

ЕЛАСТОМЕРНИЙ КОМПОЗИТ ІЗ ВМІСТОМ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ТА ЙОГО ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

С. З. Малинич

*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна*

(Отримано 29 вересня 2012 р.; в остаточному вигляді — 06 червня 2013 р.)

У статті детально описано методику виготовлення композита, що складається з еластичної матриці та наночастинок срібла діаметром близько 100 нм. Особливості методики забезпечують виготовлення пласкої системи наночастинок із середньою міжчастинковою відстанню 100–200 нм. Міжчастинкові взаємодії в такій системі наночастинок приводять до виникнення когерентної плазмонної моди, що виявляє себе як вузький інтенсивний пік поглинання в області 450 нм. При одновісному розтягові еластомеру інтенсивність піка різко зменшується за рахунок зміни відстаней між сусідніми наночастинами срібла. Виявлено чутливість нанокompозита до показника заломлення навколишнього середовища, що можна використати для побудови відповідних сенсорів.

Ключові слова: наночастинки срібла, нанокompозити, локалізовані плазмонні резонанси, оптичні спектри.

PACS number(s): 81.07.Bc, 78.67.Bf

I. ВСТУП

Нанокompозитні матеріали надзвичайно широко використовують у сучасних технологіях завдяки унікальним фізичним (механічним, електричним та термічним) властивостям [1]. Водночас інтенсивний розвиток фотоніки та оптоелектроніки останніми десятиліттями вимагає створення новітніх функціональних матеріалів, що мають певні оптичні характеристики. Особливе зацікавлення викликають ієрархічні структури на основі наночастинок, оптичним відгуком яких можна було б керувати, змінюючи відповідні параметри цих структур. Перспективними з цього погляду є наночастишки металів, передусім шляхетних, унаслідок їх надзвичайно сильної взаємодії із електромагнітним випромінюванням оптичного діапазону. Указана взаємодія виникає внаслідок збудження колективних коливань вільних електронів у металі, що називають локалізованими поверхневими плазмонними резонансами (ЛППР). Для підтримання металевою наночастишкою ЛППР потрібна не лише наявність вільних електронів, але й відсутність механізмів дисипації енергії електромагнітного поля у відповідному спектральному діапазоні. Серед шляхетних металів саме срібло має найбільш вдале поєднання дійсної та уявної частин діелектричної проникності в оптичній ділянці спектра, що зумовлює першочергову увагу до наночастинок цього металу як складових елементів пристроїв фотоніки. Справді, міжзонні переходи у сріблі відбуваються при 3.9 еВ, тоді як для золота й міді вони припадають на видимий спектральний діапазон і становлять 2.4 та 2.1 еВ відповідно [2].

На сьогодні докладно вивчено оптичні властивості ізольованих наночастинок срібла, зокрема залежності спектрів від розмірів та форми наночастинок, а також від показника заломлення середовища, що ото-

чує наночастишку [3, 4]. Досліджено також деякі характеристики одно- та двовимірних структур, утворених металевими наночастишками [5–7]. Зокрема виявлено особливості у спектрах оптичного пропускання острівцевих плівок срібла, що їх автори приписують диполь-дипольним взаємодіям між окремими частинками (гранулами), які утворюють плівку [8, 9]. Ефективна товщина плівок у згаданих роботах становить 0.1–2 нм, отже припущення про диполь-дипольний характер міжчастинкових взаємодій цілком правомірний. Теоретично в дипольному наближенні взаємодію між електронами, що є в сусідніх гранулах, розглянуто в роботі [10], де автори запропонували цікаве застосування металевим острівцевим плівкам, а саме, для створення високотемпературних надпровідних “сендвіч”-структур.

