

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Дослідження морфологічних та оптичних властивостей структури
 C_{60}/Au НЧ**

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 року навчання
Кацан Анастасії Володимирівни

Науковий керівник:
канд. фіз.-мат. наук., доцент
Козаченко Віктор Васильович

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 13 від 17 червня 2020 р.

Завідувач кафедри загальної фізики,
док. фіз.-мат. наук, професор



Боровий М.О.

Київ-2020

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«_____» _____ 2020 р.

Анотація

Кацан А.В. Дослідження морфологічних та оптичних властивостей структури

C_{60} /Au НЧ

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 6.040203 Фізика, спеціалізація «Фізика наноструктур в металах та кераміках». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ – 2020.

Науковий керівник: к. ф.-м. н., доц. Козаченко В.В., доц. каф. загальної фізики.

Було виготовлено структури C_{60} /Au НЧ та досліджені їх морфологічні та оптичні властивості, за допомогою атомної силової мікроскопії показано, що плівки Au після відпалу являють собою 2D масив приплюснутих золотих наночастинок округлої форми та певним розподілом за розмірами.

Отримані результати показують, що фулеренові плівки призводять до суттєвого червоного зсуву частоти ПППР, що пов'язано з відносно високою діелектричною проникністю фулеренових плівок, а сама структура має перспективи у якості сенсора.

Ключові слова: золоті наночастинки, фулеренова плівка, поверхневий плазмонний резонанс, атомна силова мікроскопія, оптична спектроскопія.

SUMMARY

Katsan A.V. Study of morphological and optical properties of C_{60} /Au NPs structure

Bachelor qualification work in the direction 6.040203 Physics, specialization «Physics of nanostructures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of General Physics. – Kyiv – 2020.

Research supervisor: Dr. of Physics and Mathematics, as.prof. Kozachenko

V.V., as.prof. of Department of General Physics. There have been fabricated C60 / Au NP structures as well as studied their morphological and optical properties. Atomic force microscopy showed that after annealing Au films are a 2D array of flattened gold nanoparticles of a round shape and a certain size distribution.

The results demonstrate that fullerene films lead to a significant redshift of the PPR frequency, which is connected to the relatively high dielectric permeability of fullerene films, and the structure itself has prospects as a sensor.

Key words: Au nanoparticle, fullerene film, surface plasmon resonance, atomic force microscopy, optical spectroscopy.

Зміст

Вступ.....	2
Розділ 1. Огляд літератури.....	4
1.1 Фулерен і його оптичні властивості	4
1.2 Поверхневий плазмонний резонанс на 2D масиві золотих наночастинок	9
1.3 Застосування плазмонного резонансу у сенсориці.....	10
Розділ 2. Характеристика об'єктів і опис експериментальних методів дослідження.....	13
2.1 Виготовлення зразків	13
2.2 Метод термічного осадження тонких плівок у вакуумі	14
2.3 Атомна силова мікроскопія.....	17
2.4 Оптична спектроскопія	20
Розділ 3. Результати та їх обговорення.....	22
Висновки.....	26
Перелік використаних джерел.....	27

Вступ

У 1985 році була відкрита молекула фулерену, C_{60} , що представляє собою нову форму вуглецю. Молекула складається з шістдесяти атомів вуглецю, що знаходяться на сферичній поверхні. Можливість існування такого стійкого замкнутого кластера була передбачена ще в 1973 році Д.А. Бочвара і Є.Г. Гальперна[1].

Твердий фулерен C_{60} є найбільш поширеним фулереном виявленим Крото та іншими [2]. Фулерени – це високо симетричні клітинні молекули, які можуть бути зібрані в замкнуту упаковану структуру, щоб сформуванати новий клас молекулярних твердих тіл. Вони мають широке застосування в галузі електроніки, магнетизму, надпровідних матеріалів, медицини, біохімії та фото фізики [3]. Інтерес до твердої фази фулерена, що отримав назву "фулерит", зріс, коли була відкрита спочатку провідність, а потім і надпровідність фулерита, допованого лужними металами [4].

Дослідження показали, що твердотільний C_{60} має багато незвичайних властивостей, таких як надпровідність, фотополімеризація та оптична не лінійність [5]. У легованому калієм фулериті температура надпровідного переходу $\sim 18 \div 19$ К, виявилася набагато вище, ніж в інтеркальованому графіті, де $T_c \approx 0,55$ К [6]. Ще більш вражаючий результат був отриманий в 2000 році. Вдалося отримати надпровідний стан кристала фулериту з $T_c = 52$ К шляхом допування валентної зони дірками за допомогою електричного поля, створюваного в каналі польового транзистора на базі кристалу C_{60} , при подачі напруги на його затвор[7].

