm, и далее с шагом 5 nm — до толщины 50 nm.

Результаты и обсуждение

Расчеты с помощью теории Ми [16] позволяют оценить частотный сдвиг плазмонного резонанса одиночной сферической серебряной наночастицы при изменении окружения с воздуха на полистирол или плавленный кварц (табл. 1).

Несмотря на то, что показатель преломления полистирола выше, чем показатель преломления плавленного кварца, частотный сдвиг плазмонного резонанса меньше для полистирола, что объясняется меньшим диаметром его наночастиц. Рассмотрим экспериментальные результаты и сравним с расчетными данными.

Диффузия наночастиц в полистирол

Наночастицы диаметром 9 nm в виде гранулированной пленки были напылены на стеклянную подложку со слоем полистирола толщиной 80 nm. Такой небольшой диаметр наночастицы по отношению к толщине полистирола был выбран в связи с тем, что подвижности полимерных цепочек на поверхности и в объеме полимера отличаются друг от друга [17]. Повышенная подвижность цепочек поверхностного слоя приводит к

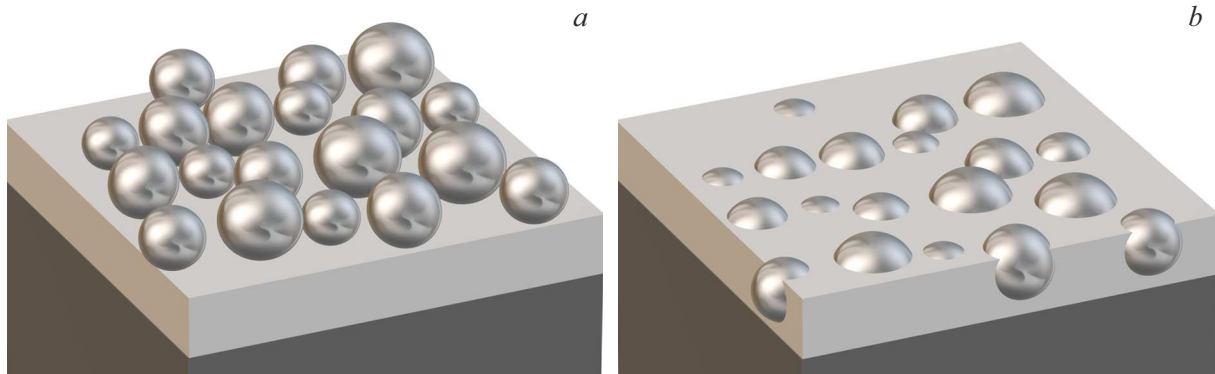


Рис. 2. Термостимулированная диффузия неоднородного ансамбля серебряных наночастиц в пленку полистирола: до (а) и после (b) прохождения границы.

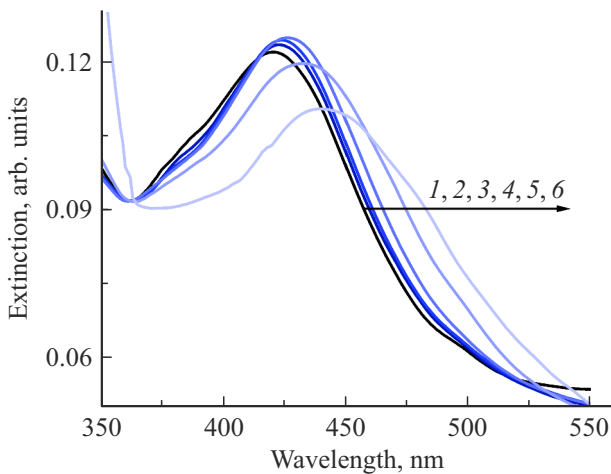


Рис. 3. Спектры экстинкции гранулированной пленки серебра, напыленной на слой полистирола. Этапы: до нагрева (1), после нагрева до 95°C в течение 5 (2), 10 (3) и 30 (4) min, спустя 12 h после нагрева (5) и последующего покрытия слоем полистирола (6).

