

ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС В НАНОЧАСТИЦАХ ЦИНКА

© 2019 г. В. В. Томаев^{1, 4, *}, В. А. Полищук^{2, 3}, Т. А. Вартамян², Е. А. Васильев¹¹Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2²Санкт-Петербургский университет информационных технологий, механики и оптики,
Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49³Санкт-Петербургский университет морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова,
Россия, 198035, Санкт-Петербург, ул. Двинская, 5/7⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Получены спектры экстинкции наночастиц Zn, которые формировались методом магнетронного напыления на подложках из плавленого кварца, кварцевого стекла КУ-2 и сапфира. Положение плазмонных резонансов сравнивается с литературными данными. Предложена модель образования плазмонных резонансов наночастиц Zn.

Ключевые слова: островковые пленки, морфология поверхности, наночастицы, плазмонный резонанс, Zn

DOI: 10.1134/S0132665119030156

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью оптических свойств металлических наночастиц (НЧ), является существование локализованного поверхностного плазмонного резонанса [1–5]. Плазмонные резонансы металлических частиц составляют основу развивающегося направления в технологии наносистем, получившего название “наноплазмоника” [6–8]. Наноплазмоника находит применение в медицине и биологии, создании сенсоров [9–15].

При падении света на гладкую поверхность металла возбуждение плазмонов не происходит. В то же время, если на изолированную металлическую частицу, поперечный размер которой много меньше длины волны, падает электромагнитная волна с частотой, близкой к частоте локализованного поверхностного плазмона $\omega_p = \omega_{pl}/\sqrt{3}$, где ω_{pl} – плазменная частота металла, то происходит резонансное возбуждение коллективного движения электронов. В результате, поглощение и рассеяние света наночастицей в данной полосе частот резко возрастает.

В большинстве работ плазмонные резонансы наблюдались в НЧ золота, серебра и меди. Плазмонные резонансы золотых, серебряных и медных наночастиц, лежащие в видимой области спектра, подробно изучены в большом числе экспериментальных и теоретических исследований [16]. Настоящая работа посвящена плазмонному резонансу в наночастицах цинка, лежащему в ближней УФ области спектра.

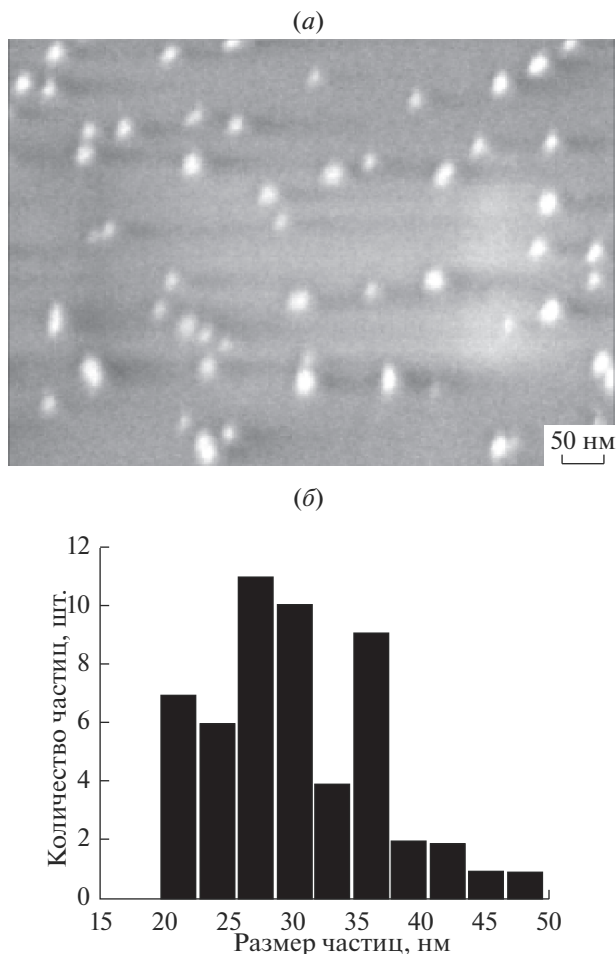


Рис. 1. Морфология наночастиц Zn на подложке КУ-2 ($h_{эф} \sim 10$ нм) (а), распределение частиц по размерам (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Zn формировались методом магнетронного напыления на установке Q150TS/E/ES. Особенностью установки является возможность управления током распыления мишени и скоростью напыления.

Наночастицы Zn формировались на подложках из плавленого кварца, кварцевого стекла КУ-2 и сапфира. Диаметр подложек равен 20 мм. Подложки подбирали по минимальному коэффициенту экстинкции (0.035–0.08) в области 190–350 нм с целью исключения влияния материала подложки на формирование плазмонного резонанса. Мишень из чистого Zn (99.99%) имела диаметр 57 мм. Расстояние между мишенью и подложками, которые были закреплены на вращающемся с постоянной скоростью держателе, составляло 5 см.