Тверді тонкі плівки C_{60} можуть запропонувати захоплюючі можливості для науки і техніки через їх високу стабільність і відносно сильну внутрішньо-молекулярну взаємодію в порівнянні зі звичайними органічними молекулами. Хоча оптичні властивості молекулярного C_{60} і твердотільного C_{60} добре характеризуються [8], залишається ще ряд питань до твердотільного C_{60} . Наприклад, фотохімічні та фотофізичні характеристики зміни структурного матеріалу.

Найбільш значущими параметрами тонких плівок є оптична заборонена зона, показник заломлення та коефіцієнт екстинції. Оптична поведінка матеріалу використовується для визначення його оптичних констант. Плівки є ідеальним зразком для вимірювань коефіцієнтів відбиття та пропускання. Тому точні вимірювання оптичних констант надзвичайно важливі.

Одним із способів підвищення ефективності тонких плівок C_{60} в якості активних елементів органічних фотовольтаїчних пристроїв та інших електронних пристроїв є використання гетероперехода C_{60} -нанорозмірний метал. Підвищення поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності для тонкої плівки C_{60} регулюється поверхневим плазмонним резонансом (ППР) в нанорозмірному металі, що забезпечує можливість підвищити продуктивність фоточутливих приладів з нанометал- C_{60} гетеропереходом.

Ця дипломна робота присвячена дослідженню морфологічних та оптичних властивостей структури C_{60}/Au НЧ.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1 Фулерен і його оптичні властивості

Структура молекули C_{60} і кристалічна структура фулериту. Атом вуглецю має зовнішню електронну оболонку s^2p^2 . У найбільш поширеній алотропній різновидності вуглецю – графіту, атому вуглецю знаходяться в стані sp^2 гібридизації. Шари графіту складаються з правильних

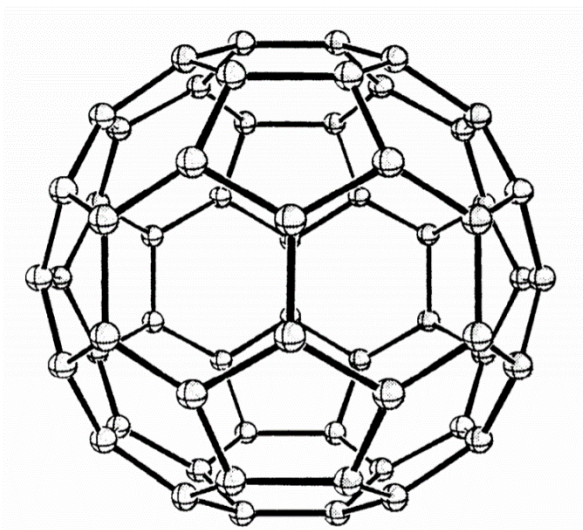


Рис. 1.1. Молекула фулерену C_{60}

шестикутників зі стороною 0,142 нм. У молекулі C_{60} (рис. 1.1.) атоми вуглецю розташовуються на сферичній поверхні в вершинах 20 правильних шестикутників і 12 правильних п'ятикутників, кожен 6-кутник межує з трьома 6-кутниками і трьома 5-кутниками. Кожен 5-кутник межує лише з 6-кутниками. Таким чином, кожен атом вуглецю в молекулі C_{60} знаходиться у

вершинах двох 6-кутників і одного 5-кутника і принципово не відрізняється від інших атомів вуглецю. Слід відмітити, що 6-кутники, складові молекули C_{60} в дійсності дещо відрізняються від правильних, в силу того, що вони мають два типи зв'язку, один з яких – короткий (подвійний), являється спільною стороною двох 6-кутників, а другий – довгий (одинарний), являється стороною 5-кутника. З кристалографічних вимірювань слідує, що довжини цих зв'язків складають 0,1391 і 0,14455 нм, відповідно [9], середній радіус молекули C_{60} дорівнює 0,351 нм. Молекула C_{60} відноситься до групи симетрії I_h ікосаедра. У цій групі шість осей 5-го порядку, десять – 3-го, п'ятнадцять – 2-го, і також є центр інверсії. Молекула C_{60} унікальна тим, що це перша з реально існуючих нейтральних молекул, що має вісь симетрії п'ятого порядку. Тривалий час вважалось, що група симетрії I_h не має

фізичного сенсу у зв'язку з відсутністю реальних об'єктів, що мають таку симетрію, особливо вісь п'ятого порядку.