уменьшению температуры стеклования $T_g = 95^\circ\text{C}$ [18]. Таким образом, нагрев до указанной температуры в течение определенного времени приводит к частичной диффузии наночастиц в поверхностный слой полимера (рис. 2), толщина которого составляет менее 50 nm, что подтверждается смещением плазмонного резонанса неоднородного ансамбля серебряных наночастиц в длинноволновую область спектра.

Рисунок 3 показывает изменение плазмонного резонанса неоднородного ансамбля серебряных наночастиц, напыленных на слой полистирола, в процессе последовательного прогрева образца при температуре 95°C в течение 5, 10 и 30 min. Наблюдается смещение плазмонной полосы поглощения в длинноволновую область спектра и небольшое увеличение оптической плотности. Если первая особенность, как и предполагалось, объясняется погружением наночастиц в полистирол и соответствующим

Таблица 2. Максимумы, полуширина и сдвиг плазмонного резонанса гранулированной пленки серебра, напыленной на слой полистирола

Этап	Максимум, nm	Полуширина, cm^{-1}	Сдвиг, cm^{-1}
До нагрева	420	3567	—
Нагрев 5 min	422	3452	113
Нагрев 10 min	424	3374	225
Нагрев 30 min	426	3524	335
Спустя 12 h	433	3950	715
Покрытие полистиролом	440	3988	1082

изменением средней диэлектрической проницаемости окружающей среды, то вторая связана с уменьшением влияния ионного остова наночастицы [19,20].

Отмечено, что даже без нагрева происходит процесс дальнейшей диффузии за счет увеличения подвижности полимерных цепочек, который продолжается около 12 h. Этот процесс также приводит к уширению плазмонного резонанса (табл. 2).

Для того чтобы выяснить степень погружения серебряных наночастиц в полимер в процессе термически активированной диффузии, на образец с утопленными в полистирол наночастицами, поверх них, с помощью спин-коутинга [21] была нанесена пленка полистирола, которая полностью покрыла наночастицы. Это привело к дальнейшему длинноволновому сдвигу плазмонного резонанса неоднородного ансамбля наночастиц. Таким образом, можно заключить, что нагрев не привел к полному погружению ансамбля наночастиц в полимер. При этом максимальный частотный сдвиг плазмонного резонанса для неоднородного ансамбля серебряных наночастиц при погружении их из воздуха в полистирол оказался в 3.6 раза меньше расчетной величины.

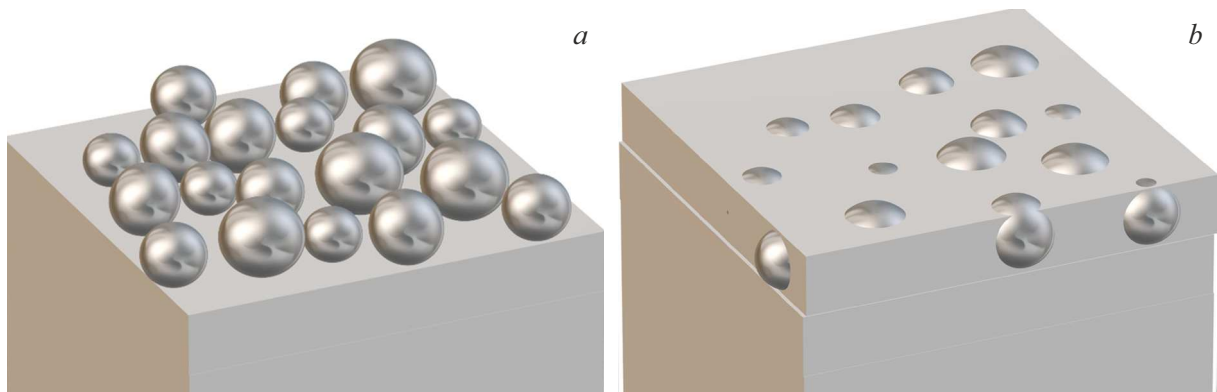


Рис. 4. Напыление слоя кварца на неоднородный ансамбль серебряных наночастиц, сформированных на кварце: до (a) и после (b) изменения границы слоя кварца.

