

МІКРОСИСТЕМНІ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ  
(MST, LIGA-ТЕХНОЛОГІЯ, АКТЮАТОРИ ТА ІН)

MICROSYSTEM AND NANOTECHNOLOGIES  
(MST, LIGA-TECHNOLOGIES, ACTUATORS)

---

---

PACS: 78.40.KC, 78.67.BF  
УДК: 535.34, 535.016

**ВЫСОКИЙ СЕНСОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР**

*А. Д. Замковец, С. М. Качан, А. Н. Понявина*

Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68, 220072 г. Минск,  
Беларусь, тел. +375 17-284-04-50, факс +375 17-284-04-50  
e-mail: a.zamkovetz@dragon.bas-net.by

**ВЫСОКИЙ СЕНСОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР**

*А. Д. Замковец, С. М. Качан, А. Н. Понявина*

**Аннотация.** Экспериментально и теоретически исследовано влияние латеральных электродинамических взаимодействий между серебряными наночастицами в плотноупакованных монослоях на чувствительность частоты резонанса поверхностного плазмонного поглощения к изменению показателя преломления диэлектрического окружения. Установлено значительное концентрационное увеличение сенсорной способности плотноупакованных монослоев в сравнении с отдельными наночастицами.

**Ключевые слова:** серебряные наночастицы, поверхностный плазмон, плотноупакованные монослои, оптический сенсор

**ВЫСОКИЙ СЕНСОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ САМОВПОРЯДКОВАНИХ  
МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР**

*А. Д. Замковец, С. М. Качан, А. Н. Понявина*

**Анотація.** Експериментально і теоретично досліджено вплив латеральних електродинамічних взаємодій між срібними наночастинками в щільноупакованих монослоях на чутливість частоти резонансу поверхневого плазмонного поглинання до зміни показника заломлення діелектричного оточення. Встановлено значне концентраційне збільшення сенсорної здатності щільноупакованих моношарів у порівнянні з окремими наночастинками.

**Ключові слова:** срібні наночастинки, поверхневий плазмон, щільноупаковані моношари, оптичний сенсор

## HIGH SENSING POTENTIAL OF SELF-ASSEMBLED METAL NANOSTRUCTURES

*A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, A. N. Ponyavina*

**Abstract.** We have experimentally and theoretically studied the sensitivity of surface plasmon frequency to the change in dielectric environment refractive index under conditions of lateral electrodynamic coupling between silver nanoparticles. The considerable increase in sensing ability of close-packed nanoparticle monolayers has been established as compared with uncoupled nanoparticles.

**Keywords:** silver nanoparticles, surface plasmon, close-packed monolayers, optical sensor

### Введение

Современный прогресс в области оптического детектирования определяется как совершенствованием систем и методов обработки сенсорного сигнала, так и поиском новых высокочувствительных сенсорных материалов для создания эффективных распознающих элементов нового типа. В последние годы с этой целью интенсивно изучаются системы металлических наночастиц, обладающих уникальными оптическими свойствами в видимой и ближней ИК областях спектра, что обусловлено возбуждением в наночастицах поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) [1]. Плазмонные наносистемы все более активно используются в биодиагностике и в биосенсорике [2]. В таких устройствах как биочипы и биосенсоры металлические наночастицы участвуют в преобразовании результатов специфического биологического взаимодействия в оптический сигнал, регистрируемый приемником, т.е. выступают в качестве функционального сенсорного материала. Для регистрации локальных изменений показателя преломления окружающей среды  $n$  чаще всего используется чувствительность длины волны  $\lambda_{\max}$  максимума полосы ППРП отдельных металлических наночастиц. Величина спектрального сдвига  $\Delta\lambda_{\max}$  и, соответственно, достигаемые при таком подходе значения фактора чувствительности  $S = \Delta\lambda_{\max} / \Delta n$  зависят от материала наночастиц, их формы и внутренней структуры. Например, согласно теоретическим оценкам, проведенным для изолированных наночастиц с эквивалентным диаметром 15–60 нм [3], фактор чувствительности возрастает в ряду материалов медь-золото-серебро, а также увеличивается при переходе от сфер к цилиндрам, и далее — к бисферам и сфероидам. Однако, нерешенные на сегодняшний день технологические проблемы синтеза ансамблей идентичных по форме,

размеру и внутренней структуре наночастиц диктуют необходимость поиска других путей повышения сенсорной способности металл-диэлектрических наноструктур.