Перші електронно-дифракційні і рентгеноструктурні дослідження кристалічної фази фулерену показали, що фулерит має гексагональну щільноупаковану (ГЩУ) решітку з параметрами $a=10,02 \text{ \AA}$, $c=16,36 \text{ \AA}$ [10]. Щільність фулериту $\rho=1,65 \text{ г/см}^3$, отримана прямим вимірюванням, виявилась меншою за щільність графіту, $2,25 \text{ г/см}^3$. Не дивлячись на те, що структура (ГЩУ) фулериту була підтверджена в [11], подальші дослідження [12] показали, що молекули C_{60} утворюють кристал, що має два фазових стани. При $T>249\text{К}$ спостерігається фаза з гранецентрованою кубічною решіткою (просторова група $Fm\bar{3}$), у вузлах якої розташовані молекули C_{60} , що вільно обертаються. При $T<249\text{К}$ відбувається заморожування обертань і спостерігається фазовий перехід першого роду в орієнтаційну упорядковану низькотемпературну фазу з простою кубічною решіткою (просторова група $Ra\bar{3}$). При замороженні обертань молекул значну роль починає грати анізотропна міжмолекулярна взаємодія між сусідніми молекулами C_{60} і структура кристалу відхиляється від ідеальної кубічної. Причина цього, відповідно [13], в тому, що електронна щільність молекули C_{60} розподілена по її поверхні істотно неоднорідно і більш короткими, а отже більш збагаченими електронами, $C=C$ зв'язками (вони з'єднують 5-кутники на рис. 1.1) енергетично вигідно зближатися з електронно-об'єднаними областями –

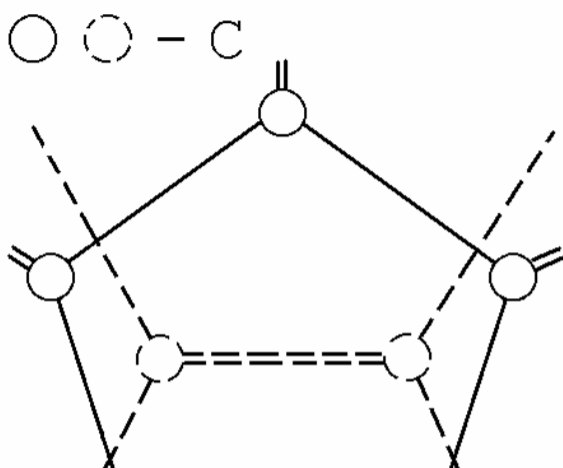


Рис. 1.2. фрагмент "сполучення" двох сусідніх молекул C_{60} , що лежать вдовж напрямку $[20]$ вихідної кубічної решітки.

центрами п'ятикутників (рис. 1.2.). При такому розміщенні перекриття хвильових функцій π -електронів (тобто міжмолекулярне відштовхування) мінімізується.

При подальшому зниженні температури до $T\sim 90\div 80\text{К}$ формується фаза

орієнтаційного скла, що відповідає заморожуванню орієнтаційного безладу. Концентрація розорієнтаційних молекул (не пентагон, а гексагон молекули віднесені до подвійного C=C зв'язку сусідніх молекул) складає приблизно 18% при $T < 90\text{K}$ і монотонно росте зі збільшенням температури від 90 до 260K [14].

Електронні властивості C_{60} . Розрахунки електронного спектру молекули C_{60} виконуються зазвичай в π -електронному наближенні, що опираються на специфіку атомних 2s- і 2p-стани вуглецю, енергетична відстань між якими, як правило, менша енергії міжмолекулярного хімічного зв'язку. Разом з наявністю 4 станів і 4 неспарених зовнішніх електронів у атомі вуглецю це обумовлює багатство будови змішаних атомних sp-орбіталей різної просторовою направленості, і, як наслідок, існування різних структур (алмаз, графіт, метан, етилен та ін.). В молекулі C_{60} реалізується sp^2 -гібридизація. При цьому кожен атом C поставляє по три електрони для заповнення 2p-орбіталей, що утворюють каркас міцних σ -зв'язків, а p-функції четвертого електрону, направлені по лініях, що з'єднують центр молекули з утворюючими її атомами вуглецю, формують значно слабші π -зв'язки (2p-орбіталі). Вважається, що електрони σ -зв'язків сильно пов'язані, так що за всі хімічні та оптичні характеристики відповідають π -електрони, спектр яких може розраховуватися як в одноелектронному наближенні, так і з урахуванням електронної кореляції. В обох випадках відповідно до розмірностей a -, t -, g - і h -уявлень групи I_h всі стани розбиваються відповідно на одно-, трьох-, чотирьох- і п'ятикратно вироджені мультиплети різної енергії, заповнення яких електронами визначає електронний спектр молекули. Енергетична щілина між найвищими зайнятими h_u станами молекули C_{60} і найнижчими незайнятими станами t_{1u} становить приблизно 1,9 еВ. Перехід між h_u - і t_{1u} -рівнями, що характеризує найнижчий збуджений електронний стан молекули, являється дипольно-забороненим, оскільки відповідні стани мають однакову парність. В [15] представлений розрахунок енергій шести найнижчих дозволених оптичних переходів молекули C_{60} .