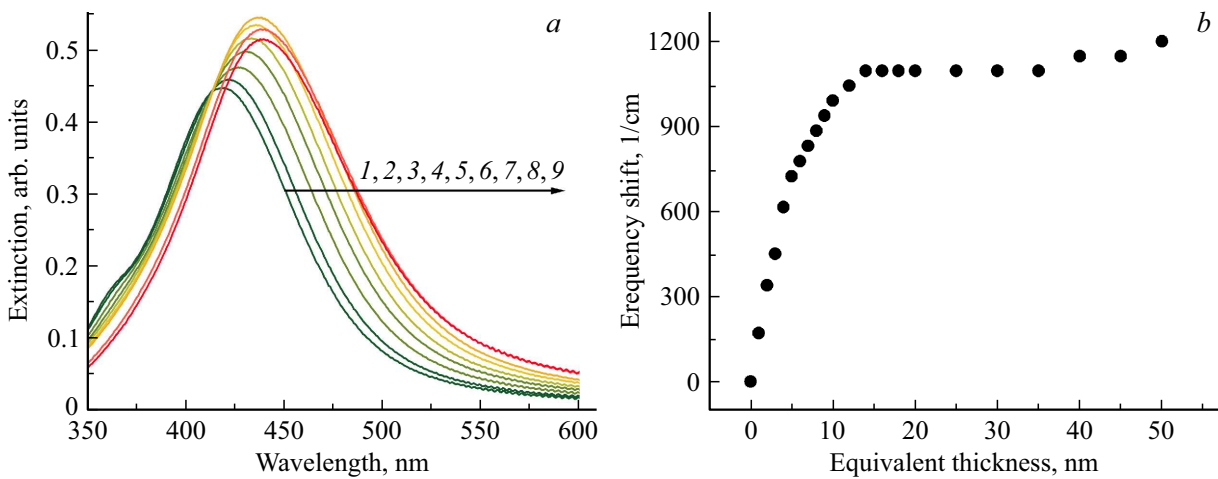


Рис. 5. (a) Спектры экстинкции гранулированной пленки серебра на кварце до (1) и после напыления слоя кварца толщиной: 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 (5), 10 (6), 14 (7), 40 (8) и 50 (9) nm. (b) Зависимость частотного сдвига плазмонного резонанса гранулированной пленки серебра на кварце от толщины напыляемого кварца.