Новые возможности управления фактором чувствительности плазмонных систем открываются при переходе к самоорганизующимся плотноупакованным наноструктурам. Самоорганизация наночастиц происходит, к примеру, в процессе магнетронного, электронно-лучевого или термического испарения и последующей конденсации металла на подложке [4]. Простейшими представителями самоорганизующихся наноструктур могут служить островковые металлические пленки, состоящие из частиц (островков) нанометрового размера. Однако, несмотря на относительную доступность и разнообразие методов изготовления самоорганизующихся металл-диэлектрических наноструктур, систематическое изучение их сенсорной способности до настоящего момента отсутствовало. В настоящей работе проведены экспериментальные и теоретические исследования самоорганизующихся монослоев наночастиц серебра с целью выяснения влияния диэлектрического окружения на характеристики ППРП.

### Методика эксперимента

Нами изучались самоорганизованные планарные монослои наночастиц серебра, сформированные путем термического испарения в вакууме либо непосредственно на подложке, либо, с использованием техники чередования напыляемого материала, в нанесенной на подложку тонкослойной матрице [5,6]. В качестве материалов матрицы использовались  $Na_3AlF_6$ ,  $KCl$ ,  $SiO_2$  и  $ZnS$ . Испарение производилось в вакуумной установке ВУ-1А при давлении остаточных газов  $(2 \div 5) \cdot 10^{-5}$  Торр. Температура ис-

пользуемых стеклянных и кварцевых подложек была комнатной. Контроль толщин осаждаемых слоев производился кварцевым датчиком. Характеризация микроструктуры образцов проводилась с помощью просвечивающего электронного микроскопа “Hitachi 800”. Оптические спектры записывались на спектрофотометре “Cary 500”.

### Методика расчета

Для описания взаимодействия оптического излучения с плотноупакованными самоорганизующимися системами наночастиц серебра мы выполнили теоретическое моделирование процессов многократного рассеяния и поглощения электромагнитного излучения в плотноупакованных монослоях монодисперсных наносфер. Теоретический анализ производился с применением квазикристаллического приближения (ККП) статистической теории многократного рассеяния волн [5,7]. Для характеристики процессов однократного рассеяния использовалась теория Ми, для расчета радиальной функции распределения — приближение Перкуса-Йевики. Размерная зависимость оптических постоянных металлических наночастиц учитывалась в рамках модели ограничения длины свободного пробега электронов [8]. Использованный подход позволил учесть электродинамическое взаимодействие между наночастицами как в дальней, так и в ближней зонах.

### Обсуждение результатов

Процесс самоорганизации металлических наночастиц на подложке при термическом испарении включает в себя несколько стадий. Имеется начальная стадия формирования островков, когда их число при последовательном добавлении металла увеличивается в связи с возрастанием числа центров нуклеации. За ней следует вторая, в течение которой количество островков сохраняется постоянным, но идет увеличение их размеров. На третьей стадии происходит преимущественно объединение существующих островков с образованием частиц сложной формы, характеризующихся высоким значением соотношения площадь поверхности/объем.