Оскільки верхніми заповненими (у порядку збільшення їх енергій) станами у фулерені являється g_g , h_g і h_u , а найнижчими незаповненими – t_{1u} , t_{1g} , h_g і t_{2u} найнижчими оптично дозволеними виявляються шість переходів: $h_u \leftrightarrow t_{1g}$, $h_g \leftrightarrow t_{1u}$, $h_u \leftrightarrow h_g$, $g_g \leftrightarrow t_{2u}$, $h_g \leftrightarrow t_{2u}$ і $h_u \leftrightarrow g_g$ з енергіями 2,87; 3,07; 4,06; 5,09; 5,17 і 5,87 еВ, відповідно. В експериментальному спектрі фотопоглинання фулерена спостерігається чотири піка з енергіями 3,06; 3,76; 4,82; 5,85 еВ, деякі з них добре узгоджуються з розрахунками. Розрахунок електронної структури кристалічного C_{60} [16] показує, що оптичний спектр, відповідний найнижчим електронним переходам, складається з п'яти полос поглинання при 1,8; 2,7; 4,3; 5,3 і 6,3 еВ. В експериментально виміряному спектрі поглинання твердого C_{60} (2,7; 3,7; 4,7 і 5,7 еВ) спостерігалось непогане співпадіння трьох розрахункових значень з експериментом.

Теоретичний аналіз збуджених станів і розрахунків енергії електронних переходів для найнижчих синглетних і триплетних станів молекули C_{60} з використанням різних методів і приближень приведений в [17]. З приводу симетрії найнижчих синглетних і триплетних екситонних станів також є розбіжності. Так в [17-19] найнижчий по енергії збуджений стан має симетрію T_{1g} , а в [18] – T_{2g} . В результаті аналізу спектрів люмінесценції і поглинання C_{60} , в [19] показано, що в експериментальних спектрах вибрана структура може бути узгоджена з розрахунком тільки в припущенні, що рівень симетрії T_{1g} лежить по енергії нижче, ніж рівень симетрії T_{2g} . Цей висновок узгоджується з ідентифікацією вибраної структури спектру поглинання молекул C_{60} , ізольованих в аргоновій матриці, як переходи з 1A_g в T_{1g} [20]. Переходи з основного повносиметричного стану 1A_g у збуджені синглетні та триплетні стани з T_{1g} (або T_{2g}) заборонені по симетрії для синглетних станів, а для триплетних станів ще й по спіну. У результаті електронно-хвильової взаємодії сила осцилятора може стати достатньою, щоб активувались подібні заборонені переходи.

Безліч публікацій присвячено дослідженню спектрів оптичного поглинання, люмінесценції, фотопровідності фулериту [21,22]. Поблизу краю

фундаментального поглинання спостерігалися лінії поглинання з $h\nu \cong 1,84$; 1,94; 2,02; 2,05 і 2,12 еВ [22]. Подібна тонка структура спостерігалась і в спектрі збудження люмінесценції. Передбачається, що ці лінії являються електронними переходами, пов'язаними з хвильовими модами.

У спектрі поглинання твердого C_{60} в області 2,3÷3 еВ спостерігалась специфічна особливість, яка відсутня в спектрах молекулярного C_{60} [10]. Це характерне для фулериту поглинання пов'язують з кристалічним станом C_{60} і пояснюють міжмолекулярними збудженнями (типу HOMO-LUMO) з перенесом заряду [23].