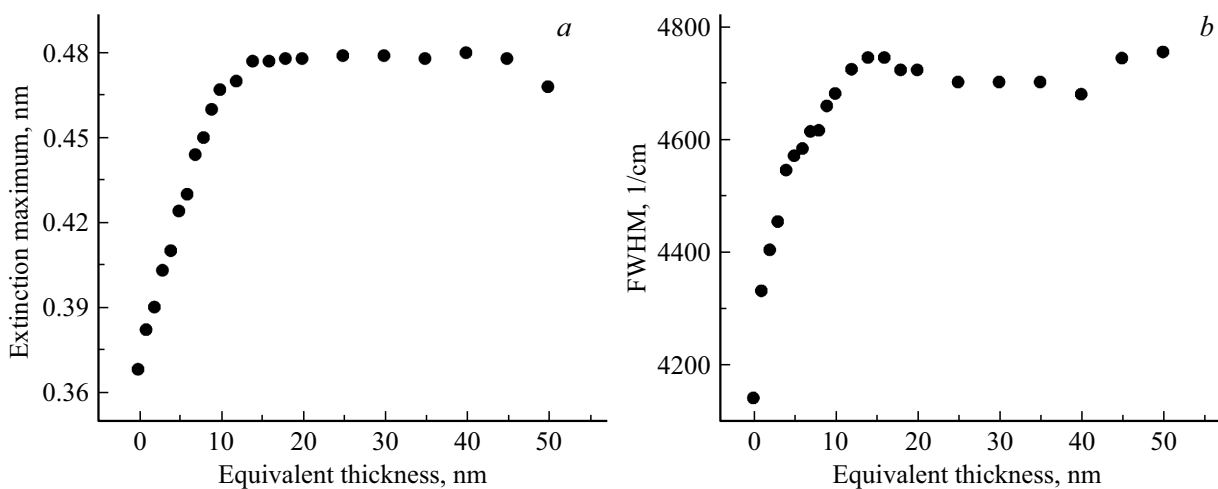


Рис. 6. Зависимости максимальной оптической плотности (a) и полуширины (b) спектра экстинкции плазмонного резонанса гранулированной пленки серебра на кварце от эквивалентной толщины напыляемого кварца.

Напыление кварца на серебряные наночастицы

Наночастицы диаметром 60 nm в виде гранулированной пленки были напылены на подложку из плавленого кварца (рис. 4). Конструкция вакуумной камеры и ее оснащение многоканальным фотонным анализатором позволяли снимать спектры экстинкции непосредственно в процессе напыления. Следует отметить полное совпадение спектров экстинкции гранулированной пленки серебра, покрытой слоем кварца, снятых в вакуумной камере и в воздухе.

Смещение интерфейса относительно наночастиц за счет напыления кварца приводит к сдвигу плазмонного резонанса гранулированной серебряной пленки в длинноволновую область спектра (рис. 5, *a*) с 418 nm до 440 nm. Таким образом, величина частотного сдвига максимума плазмонного резонанса для наночастиц в кварце составила 1196 cm^{-1} , что меньше расчетного сдвига в 3.8 раза.

Сдвиг максимума плазмонного резонанса увеличивается с ростом толщины напыляемого кварца до достижения толщины пленки в 14 nm, после чего прекращается (рис. 5, *b*). Это сигнализирует о том, что наночастицы полностью покрыты слоем кварца и дальнейшее наращивание слоя не влияет на оптические свойства гранулированной пленки. Аналогичные насыщающиеся зависимости получены для максимальной оптической плотности и полуширины спектра экстинкции гранулированной пленки серебра на кварце от эквивалентной толщины напыляемого кварца (рис. 6).