Окремої уваги варті наночастишки срібла розміром понад 50 нм, адже у таких частинках поряд із дипольною коливною модою під дією світла збуджується також і квадрупольна мода. Остання, згідно з симетрійними міркуваннями, може приводити до підвищення ефективності взаємодії світла із пласкою системою наночастинок. Дійсно, у нашій попередній роботі було показано, що спектр поглинання одного шару 100 нм наночастинок срібла, неперіодично вкладених на плоскій прозорій підкладці з міжчастинковими відстанями в межах 100–200 нм, різко відмінний від аналогічних спектрів ансамблю ізольованих наночастинок, наприклад, водних суспензій срібла [11]. Оптичні спектри останніх являють собою широку смугу з максимумом при 490–510 нм (дипольна смуга) та дещо вужчу квадрупольну при ~ 430 нм. Взаємодія між ЛППР сусідніх наночастинок, розташованих у пласкому шарі, приводить до кардинальної перебудови спектра, який перетворюється на вузький (FWHM = 30 – 40 нм) інтенсивний пік поглинання. Гострота та інтенсивність піка свідчить про резонансний харак-

тер взаємодії системи зв'язаних наночастинок срібла зі світлом, тобто про виникнення нової когерентної колективної плазмонної моди [11].

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Виготовляли зразки для досліджень у кілька стадій. Наночастинки (НЧ) срібла діаметром близько 100 нм у вигляді водної зависі синтезували методом відновлення насиченого розчину оксиду срібла воднем. Хімічна реакція відбувалася за умов підвищеної температури (70°C) та тиску (69 кПа). Час протікання реакції становив кілька годин, причому бажаний розмір наночастинок досягається просто припиненням реакції. Докладніше із процедурою синтезу можна ознайомитися в роботі [12]. Відзначимо лише, що необхідними умовами успішного синтезу наночастинок срібла є високий ступінь чистоти вихідних речовин. Відсутність будь-яких додаткових речовин (прекурсорів хімічних реакцій, поверхнево-активних речовин тощо) зумовлює своєрідну унікальність НЧ срібла, отриманих у такий спосіб. Злипанню наночастинок перешкоджає подвійний електричний шар, що оточує кожну окрему наночастинку. Формою наночастинок нагадують поліедри без явного видовження вздовж якогось одного напрямку. Оптичні спектри таких наночастинок близькі до спектрів, порохованих за теорією Мі для сферичних частинок, що дає підстави вважати синтезовані наночастинки срібла сферичними [13].

Підкладкою для подальшого утворення двовимірних (пласких) систем наночастинок були предметне скло для мікроскопії або ж кварцові пластини. Із предметних скелець вирізали пластинки 7–9 мм завширшки, щоб їх можна було розміщувати у стандартних спектрофотометричних кюветах. Пластинки очищували в суміші 30% розчину пероксиду водню та сірчаної кислоти, узятих у співвідношенні 1:3 (так звана "піранья"). Після ретельного промивання дистильованою водою пластинки висушували струменем азоту. Для надання поверхні пластинок здатності адсорбувати на собі наночастинки очищені та висушені пластинки витримували кілька годин у 0.01–1% спиртовому розчині полі(вініл піридину). Піридинільні групи здатні утворювати ковалентні зв'язки як з металами, так і з діелектриками, тому цей полімер можна з успіхом використовувати для адсорбції на підкладці наночастинок будь-якої природи [14]. Пластинки прополіскували етанолом, щоб змити молекули полі(вініл піридину), які не утворили хімічних зв'язків із підкладкою, та відпалювали за температури 100–110°C. Відтак пластинки з модифікованою полімером поверхнею витримували протягом доби в коллоїдному розчині наночастинок срібла, результатом чого було утворення на поверхні пластинки одинарного шару наночастинок, розташованих на відстані 100–200 нм одна від одної. Процес вкладання частинок має самовільний (self-assembling) характер, й утворену двовимірну систему наночастинок на повер-

хні підкладки можна вважати квазі-впорядкованою, тобто такою, що має лише близьку симетрію. Оскільки наночастинки вкривають усю поверхню пластинки, то для оптичних досліджень наночастинки з одного боку підкладки видаляли вологою серветкою. Саме на таких структурах спостерігалось виникнення когерентної плазмонної моди. Як показали окремі дослідження, висушування пластинок з адсорбованими на них наночастинками приводить до утворення агрегатів останніх на поверхні та зникнення когерентної моди. Тому зберігання зразків та оптичні вимірювання на них проводили у водному середовищі. Спирти також, хоч і меншою мірою, запобігають агрегації наночастинок.