Когда атомы металла в направленном пото-

ке достигают поверхности подложки, они участвуют в процессах адсорбции и диффузии по поверхности, формируя зародыши островков. Особенности роста и миграции этих островков во многом зависят от температуры подложки. Мы производили осаждение монослоев серебра при одинаковых режимах на неподогретые подложки, когда миграция атомов вдоль поверхности подложки или слоя матрицы мала. Это позволяет предположить, что отличия в распределении поверхностного потенциала при осаждении на разные материалы не приводят к значительным отличиям в топологии монослоев.

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры оптической плотности монослоев наночастиц серебра, сформированных на подложках и отличающихся поверхностной плотностью осажденного металла. Можно видеть, что увеличение поверхностной плотности серебра от  $0.83 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> до  $7.66 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> приводит к усилению интенсивности ППРП и к длинноволновому сдвигу максимума полосы более, чем на 180 нм. Отмеченный сдвиг рабочей длины волны  $\lambda_{\max}$  в красную область имеет большое значение, так как расширяет доступный для анализа спектральный диапазон. В частности, при диагностике биологических объектов это позволяет проводить работы в спектральном интервале их оптической прозрачности. В целом, возможность регулирования спектрального положения максимума ППРП за счет количества металла в гранулированной пленке позволяет производить настройку на выбранный для анализа узкий спектральный интервал, что необходимо, например, при анализе сред с дисперсией показателя преломления.

Расчеты в ККП зависимости  $\lambda_{\max}$  от поверхностной плотности серебра для монослоев наносфер, представленные совместно с экспериментальными данными на рис. 2, также демонстрируют экспериментально наблюдаемую тенденцию длинноволнового сдвига. Численный эксперимент проводился при сохранении постоянным размера наночастиц ( $d=5$  нм) и изменении в широких пределах их поверхностной концентрации до значения, практически соответствующего максимально возможной плотности упаковки в монослое. Использованный при моделировании размер наносфер соответствует определенному из микрофотографий среднему размеру островков для случая

поверхностной плотности серебра, составляющей  $1.89 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ .

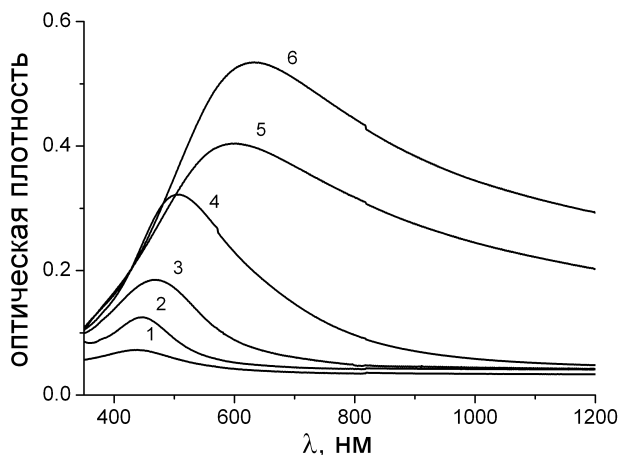


Рис. 1. Экспериментальные спектры оптической плотности монослоев наночастиц серебра с различной поверхностной плотностью металла на подложках из стекла (2-4) и кварца (1,5,6): 1,2,3,4,5,6 —  $(0.83; 1.36; 1.89; 4.1; 5.5; 7.66) \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ , соответственно