Заключение

Исследование оптических свойств неоднородного ансамбля плазмонных наночастиц серебра на границе двух сред при перемещении этой границы относительно самих наночастиц показало, что мониторинг спектрального положения плазмонного резонанса позволяет определять перемещение интерфейса двух сред с различными диэлектрическими проницаемостями относительно плазмонных наночастиц. Однако измеренные сдвиги частоты плазмонного резонанса оказались значительно меньше, чем рассчитанные в модели идеальных сферических наночастиц, у которых меняется диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Это связано прежде всего со значительной дисперсией наночастиц по размерам, ведущей к неоднородному уширению плазмонного резонанса. Кроме того, форма наночастиц, образующихся в результате роста на поверхности подложки по механизму Вольмера-Вебера, ближе к усеченным сфероидам, чем к идеальным сферам, для которых выполнены оценки. Поэтому для количественной оценки положения границы раздела сред по спектрам плазмонного поглощения, необходим более точный учет формы наночастиц.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-72-10057.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.Kołataj, J. Krajczewski, A. Kudelski. *Environ. Chem. Lett.*, **18**, 529 (2020). DOI: 10.1007/s10311-019-00962-1
- [2] S. Gao, R. Zhou, S. Samanta, J. Qu, T.Y. Ohulchansky. *Analytica Chimica Acta*, **1254**, 341086 (2023). DOI: 10.1016/j.aca.2023.341086
- [3] M.T. Yarak, Y.N. Tan. *Chemistry — An Asian Journal*, **15** (20), 3180 (2020). DOI: 10.1002/asia.202000847
- [4] W. Zhang, H. Li, E. Hopmann, A. Elezzabi. *Nanophotonics*, **10** (2), 825 (2021). DOI: 10.1515/nanoph-2020-0474
- [5] K. Khurana, N. Jaggi. *Plasmonics*, **16** (4), 981 (2021). DOI: 10.1007/s11468-021-01381-1-999
- [6] T.P. Araujo, J. Quiroz, E.C. Barbosa, P.H. Camargo. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **39**, 110 (2019). DOI: 10.1016/j.cocis.2019.01.014
- [7] M. Ha, J.-H. Kim, M. You, Q. Li, C. Fan, J.-M. Nam. *Chemical Reviews*, **119** (24), 12208 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00234
- [8] K.V. Baryshnikova, M.I. Petrov, T.A. Vartanyan. *Physica Status Solidi (RRL) — Rapid Research Letters*, **9** (12), 711 (2015). DOI: 10.1002/pssr.201510330
- [9] J. Rozra, I. Saini, S. Aggarwal, A. Sharma. *Adv. Mat. Lett.*, **4** (8), 598 (2013). DOI: 10.5185/amlett.2013.1402
- [10] X.-F. Zhang, Z.-G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan. *Int. J. Mol. Sci.*, **17**, 1534 (2016). DOI: 10.3390/ijms17091534
- [11] M. Mostafa, N.G. Kandile, M.K. Mahmoud, H.M. Ibrahim. *Heliyon*, **8** (1), e08772 (2022). DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e08772
- [12] C.A. Ballesteros, D.S. Correa, V. Zucolotto. *Materials Science and Engineering: C*, **107**, 110334 (2020). DOI: 10.1016/j.msec.2019.110334
- [13] Н.Б. Леонов, И.А. Гладских, В.А. Полищук, Т.А. Вартамян. *Опт. и спектр.*, **119** (3), 458 (2015). DOI 10.7868/S0030403415090202 [N.B. Leonov, I.A. Gladskikh, V.A. Polishchuk, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **119** (3), 450 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15090179].
- [14] G. Vignaud, M.S. Chebil, J.K. Bal, N. Delorme, T. Beuvier, Y. Grohens, A. Gibaud. *Langmuir*, **30** (39), 11599 (2014). DOI: 10.1021/la501639z
- [15] И.А. Гладских, Т.А. Вартамян. *Опт. и спектр.*, **121** (6), 916 (2016). DOI 10.7868/S0030403416120102 [I.A. Gladskikh, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **121** (6), 851 (2016). DOI 10.1134/S0030400X16120109].
- [16] K. Ladutenko, U. Pal, A. Rivera, O. Peña-Rodríguez. *Computer Physics Communications*, **214**, 225 (2017). DOI: 10.1016/j.cpc.2017.01.017
- [17] M.D. Ediger, J.A. Forrest. *Macromolecules*, **47** (2), 471 (2014). DOI: 10.1021/ma4017696
- [18] M. Bushell, A. Ianoul. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122** (18), 10197 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00314

- [19] K.L. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, G.C. Schatz. *J. Physical Chem. B.*, **107**, 668 (2003). DOI: 10.1021/jp026731y
- [20] Л.П. Амосова, Н.Б. Леонов, Н.А. Торопов. *Опт. спектр.* **121** (6), 901 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416120035
- [21] Р.Д. Набиуллина, А.А. Старовойтов, Н.А. Торопов. *Оптический журнал.* **84** (7), 30 (2017). [R.D. Nabiullina, A.A. Starovoitov, N.A. Toropov. *J. Opt. Techn.*, **84** (7), 453 (2017)].