Кінцевий етап виготовлення зразків полягав у нанесенні на адсорбовані наночастинки прозорого полімерного покриття товщиною 0.5–1.5 мкм, яке б запобігало агрегації наночастинок. Для цього використовували полі(диметилсилоксан) (poly(dimethylsiloxane) PDMS, Sylgard 184, Dow Corning Corp.) — в'язкоплинну речовину, яка після полімеризації набуває еластичних властивостей (силіконова гума). Скляні пластинки вкладали вкритим наночастинками боком догори в мілку посудину з ізопропиловим спиртом. Суміш еластомеру з полімеризатором у співвідношенні 10:1 наливали безпосередньо на поверхню пластини. Спирт витискався важчим за нього полімером, а його залишки видалялися. Посудину витримували протягом 0.5–1 години в низькому вакуумі для видалення з силікону бульбашок повітря та протягом 10–12 годин за кімнатних умов. Завершувався процес відпалом при 120°C протягом 30 хвилин. Після цього силікон легко відокремлювався від поверхні підкладки разом із убудованими в нього наночастинками. Таким чином, отримували прозорий еластичний композитний матеріал із двовимірним моношаром наночастинок срібла.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Структуру композитної плівки з наночастинками срібла зображено на рис. 1. Дослідження зразків, проведені методами атомно-силової мікроскопії, показали, що наночастинки виступають над поверхнею силіконової матриці приблизно на 20 нм [15], тобто НЧ срібла не є повністю ізольованими від навколишнього середовища. Вірогідно, що взаємне розташування наночастинок при перенесенні їх зі скляної підкладки в силіконову матрицю залишається незмінним. Про це також опосередковано свідчать оптико-спектральні дослідження. Як уже згадувалося, оптичний спектр поглинання двовимірної системи наночастинок срібла має вигляд вузького піка з оптичною густиною в максимумі близько 3, що відповідає послабленню пучка світла приблизно в 1000 разів. Докладне вивчення таких систем показало, що інтенсивність, ширина та спектральне положення піка є функцією розміру частинок, їхньої поверхневої щільності (міжчастинкової відстані) та діелектричної функції навколишнього се-

редовища [16, 17]. Висока чутливість систем наночастинок до діелектричної проникності навколишнього середовища робить їх перспективними в ролі сенсорів показника заломлення [18]. Порівняння спектрів НЧ срібла на скляних підкладках зі спектрами досліджуваного нанокompозита (надалі для спрощення називатимемо його нанокompозитною плівкою) дає всі підстави вважати, що просторове розташування наночастинок не змінюється впродовж усього процесу виготовлення зразків. Еластичні властивості PDMS як основи нанокompозита надають додаткові можливості контролю за оптичними властивостями систем взаємодіючих (зв'язаних) наночастинок. Завдяки механічній стійкості еластомеру зникає потреба тримати зразки у воді, а той факт, що НЧ злегка виступають над поверхнею силікону, не перешкоджає їх взаємодії з оточенням.

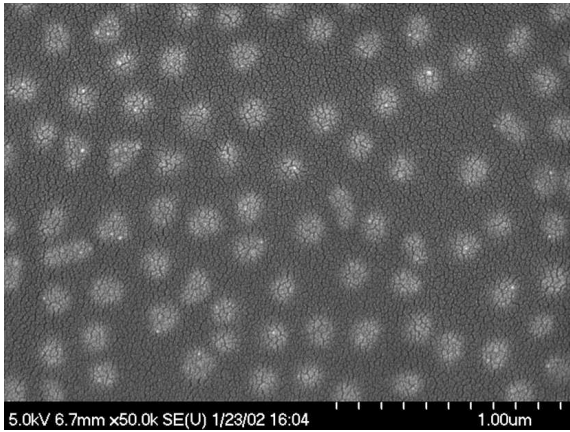


Рис. 1. Зображення нанокompозитної плівки, отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Сітчаста структура на поверхні — тонка плівка платини, напилена на композит, щоб запобігти заряджанню поверхні електронним пучком.