До теперішнього часу можна вважати достовірно встановленим, що низькоенергетичний край спектра оптичного поглинання фулериту і його фотолюмінесценції визначаються процесами утворення і рекомбінації екситонів Френкеля за участі хвильових мод. Теоретичний розрахунок [24], спектри фотоемісії і зворотної фотоемісії показали, що величина забороненої зони фулериту C_{60} $E_g = 2,3 \pm 0,1$ еВ. На основі оптичних і електронних (electron-energy-loss spectrum - ELS) спектрів в [24] заключили, що найнижчим по енергії являється триплетний екситон. З урахуванням оціночної величини триплет-синглетного розщеплення 0,24 еВ, а також експериментального піку 1,55 еВ в ELS спектрі, оцінили енергії триплетних і синглетних екситонів у фулериті: 1,55 еВ і 1,79 еВ, відповідно. Енергія синглетного екситону добре узгоджується з експериментальними даними [21], де вимірювалися оптичне поглинання і люмінесценція плівок C_{60} . Аналогічний висновок зроблений в [25], де проаналізовані експериментальні спектри люмінесценції і поглинання C_{60} як в розчинах, так і в твердій фазі. Істотним моментом цього аналізу є те, що вібронна структура спектрів поглинання і люмінесценції виявилася однаковою як для C_{60} у розчинах, так і для фулерита. Різниця в спектрах заключається лише у "почервонінні" спектрів при переході до твердої фази приблизно на 0,1 еВ. Слабкий вплив фазового стану фулерена на його оптичні властивості пояснюється слабкими Ван-дер-Вальсівськими силами зв'язку молекул C_{60} в кристалі.

1.2 Поверхневий плазмонний резонанс на 2D масиві золотих наночастинок

Одним із способів підвищення ефективності тонких плівок C_{60} в якості активних елементів органічних фотовольтаїчних пристроїв та інших електронних пристроїв є використання гетероперехода C_{60} -нанорозмірний метал. Підвищення поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності для тонкої плівки C_{60} регулюється поверхневим плазмонним резонансом (ППР) в нанорозмірному металі, що забезпечує можливість підвищити продуктивність фоточутливих приладів з нанометал- C_{60} гетеропереходом.

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) це явище порушення умови повного внутрішнього відбиття, коли значна частина енергії падаючого на поверхню металу світла перетворюється в енергію плазмонів, внаслідок чого інтенсивність відбитого від поверхні металевої плівки світла різко спадає. ППР спостерігається при умові повного внутрішнього відбиття і характеризується певним кутом відбиття та значенням показника заломлення речовини над поверхнею металу. Поверхневий плазмон безпосередньо не пов'язаний з електромагнітним випромінюванням в середовищі контактуючому з металом через те, що швидкість плазмону менша за швидкість світла. Технічний спосіб, який дозволяє використовувати поверхневі плаزمони в оптиці, базується на використанні повного внутрішнього відбиття. При повному внутрішньому відбитті вздовж поверхні, яка відбиває світло, розповсюджується електромагнітна хвиля, швидкість якої менша за швидкість світла і залежить від кута падіння випромінення. Якщо при певному куті падіння швидкість цієї хвилі співпадає зі швидкістю поверхневого плазмону на поверхні металу, то умова повного відбиття порушується і відбиття перестає бути повним, виникає поверхневий плазмонний резонанс. Але в металічних нанорозмірних системах виникає модифікація колективних електронних збуджень. Внаслідок малих розмірів системи вимога до співпадіння швидкості розповсюдження збудження і

електромагнітної хвилі відпадає, тому поверхневі плазмони безпосередньо пов'язані зі збуджуючим випромінюванням [26-27]. Збудження ППР стає особливо ефективним при наступних умовах:

1. Світло, що падає на поверхню металу, поляризоване;
2. Електричний вектор електромагнітної хвилі лежить в площині падіння, а магнітний вектор паралельний поверхні металу;
3. Проекція хвильового вектору фотонів світла k_x на площину металевої плівки дорівнює хвильовому вектору поверхневого плазмону k_{SP} . Тому для збудження поверхневих плазмонів джерело світла має бути поляризованим у площині падіння (мати р-поляризацію) та довжина її хвилі має співпадати з довжиною хвилі поверхневого плазмону.

1.3 Застосування плазмонного резонансу у сенсоріці

Методика поверхневого плазмонного резонансу (ППР) на сьогодні є найбільш розвинена оптична сенсорна технологія, яка широко застосовується для детектування хімічних та біологічних речовин. Однак до теперішнього часу приладам на основі ППР властиві такі недоліки, як обмежена чутливість, продуктивність і висока вартість [28].

Сенсор ППР складається з чутливого шару, який забезпечує вибірково взаємодію аналіту через відповідну хімічну реакцію та фізичний перетворювач, що перетворює відповідний хімічний сигнал у електричний чи оптичний. Останній може бути використаний для якісного або кількісного визначення досліджуваного аналіту. Саме цей чутливий шар визначає основні характеристики сенсорів, а саме: чутливість, селективність, межі виявлення тощо.