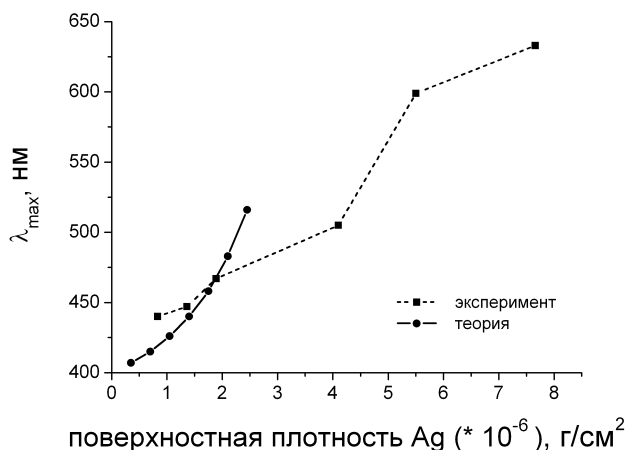


Рис. 2. Спектральное положение максимума полосы ППРП  $\lambda_{\text{max}}$  монослоев наночастиц серебра как функция поверхностной плотности металла: экспериментальные измерения (данные для образцов приведены на рисунке 1) и расчет в ККП для помещенных в кварцевую матрицу монослоев наночастиц с диаметром  $d=5 \text{ нм}$

Некоторые отличия экспериментальных и теоретических данных объясняются, по-видимому, неучтенной в расчетах трансформацией размера и формы островков в процессе самоорганизации при увеличении массы осажденного металла.

Причиной наблюдаемого длинноволнового смещения максимума полосы ППРП при увеличении массы серебра является, в первую очередь, усиление коллективных электродина-

мических взаимодействий между близко расположенными наночастицами. Уже на первой стадии самоорганизации монослоев увеличение поверхностной концентрации островков приводит к формированию *плотнупакованных* ансамблей наночастиц. Появляется ближняя упорядоченность в расположении наночастиц, сопровождаемая повышением локальной неоднородности ближнего поля и формированием нового дифракционного масштаба в монослое. Этот дифракционный масштаб соразмерен с длиной пространственной коррелированности частично-упорядоченных наночастиц и обусловлен многократным переоблучением частично-когерентными электромагнитными волнами [7]. Совокупность наночастиц, эффективно взаимодействующих в области корреляции, проявляет себя подобно частице более крупного размера, для которой характерна более низкая частота ППРП [1].

При дальнейшем увеличении осаждаемой массы металла происходит укрупнение островков, которое само по себе может являться причиной размерного длинноволнового смещения  $\lambda_{\text{max}}$  [1]. Таким образом, при облучении световой волной электродинамические взаимодействия в плотноупакованных монослоях приводят к существенной зависимости длины волны ППРП от геометрических параметров наноструктуры и, в частности, от поверхностной концентрации наночастиц. Важно установить, насколько сильно данные эффекты могут влиять на сенсорную способность самоорганизующихся монослоев.

Для исследования чувствительности длины волны ППРП самоорганизующихся монослоев металлических наночастиц к изменению показателя преломления окружающей среды мы изготовили ряд образцов, каждый из которых содержал плотноупакованный монослой наночастиц серебра, помещенный в обкладки из материала матрицы. Причем сформированные в толще матрицы монослои были идентичны по условиям получения и массе осажденного металла, а использованные матрицы характеризовались существенно отличающимися показателями преломления:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $n = 1.35$ ),  $\text{KCl}$  ( $n = 1.5$ ),  $\text{SiO}$  ( $n = 1.9$ ) и  $\text{ZnS}$  ( $n = 2.3$ ). На основании микрофотографий был определен средний размер наночастиц в монослоях ( $d=5 \text{ нм}$ ) и доля занятой ими площади слоя (параметр перекрытия  $z=0.45$ ). Толщина каждой из

матричных обкладок составляла во всех случаях около 40 нм.

На рис. 3 приведены спектры оптической плотности изготовленных образцов. Как видно, с увеличением показателя преломления материала матрицы максимум полосы ППРП  $\lambda_{max}$  сдвигается в длинноволновую область и реализуется для  $Na_3AlF_6$ ,  $KCl$  и  $SiO_2$ , на длинах волн, равных 425, 450 и 520 нм, соответственно.