Як відомо, під дією електромагнітної хвилі, що падає на сферичну металеву частинку, в останній відбуваються резонансні коливання електронної густини. Залежно від діаметра частинки, точніше, від його співвідношення з довжиною хвилі падаючого світла, збуджуються коливні моди різних порядків [2]. Так, для частинок, діаметр яких набагато менший за довжину світлової хвилі, основною модою буде дипольна. Її проявом у спектрах екстинкції таких частинок є відповідна спектральна смуга, а самі спектри можна отримати в межах квазістатичного наближення. Зі збільшенням розміру наночастинок ця смуга зміщується в довгохвильовий бік, а від деякого його значення помітну роль починають відігравати ефекти запізнення. Тобто збудження вільних електронів у різних частинах об'єму наночастинок під дією зовнішнього електромагнітного поля відбуватиметься з деякою фазовою затримкою. Це приводить до виникнення коливних мод вищих порядків (квадрупольної, октупольної тощо), які проявляються у спектрах екстинкції у вигляді нових смуг, розташованих із короткохвильового боку від дипольної смуги. Урахування

ефектів запізнення вимагає електродинамічного підходу до розв'язання проблеми взаємодії металевих сферичних частинок із світлом, що вперше здійснив Г. Мі в 1908 році [19]. Цікаво, що в теорії Мі не використано поняття вільних електронів та коливань електронної густини, хоча резонансні частоти, отримані за цією теорією, збігаються з частотами ЛППР металевих наночастинок. Зазвичай квадрупольна мода стає помітною у спектрах екстинкції НЧ срібла діаметром 50 нм і більше [13].

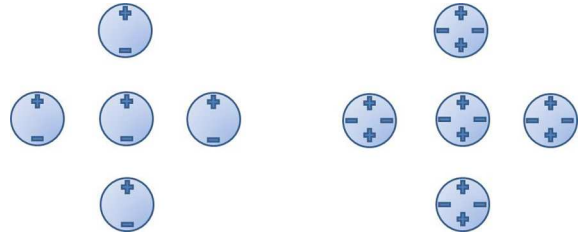


Рис. 2. Схематичне зображення дипольних та квадрупольних мод у сусідніх наночастинках, що утворюють двовимірну систему.

Квадрупольний характер міжчастинкових взаємодій у нанокompозитній плівці підтверджується й результатами нашої роботи. Розгляньмо найближче оточення наночастинок у двовимірному масиві (рис. 2). При нормальному падінні світла збудження ЛППР в усіх наночастинках відбувається синфазно. Кожна наночастинка не відрізняється від сусідніх, тому повинна однаково взаємодіяти з усіма навколишніми наночастинками. У випадку дипольних коливань електронної густини диполі, розташовані вздовж напрямку коливань, взаємодіють різнойменними полюсами, тоді як диполі, розташовані вздовж перпендикулярного напрямку, — однойменними. Наслідком цієї суперечності є симетрична заборона дипольних мод для двовимірного масиву взаємодіючих НЧ срібла, тоді як квадрупольні моди виявляються симетрично дозволеними. На відміну від ізольованих наночастинок, квадрупольні коливання системи зв'язаних НЧ відбуваються у площині масиву, тобто в нормальній до променя площині. Пригнічення дипольної моди у двовимірному шарі наночастинок срібла відзначено також у роботі [7].

На рис. 3 показані спектри екстинкції двовимірної системи 100 нм наночастинок срібла, вбудованих у силіконовий еластомер, що піддається одновісному розтягу. Слід чекати різних спектральних залежностей для світла, поляризованого вздовж та перпендикулярно до напрямку розтягу. Справді, у випадку паралельної поляризації падаючого світла спостерігається поступове зменшення та розширення когерентної поляризації з розтягом з'являється спектральна смуга при 580 нм. Такі широкі спектральні смуги в діапазоні понад 500 нм, що відповідає дипольним модам ЛППР, характерні для частково агрегованих наночастинок срібла або для наночастинок видовженої форми [12]. Очевидно, що одновісний розтяг еластомеру,

розглянутий у цій статті, насправді супроводжується його стиском у поперечному напрямку, причому коефіцієнт Пуассона PDMS становить приблизно 0.5 [20]. Тобто природстві міжчастинкових відстаней уздовж осі розтягу на певну величину відповідатиме зближення наночастинок у перпендикулярному напрямку на величину удвічі меншу. Цей факт, а також відмінності в поляризованих спектрах екстинкції розтягнутої нанокompatитної плівки дають змогу вивчити характер взаємодії між ЛППР, збудженими в сусідніх наночастинках срібла, залежно від міжчастинкової відстані.