Эффективную толщину $h_{эф}$ осажденного материала Zn контролировали встроенным измерителем, который фиксировал толщину пропорциональную весу осажденного металла.

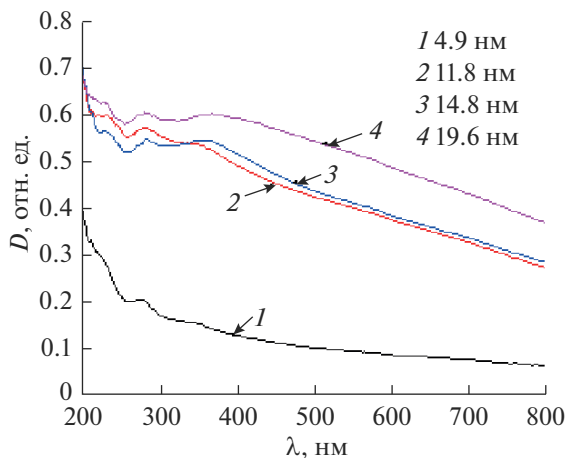


Рис. 2. Спектры экстинкции $D(\lambda)$ наночастиц цинка при эффективных значениях толщины: 4.9 (1), 11.8 (2), 14.8 (3) и 19.6 нм (4).

На рис. 1, а представлена морфология наночастиц Zn на стекле КУ-2, а на гистограмме (рис. 1, б) показано распределение по размеру (распределение построено по данным 100 образцов). Хорошо видны наночастицы Zn округлой формы размером 20–40 нм. Средний размер зерен составляет 28 ± 5 нм. Увеличение массы осаждаемого цинка приводит к возрастанию числа наночастиц на единицу площади. Размеры НЧ увеличиваются.

Оптические характеристики пленок наночастиц цинка в диапазоне 200–800 нм исследовали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

На рис. 2 приведены спектры экстинкции $D(\lambda)$ наночастиц цинка различной эффективной толщины на подложке из кварцевого стекла КУ-2.

Для всех четырех образцов с наночастицами наблюдаются три характерных резонанса, имеющие максимумы вблизи значений ~ 240 нм (1-й максимум), $\sim (285\text{--}290)$ нм (2-й максимум), и $\sim (360\text{--}365)$ нм (3-й максимум). Элементный анализ приповерхностной области всех исследуемых пленок на основе Zn осуществляли методом рентгеновского микроанализа с использованием кремний-дрейфового энергодисперсионного детектора рентгеновского излучения INCAx-actOxfordInstruments.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Положение плазмонного резонанса, локализованного в металлических наночастицах, определяется как оптическими свойствами металла, так и формой, и размерами наночастиц. Важную роль играет диэлектрическое окружение наночастицы [16]. Если размеры наночастицы много меньше длины волны излучения, то положение плазмонного резонанса определяется, в основном, формой частицы. В простейшем случае наносферы в вакууме плазмонный резонанс наблюдается на той длине волны, на которой вещественная часть (ϵ') диэлектрической проницаемости металла (ϵ), $\epsilon' = -2$. Если металлическая наносфера погружена в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_h , то плазмонный резонанс наступает на длине волны, где