Розглянемо оптичний сенсор [29] який містить детектор поверхневого плазмонного резонансу, робочий елемент якого виконаний у вигляді призми повного внутрішнього відбиття з нанесеною на неї плівкою золота товщиною 45-60 нм. Ця товщина обумовлена фізичними умовами збудження плазмонів у металевих плівках. В оптичному сенсорі використовується поверхневий

плазмонний резонанс для виявлення специфічного матеріалу, наприклад, антигену у крові. Розбіжний світловий пучок зазнає внутрішнього відбиття від поверхні призми, покритої плівкою золота і реєструється фотодетектором. Діелектричні властивості досліджуваного матеріалу, що примикає до плівки золота, визначають кут відбиття, при якому в результаті поверхневого плазмонного резонансу інтенсивність відбитого світла зменшується.

Золото, як робочий елемент детектора поверхневого плазмонного резонансу, забезпечує високу чутливість до зміни діелектричних властивостей досліджуваного матеріалу, що примикає до плівки, і має високу стабільність. Недоліком цього детектора є відносно велика напівширина резонансної кривої, що зменшує точність визначення мінімуму апроксимацією характеристики відбиття поблизу мінімуму. Відомі сенсори для детектування і визначення концентрації біомолекул і молекулярних комплексів у рідкій аналізованій речовині. У цих сенсорах відбувається опромінення межі розподілу між скляною призмою (оптично більш щільним середовищем) і досліджуваним розчином (оптично менш щільним середовищем) з боку більш щільного середовища; вимір випромінювання, відбитого від шару, у якому збуджується поверхневий плазмонний резонанс; детектування і визначення концентрації аналізованої речовини по зміні інтенсивності відбитого світла при фіксованому куті падіння. У цьому сенсорі використано джерело збуджуючого світла, що працює в інфрачервоному діапазоні хвиль. Ці сенсори для детектування і визначення концентрації хімічних речовин, біомолекул і молекулярних комплексів використовують для отримання експериментальних даних - вимірювання зміни кута мінімуму поверхневого плазмонного резонансу чи інтенсивності відбитого світла при постійному куті падіння. При цьому можливі помилки, обумовлені впливом шкідливих факторів, наприклад, зміною показника заломлення аналізованого середовища внаслідок коливань температури

зовнішнього середовища. Ці помилки важко знайти на стадії вимірів, що знижує надійність і вірогідність одержуваної інформації [29].

Розділ 2. Характеристика об'єктів і опис експериментальних методів дослідження

2.1 Виготовлення зразків

Зразки C_{60}/Au НЧ готувались наступним чином. Дві скляні підкладки площею $2 \times 2 \text{ см}^2$ були вирізані з однієї пластини. Золота плівка була виготовлена шляхом термічного вакуумного осадження на одній половині кожної з двох скляних пластин. Товщина осадженої Au плівки становила близько 25 нм для першої пластини і близько 10 нм для другої. Позначимо зразки, отримані з 25 нм і 10 нм Au плівок як Au1 і Au2, відповідно. Потім зразки з Au плівками відпалювали при температурі 370°C протягом півгодини. Відпал призводить до перетворення золотої плівки в масив золотих наночастинок (НЧ). Присутність Au НЧ на скляній підкладці обох зразків була підтверджена за допомогою атомної силової мікроскопії (АСМ) (рис. 3.1) і спектрів поглинання (рис. 3.2).

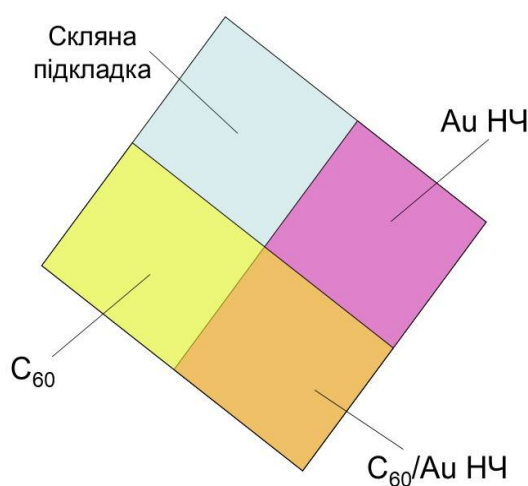


Рис. 2.1. Схема зразків

Досліджуваний зразок Au1 (рис. 3.1. (а)) містить Au НЧ із середнім поперечним розміром 91 нм і середньою висотою 17 нм, в той час як в Au2

(рис. 3.1. (б)) Au НЧ мають середній поперечний розмір 37 нм і середню висоту 8 нм.