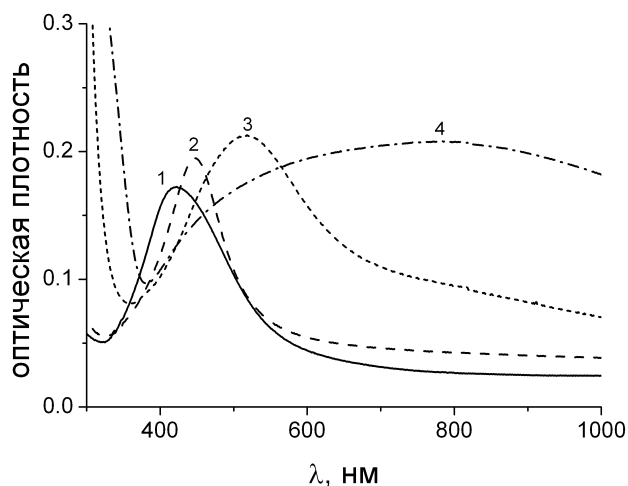


Рис. 3. Экспериментальные спектры оптической плотности монослоев наночастиц серебра ( $d=5$  нм,  $z=0.45$ ) в различных матрицах на подложках из кварца (1,2) и стекла (3,4): 1 —  $Na_3AlF_6$ , 2 —  $KCl$ , 3 —  $SiO_2$ , 4 —  $ZnS$

В матрице  $ZnS$  длинноволновый сдвиг ППРП проявляется особенно ярко ( $\lambda_{max} \sim 780$  нм) и сопровождается значительным уширением. Следует отметить, однако, что при таких высоких значениях показателя преломления в видимой области спектра уже становятся весьма существенными эффекты многолучевой интерференции в тонких обрамляющих монослой пленках. Кроме того, определенное влияние на характеристики ППРП могут оказывать малоизученные эффекты переноса заряда между металлическими наночастицами и полупроводниковой матрицей.

На рис. 4 представлены результаты расчетов зависимости длины волны максимума ППРП  $\lambda_{max}$  от показателя преломления матрицы, полученные в ККП для монослоев наносфер серебра и в рамках теории Ми для изолированных серебряных сфер того же размера. Здесь же приведены значения  $\lambda_{max}$ , соответствующие экспериментальным спектрам монослоев в матрицах  $Na_3AlF_6$ ,  $KCl$  и  $SiO_2$ . Сравнение экспериментальных и теоретических данных для

монослоев позволяет сделать вывод о хорошем не только качественном, но и количественном согласии результатов. В то же время наблюдаемый на эксперименте и в теоретических расчетах длинноволновый сдвиг ППРП плотноупакованного монослоя при увеличении  $n$  существенно превышает соответствующую величину, рассчитанную для системы невзаимодействующих наночастиц.

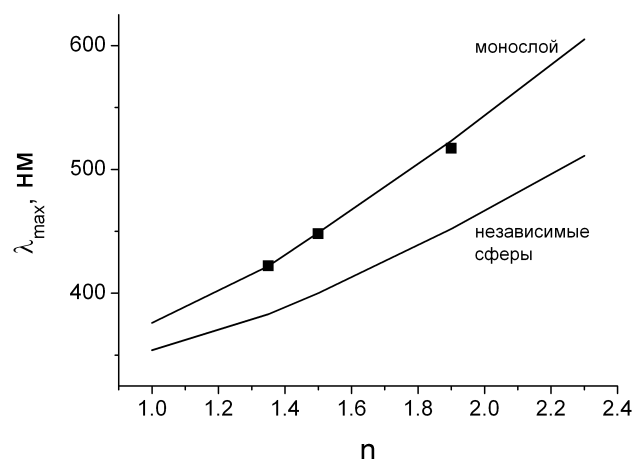


Рис. 4. Зависимость длины волны  $\lambda_{max}$  в максимуме полосы ППРП от показателя преломления матрицы для отдельных серебряных наносфер ( $d=5$  нм) и для самоорганизующихся монослоев на их основе ( $z=0.45$ ). Квадратами обозначены экспериментальные данные для монослоев