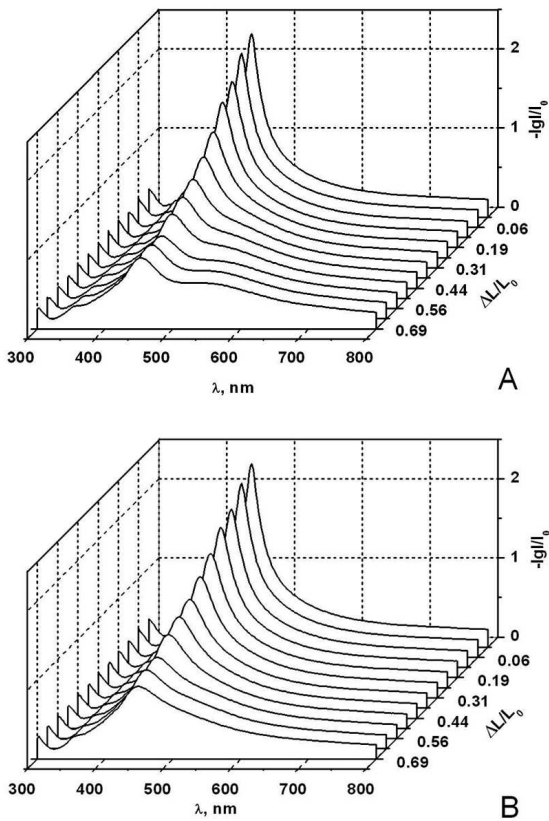


Рис. 3. Поляризовані спектри поглинання нанокompatитної плівки при одновісному розтягу. А, В — площина поляризації світла перпендикулярна та паралельна до вісі розтягу відповідно.

Розгляньмо результати розрахунків просторового розподілу електричного поля навколо ізоляованої наночастинок срібла діаметром 100 нм у близькій зоні (рис. 4). Розрахунки проводили у межах теорії Мі за допомогою вільно доступної програми Nanosphere Optics Lab Field Simulator [21]. Із рис. 4 бачимо, що електричне поле, яке виникає внаслідок збудження ЛППР у наночастинках, зосереджується здебільшого в напрямку коливань електричного вектора світлової хвилі. Очевидно, що й близькопольові міжчастинкові взаємодії також матимуть анізотропний характер. Нехай площина поляризації падаючого світла буде паралельною до вісі розтягу еластомеру. Тоді й електричне поле навколо частинок концентрувати-

меться в тому ж напрямку. Збільшення міжчастинкових відстаней приводить до зменшення перекриття зон близькодії сусідніх наночастинок, а отже і до послаблення когерентної плазмонної моди. У напрямку, перпендикулярному до вісі розтягу, напруженість електричного поля незначна, тому зближення наночастинок у цьому напрямку практично не впливатиме на інтенсивність когерентної моди. Якщо площина поляризації світла перпендикулярна до розтягу, то ступінь перекриття електричного поля сусідніх наночастинок збільшуватиметься, а їхні оптичні спектри нагадуватимуть спектри агрегатів, що зумовлює появу спектрів екстинкції еластомерних композитів із наночастинками срібла опосередковано свідчать про наявність деякої оптимальної відстані між наночастинками з точки зору ефективності когерентних взаємодій. Це підтверджується і прямими вимірюваннями спектрів двовимірних масивів наночастинок срібла з різними величинами міжчастинкових відстаней [16]. Слід відзначити цілковиту реверсивність оптичних властивостей нанокompatита при циклічному розтягу та відпусканні плівки.