Потім половина масиву Au НЧ на кожному зразку була покрита плівкою C_{60} товщиною близько 50 нм. Таким чином, поверхня кожного зразка була розділена на чотири зони (рис.2.1.). Перша зона є скляна підкладка, друга – масив Au НЧ на склі, третій - плівка C_{60} , яка покриває масив Au НЧ, четвертий - фулеренова плівка на склі.

У ході дослідження було два зразки з однаковими плівками фулеренів, але різними за розміром золотими наночастинками.

2.2 Метод термічного осадження тонких плівок у вакуумі

Метод термічного осадження, або термовакuumний метод, отримання тонких плівок заснований на нагріванні у вакуумі речовини до її активного випаровування і конденсації випарів атомів на поверхні підкладки. До переваг методу осадження тонких плівок термічним випаровуванням відносяться [30]:

- а) висока чистота сконденсованого матеріалу (процес проводиться при високому і надвисокому вакуумі);
- б) універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків);
- в) відносна простота реалізації.

Обмеженнями методу є нерегульована швидкість осадження, низька, непостійна і нерегульована енергія частинок пари розпилюваного матеріалу.

Суть методу термовакuumного розпилення можна пояснити за допомогою спрощеної схеми установки, представлені на рис. 2.2.

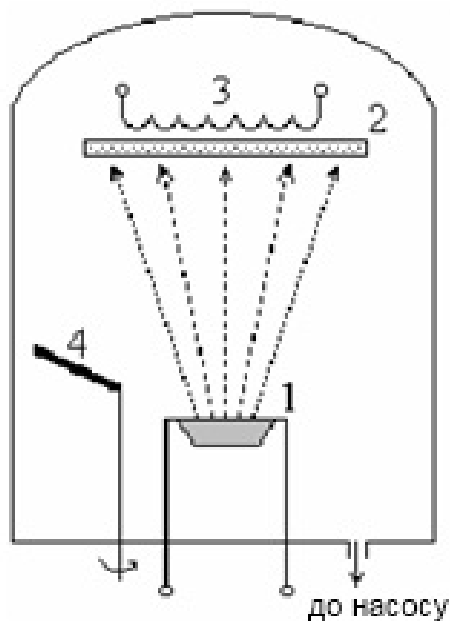


Рис. 2.2. Схема установки термовакуумного випаровування [3]: 1 – випарник; 2 – підкладка; 3 – нагрівач підкладки; 4 – заслінка.

Речовина, що підлягає напилюванню, розміщується в пристрої нагріву (випарник) (1), де вона при досить високій температурі інтенсивно випаровується. У вакуумі, який створюється усередині камери вакуумними насосами, молекули випарованої речовини вільно і швидко поширюються в навколишній простір, досягаючи, поверхні підкладки (2). Якщо температура підкладки не перевищує критичного значення, відбувається конденсація речовини на підкладці, тобто наростання плівки. На початковому етапі випаровування щоб уникнути забруднення плівки за рахунок домішок, адсорбованих поверхнею випаровованої речовини, а також для виведення випарника на робочу температуру використовується заслінка (4), яка тимчасово перекриває потік речовини на підкладку.

В залежності від функціонального призначення плівки в процесі осадження контролюється час розпилення, товщина, електричний опір чи інші параметри. Після досягнення заданого значення параметра заслінка знову перекриває потік речовини та процес осадження плівки припиняється. Нагрівання підкладки за допомогою нагрівача (3) перед розпиленням сприяє десорбції адсорбованих на її поверхні атомів, а в процесі осадження створює умови для поліпшення структури плівки. Безперервно працює система відкачування, яка підтримує вакуум порядку 10^{-4} Па.

Розігрів речовини для до температур, при яких вона інтенсивно випаровується, здійснюють електронним або лазерним променем, НВЧ-випромінюванням, за допомогою резистивних підігрівачів (шляхом безпосереднього пропускання електричного струму через зразок з потрібної речовини або теплопередачею від нагрітої спіралі). В цілому метод відрізняється великою різноманітністю як за способами розігріву розпилюваної речовини, так і по конструкціях випарників.