Как для плотноупакованного монослоя, так и для отдельных сфер зависимость  $\lambda_{max}$  от  $n$  близка к линейной, однако угол наклона приведенных графиков возрастает с увеличением плотности упаковки наночастиц, что свидетельствует о концентрационном увеличении фактора чувствительности  $S$ . Расчет зависимости величины  $S$  монослоев наночастиц серебра от плотности их упаковки показывает, что с увеличением концентрации наночастиц наблюдается возрастание чувствительности спектрального положения максимума ППРП к диэлектрическим свойствам окружения. Для планарных наноструктур серебра с плотностью упаковки, близкой к максимальной ( $z=0.7$ ) и диаметром частиц 5 нм расчетное значение фактора чувствительности в 2 раза превышает расчетное значение для системы невзаимодействующих наночастиц того же размера. Этот эффект, также как и длинноволновый концентрационный сдвиг длины волны ППРП, обеспечивается за счет проявления сильных латеральных электродинамических

взаимодействий между пространственно коррелированными наночастицами.

### Заключение

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования оптических свойств самоорганизующихся плотноупакованных монослоев наночастиц серебра свидетельствуют о сильном влиянии когерентных латеральных электродинамических взаимодействий на характеристики ППП. Существенное увеличение в таких системах чувствительности спектрального положения максимума ППП к изменению диэлектрической проницаемости окружающей среды (по сравнению с чувствительностью поверхностного плазмонного Мизерезонанса) может быть использовано для повышения эффективности сенсоров на основе плазмонных наноматериалов.

Следует отметить, что наряду с существенными резервами для повышения сенсорной чувствительности за счет формирования коллективного поверхностного плазмонного резонанса, плотноупакованные монослои наночастиц серебра обладают уникальной способностью усиления неоднородных полей вблизи поверхности наночастиц. Это дополнительное свойство уже сейчас предоставляет возможность для многочисленных сенсорных применений, базирующихся на усилении рамановского рассеяния и люминесценции органических веществ и металлоорганических комплексов. В то же время, ввиду конкуренции процессов усиления локального поля и тушения вторичного излучения (обусловленного поверхностным плазмонным поглощением) выявление оптимальных режимов реализации таких поверхностно-усиленных

эффектов требует специальных исследований. При этом могут быть полезны установленные в настоящей работе закономерности чувствительности полосы поверхностного плазмонного поглощения к изменению концентрации металлических наночастиц и свойств диэлектрического окружения.

### Литература

1. Bohren C. and Huffman D., Absorption and Scattering of Light by Small Particles. — New York: Wiley, 1983. — 530 p.
2. Nanophotonics with Surface Plasmons. — Elsevier B.V.: ed.by V.M. Shalaev and S. Kawata, 2007. — 325 p.
3. Хлебцов Н.Г., Трачук Л.А., Мельников А.Г., Влияние размера, формы и структуры металлических наночастиц на зависимость их оптических свойств от показателя преломления дисперсионной среды// Опт. и спектр. — 2005. — Т.98, №1. — С.82-89.
4. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф., Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2006. — 336 с.
5. Замковец А.Д., Качан С.М., Понявина А.Н., Сильванович Н.И., Оптические спектры металл-диэлектрических наноконструкций со слоистой субволновой структурой// Журн. приклад. спектроск. — 2003. — Т.70, №4. — С.526-530.
6. Замковец А.Д., Понявина А.Н., Резонансное плазменное поглощение в планарных наноструктурах серебра// Материалы II Межрегионального семинара “Нанотехнологии и фотонные кристаллы-2004”. Калуга-Москва:Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. — 2004. — С.45-49.
7. Kachan S.M., and Ponyavina A.N., Spectral properties of close-packed monolayers consisting of metal nanospheres//J. Phys.: Condens. Matter. — 2002. — V.14. — P.103-111.
8. Kreibitz U., Vollmer M., Optical properties of metal clusters. — Berlin: Springer, 1995. — 532 p.