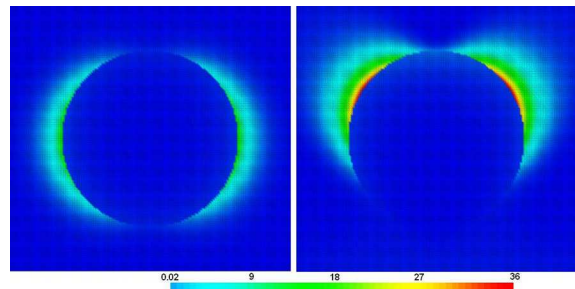


Рис. 4. Розподіл квадрата амплітуди електричного поля навколо ізоляованої наночастинок срібла діаметром 100 нм. Довжина хвилі падаючого світла — 450 нм. Зліва — напрямок поширення світлового променя, перпендикулярний до площини рисунка. Справа — світло поширюється паралельно до площини рисунка знизу вверх. Коливання електричного вектора світлової хвилі в обох випадках відбуваються паралельно до площини рисунка.

Зворотність спектральних змін спостерігається також при багатократному відшаруванні нанокompatитних плівок від материнської підкладки та притискання їх назад до підкладки. Це не лише ще раз свідчить про незмінність взаємного розташування наночастинок у силіконовій матриці за відсутності деформацій, але й дає змогу вивчати вплив підкладки на оптичні властивості зв'язаних наночастинок. Наприклад, нанокompatитну плівку можна притиснути до тонкого (10–20 нм) шару металу, напиленого на скляну пластину термічно-вакуумним методом. Для напилення використовували такі метали, як Au, Cu, Cr, Ti. Нанокompatитну плівку виготовляли за описаною вище процедурою. Спектральні дослідження показали, що когерентна плазмонна мода істотно пригнічується або майже зникає, коли наночастинок дотикаються до тонких плівок із указаних металів. Тонкий

шар срібла, навпаки, підсилює ЛППР у наночастинках, що спричиняє різке зростання інтенсивності резонансного піка та його звуження [22]. Таку поведінку когерентної плазмонної моди можна пояснити ефективною взаємодією ЛППР із поверхневими плазмонами, збудженими у плівці срібла. Хоча плівки золота та міді також здатні підтримувати поверхневі плаزمони у видимій ділянці спектра, сильне міжзонне поглинання на довжинах хвиль, менших за 450 нм, де спостерігається когерентна мода, зумовлює її загасання. Ще більшою мірою це стосується тонких плівок хрому та титану.

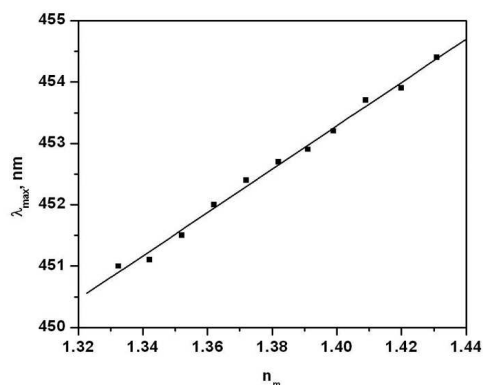


Рис. 5. Залежність довжини хвилі максимуму інтенсивності когерентної плазмонної моди нанокompatитної плівки в середовищах із різним показником заломлення.

На рис. 5 показані зміни спектрального положення максимуму поглинання для нанокompatитної плівки, розташованої у середовищах із різним показником заломлення. Показник заломлення середовища змі-

нювався шляхом змішування води та етиленгліколю. Чутливість плівки до зовнішнього оточення забезпечується тим, що НЧ срібла не повністю занурені в еластомер, а злегка виступають над поверхнею. Хоча це й зумовлює деякі втрати чутливості нанокompatитних плівок порівняно з наночастинками, укладеними на твердій поверхні, додаткові можливості еластичної матриці визначають перспективи практичного використання нанокompatитних плівок в оптоелектроніці та сенсорній техніці.