$$\epsilon' = -2\epsilon_h. \quad (1)$$

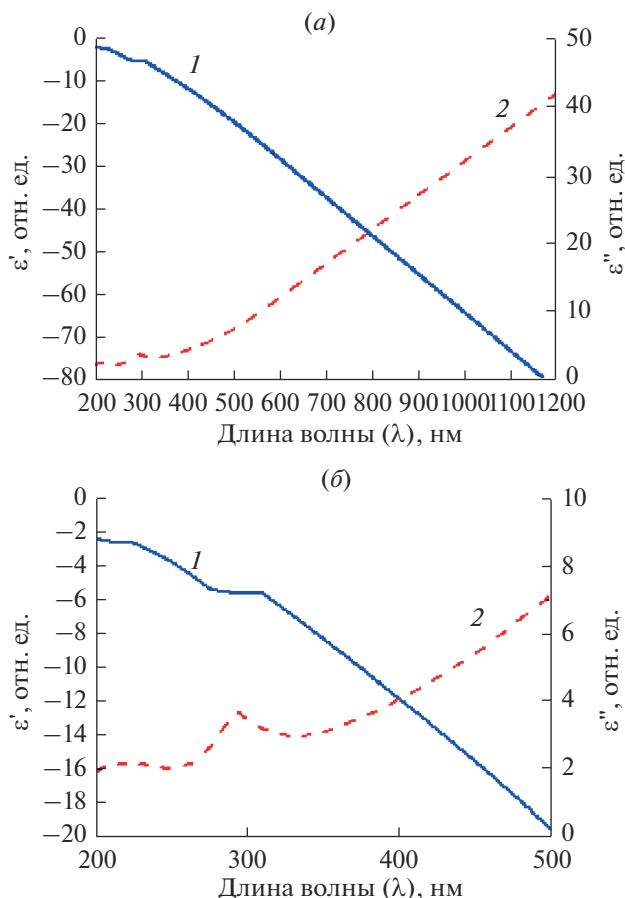


Рис. 3. Спектры вещественной ϵ' (1) и мнимой ϵ'' (2) частей диэлектрической проницаемости цинка в широкой спектральной области (а), спектры вещественной ϵ' (1) и мнимой ϵ'' (2) частей диэлектрической проницаемости цинка в области возможного существования плазмонных резонансов 200–400 нм (б).

Если форма частицы отклоняется от сферической, то плазмонный резонанс смещается и расщепляется на несколько компонент. В частности, плазмонный резонанс в сжатой сфероидальной частице наступает на той длине волны, на которой

$$\epsilon' = \left(1 - \frac{1}{L}\right)\epsilon_h. \quad (2)$$

Здесь L – геометрический фактор, который определяется соотношением полуосей сфероида. Для сферы геометрический фактор равен $1/3$, и в данном случае выражение (2) сводится к (1). Для плазмонных колебаний вдоль длинной полуоси сфероида геометрический фактор меньше $1/3$, а плазмонный резонанс наступает при еще больших отрицательных значениях вещественной части диэлектрической проницаемости металла по абсолютной величине.

Зависимости численных значений оптических постоянных цинка: показателя преломления $n(\lambda)$ и показателя поглощения $k(\lambda)$ от длины волны λ были взяты из [17] и

использованы для расчета спектральных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости ϵ .

На рис. 3 представлены спектры вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости цинка. Как видно из рис. 3, плазмонный резонанс в наночастицах цинка может возбуждаться в области 200–400 нм (рис. 3, б).

В литературе имеются работы, в которых сообщается о плазмонных резонансах в НЧ цинка [18–24], полученных разными способами.

Плазмонный резонанс большинства из них исследован в растворах жидкостей или внутри матрицы из SiO_2 .

Как правило, для прогнозирования спектра оптического поглощения для металлических частиц встроенных в диэлектрическую матрицу используется модель, основанную на теории Максвелла–Гарнета, для расчета эффективной диэлектрической функции. Эта простая модель хорошо учитывает геометрию частиц для диаметров 6–50 нм.

Из литературных данных в специальную группу необходимо выделить наночастицы металлов с оболочкой из диэлектрика. Для таких частиц положение полос в спектрах каждого из металлов будет определяться соотношением диаметра наночастицы и толщины диэлектрической оболочки, а также показателем преломления. Расчеты и эксперименты показывают, что при прочих равных условиях с возрастанием толщины оболочки сферы максимум в спектре будет сдвигаться в сторону больших длин волн [25]. Аналогичный эффект смещения максимума наблюдается при получении спектров наночастиц в прозрачных средах с диэлектрической проницаемостью отличной от единицы, а именно, с возрастанием диэлектрической проницаемости наблюдается смещение максимума в сторону больших длин волн.

По-видимому, возникновение 3-го резонанса можно объяснить появлением наночастиц ZnO . Резонанс, наблюдаемый на $\lambda \sim 365$ нм, совпадает с результатами работы [19], в которой появление резонанса на $\lambda \sim 370$ нм было связано с образованием в коллоидном растворе наночастиц ZnO . Проведен элементный микроанализ поверхности мишени, который показал значительное содержание кислорода ($\text{O}_2 - 32.61$ об. %, $\text{Zn} - 56.22$ об. %). Мы полагаем, что откачка камеры напыления до 10^{-5} торр не в полной мере удаляет воздух и на поверхности мишени существует пленка ZnO , которая в процессе напыления, наряду с металлическим цинком, переносится на подложку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены наночастицы со средним размером 28 ± 5 нм. Анализ оптических характеристик образцов с наночастицами цинка в диапазоне длин волн 200–800 нм показал наличие трех характерных резонансов, имеющих максимумы вблизи значений ~ 240 нм (1-й максимум), $\sim (285-290)$ нм (2-й максимум) и $\sim (360-365)$ нм (3-й максимум). Первые два максимума коррелируют с известными в литературе плазмонными резонансами НЧ Zn , расположенных в матрице из SiO_2 и коллоидных растворах. Наиболее длинноволновый (3-й) максимум близок к полосе поглощения наночастиц ZnO .