IV. ВИСНОВКИ

Формування двовимірного масиву наночастинок срібла в еластичній матриці легко здійснити самовпорядкованим налипанням частинок із водної зависі на тверду підкладку з відповідно модифікованою поверхнею. Отримані нанокompatитні плівки мають надзвичайно цікаві оптичні властивості. Зокрема, зміною розтягу плівки можна модулювати її оптичне пропускання. Це зумовлено сильною залежністю когерентної плазмонної моди, що виникає внаслідок близькопольових міжчастинкових взаємодій, від відстані між сусідніми наночастинками в масиві. Помітний спектральний зсув піка поглинання залежно від показника заломлення навколишнього середовища дає змогу використовувати нанокompatитну плівку як сенсор показника заломлення. Водночас вивчення взаємодій між ЛППР, збудженими в металевих наночастинках із поверхневими плазмонами, що поширюються вздовж поверхні розділу метал-діелектрик, мають фундаментальне значення для таких дисциплін, як плазмоніка та фотоніка, що привертають активну увагу дослідників в останнє десятиліття.

-
- [1] J. Lee, S. Mahendra, P. J. J. Alvarez, ACS Nano 4, 3580 (2010).
 - [2] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1995).
 - [3] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, J. Clust. Sci. 10, 295 (1999).
 - [4] K. L. Kelly, E. Coronado, Lin Lin Zhao, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. B 107, 668 (2003).
 - [5] M. Salerno *et al.*, Opt. Commun. 248, 543 (2005).
 - [6] R. de Waele, A. F. Koenderink, A. Polman, Nano Lett. 7, 2004 (2007).
 - [7] B. N. Khlebtsov *et al.*, Phys. Rev. B 77, 035440 (2008).
 - [8] S. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn 15, 1577 (1960).
 - [9] V. V. Truong, G. D. Scott, J. Opt. Soc. Am. 67, 502 (1977).
 - [10] Э. А. Пашицкий, П. М. Томчук, Письма Журн. эксп. теор. физ. 9, 367, (1969).
 - [11] S. Malynych, G. Chumanov, J. Am. Chem. Soc. 125, 2896 (2003).
 - [12] С. З. Малинич, Журн. фіз. досл. 13, 1801 (2009).
 - [13] D. D. Evanoff, Jr., G. Chumanov, J. Phys. Chem. B 108, 13957 (2004).
 - [14] S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, J. Phys. Chem. B 106, 1280 (2002).
 - [15] S. Malynych, H. Robuck, G. Chumanov, Nano Lett. 1, 647 (2001).
 - [16] M. K. Kinnan, G. Chumanov, J. Phys. Chem. C 114, 7496 (2010).
 - [17] T.R. Jensen *et al.*, J. Phys. Chem. B 103, 9846 (1999).
 - [18] S. Malynych, G. Chumanov, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 8, S144 (2006).
 - [19] G. Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908).
 - [20] *Polymer Data Handbook. 2nd*, edited by J. E. Mark (Oxford Univ. Press, New York, 2009).
 - [21] B. Tejerina, T. Takeshita, L. Ausman, G.C. Schatz, DOI: 10254/nanohub-r3056.4 (2010).
 - [22] S. Malynych, G. Chumanov, J. Microscop. 229, 567, (2008).

С. З. МАЛИНИЧ

**ELASTOMER COMPOSITE CONTAINING SILVER NANOPARTICLES
AND ITS OPTICAL PROPERTIES**

S. Z. Malynych

*V. E. Lashkarev Institute for of Semiconductor Physics NAS Ukraine, 41, Nauki Ave., Kyiv, UA-03028, Ukraine
e-mail: s.malynych@gmail.com*

In the present paper a detailed procedure of the manufacture of a composite comprising elastic matrix and 100 nm silver nanoparticles has been presented. Features of the procedure provide the formation of a flat nanoparticle array with the average spacing of about 100–200 nm. A new coherent plasmon mode arises due to interparticle interactions, which manifests itself as a narrow intense absorption peak at 450 nm. The distances between the neighbouring nanoparticles change while the nanocomposite is being subjected to the uniaxial stretch resulting in drastic decrease of the peak intensity. A high sensitivity of the nanocomposite to the refractive index of the surrounding medium has been discovered for the providing creation of proper sensors.