Финансирование работы. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00167. Работа ТАВ выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08) и госзадания 3.4903.2017/6.7.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mock J.J., Smith D.R., Schultz S.* Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 4. P. 485–491.

2. Raza S., Yan W., Stenge N., Wubs M., Mortensen N.A. Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles: substrate effects // *Optics Express*. 2013. V. 21. № 22. P. 27344–27355. doi 10.1364/OE.21.027344
3. Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 3806–3819.
4. Englebienne P., Van Hoonacker A., Verhas M. Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences // *Spectroscopy*. 2003. V. 17. P. 255–273.
5. Amendola V., Bakr O.M., Stellacci F. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly // *Plasmonics*. 2010. V. 5. P. 85–97.
6. Malureanu R., Lavrinenko A. Ultra-thin films for plasmonics: a technology overview // *Nanotechnology Reviews*. 2015. V. 4. Is. 3. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2015-0021>.
7. Gutiérrez Y., de la Osa R.A., Ortiz D., Saiz J.M., González F., Moreno F. Plasmonics in the ultraviolet with aluminum, gallium, magnesium and rhodium // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. 64. doi 10.3390/app8010064
8. Liu J., He H., Xiao D., Yin S., Ji W., Jiang S., Luo D., Wang B., Liu Y. Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications // *Materials*. 2018. V. 11. P. 1833. doi 10.3390/ma11101833
9. Homola J., Yee S.S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review // *Sensors and Actuators. B*. 1999. V. 54. P. 3–15.
10. Hutter E., Fendler J.H. Exploitation of localized surface plasmon resonance // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 19. P. 1685–1706.
11. Patching S.G. Surface plasmon resonance spectroscopy for characterisation of membrane protein–ligand interactions and its potential for drug discovery // *Biochimica et Biophysica Acta*. 2014. V. 1838. P. 43–55.
12. Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle / metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices // *Nature Photonics*. V. 8. P. 95–103. www.nature.com/naturephotonics.
13. Rhodes C., Franzen S., Maria J.-P., Losego M., Leonard D.N., Laughlin B., Duscher G., Weibel S. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides // *J. Applied Physics*. 2006. V. 100. 054905. <https://doi.org/10.1063/1.2222070>.
14. Nguyen H.H., Park J., Kang S., Kim M. Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications // *Sensors*. 2015. V. 15. P. 10481–10510. doi 10.3390/s150510481.
15. Unser S., Bruzas I., He J., Sagle L. Localized surface plasmon resonance biosensing: current challenges and approaches // *Sensors*. 2015. V. 15. P. 15684–15716. doi 10.3390/s150715684.
16. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 480 с.
17. www.refractiveindex.info
18. Левлев В.М., Шведов Е.В. Кинетика формирования дискретных наноструктур в процессе вакуумной конденсации из однокомпонентного пара // *ФТТ*. 2006. Т. 48. Вып. 1. С. 133–138.
19. Amekura H., Shinotsuka H., Yoshikawa H. Are the triple surface plasmon resonances in Zn nanoparticles true? // *Nanotechnology*. 2017. V. 28[49]. 495712–1. doi 10.1088/1361-6528/aa950d
20. Rajamanickam U., Mysamy P., Viswanathan S., Muthusamy P. Biosynthesis of zinc nanoparticles using actinomycetes for antibacterial food packaging // *International Conference on Nutrition and Food Sciences, IPCBEE*. 2012. V. 39. P. 195–199.
21. Гололобова О.А. Особенности синтеза нанокomпозитов цинка, меди, циркония излучением мощного лазера на парах меди в водных растворах ПАВ // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2015. Т. 17. № 2. С. 69–74.
22. Singh S.C., Gopal R. Zinc nanoparticles in solution by laser ablation technique // *Bul. Mater. Sci.* 2007. V. 30. № 3. P. 291–293.
23. Hajiesmaeilbaigi F., Fazeli Jadidi M., Motamedi A. Synthesis and characterization of Au–Zn nanoalloy by laser irradiation in liquid media // *Acta Physica Polonica*. 2012. V. 121. P. 59–61.
24. Singaravelan R., Alwar S.B.S. Effect of reaction parameters in synthesis, characterization of electrodeposited zinc nanohexagons // *Nanostruct. Chem.* 2014. V. 4. P. 109–117. doi 10.1007/s40097-014-0121-2
25. Sindhura K.S., Prasad T.N.V.K.V., Panneer Selvam P., Hussain O.M. Biogenic synthesis of zinc nanoparticles from *Thevetia peruviana* and influence on soil exo-enzyme activity and growth of peanut plants // *International J. Applied and Pure Science and Agriculture (IJAPSA)*. 2015. V. 01. Is. 2.