Найбільш прості випарники з дротів та металевої фольги з резистивним нагріванням. Матеріалом для них є метали з високою температурою

плавлення (T_s) та низьким тиском насиченої пари. Найбільш широко застосовуються W, Mo, Ta (товщина фольги або дроту 0,1-0,4 та 0,5-1,5 мм відповідно). При використанні перших двох випарників необхідно, щоб матеріал плівки змочував дріт й утримувався на ньому за рахунок поверхневих сил. Тиглі використовуються в тому випадку, коли для одержання плівки необхідно сконденсувати велику кількість речовини (до 10 і більше грамів). Через те, що розплавлений метал довго перебуває в контакті з матеріалом тигля, вибір останнього повинен бути дуже ретельним. Це може бути як чистий метал (у нашому випадку – золото), так і окисли (кераміки). Якщо вдало підібрати пару метал тигля - метал плівки, то металевий тигель буде мати перевагу над керамічним у зв'язку з меншим забрудненням одержуваних плівок [31].

Таблиця 2.1 - Основні параметри випарування легкоплавкого металу - золота [31]

Речовина, що випаровується, та склад пари	Температура, К		Матеріал		Примітки
	T_s	при $p_{II}=1\text{Па}$	фольга, дріт	тигель	
Золото (Au)	1336	1673	W, Mo	Mo, C	Змочує W, Mo

Друга стадія процесу напилення тонких плівок - перенесення молекул речовини від випарника до підкладки. Якщо забезпечити прямолінійний і спрямований рух молекул до підкладки, то можна отримати високий коефіцієнт використання матеріалу, що особливо важливо при осадженні дорогих матеріалів. За інших рівних умов це підвищує також і швидкість росту плівки на підкладці.

Під час випаровування речовини інтенсивність потоку і діаграма спрямованості для більшості типів випарників поступово змінюються. В цих умовах послідовна обробка нерухомих підкладок призводить до розкиду в значеннях параметрів плівки в межах партії, обробленої за один вакуумний цикл. Для підвищення відтворюваності підкладки встановлюються на обертовий «диск-карусель». При обертанні «каруселі підкладки» по черзі і

багаторазово проходять над випарником, за рахунок чого нівелюються умови осадження для кожної підкладки і усувається вплив тимчасової нестабільності випарника. Третьою стадією процесу напилення тонких плівок є стадія конденсації атомів і молекул речовини на поверхні підкладки. Цю стадію умовно можна розбити на два етапи: початковий етап - від моменту адсорбції першим атомом (молекулою) на підкладку до моменту утворення суцільної плівки, і завершальний етап, на якому відбувається гомогенне наростання плівки до заданої товщини.

У даному дослідженні плівки осаджували наступним чином. Метал був випарований у вакуумі з простого випарника, що складається з вольфрамового тиглю з заслінками, що нагріваються електричним струмом. Тиглі були заповнені металом Au чистоти 99,99% і порошку C_{60} 99,9% чистоти. Температура в тиглі з порошком C_{60} становила $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура підкладки становила $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тиск у вакуумній камері був близько 10^{-5} Торр. Відстань між підкладками і випарником становила близько 15 см. Це велика відстань між підкладками і випарником дозволила отримати досить однорідні плівки. Товщина плівок контролювалася як під час осадження за допомогою монітору осадження з використанням кварцевих мікровагів так і за допомогою багатокутової еліпсометрії після осадження. Швидкість осадження плівки C_{60} становила близько 5 нм/с.

2.3 Атомна силова мікроскопія

Морфологію поверхні нанографітової плівки було досліджено за допомогою атомного силового мікроскопа.

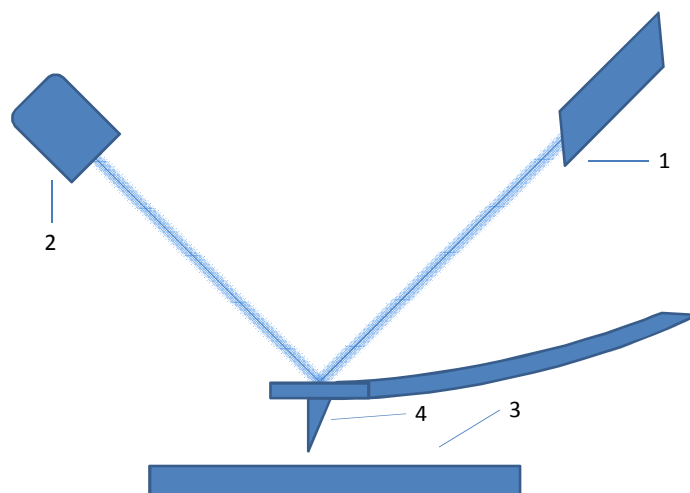


Рис. 2.3. Принципова блок-схема AFM:

1) лазерна установка, 2) фотодетектор, 3) поверхня зразка, 4) зонд.

Атомно-силовий мікроскоп представляє собою систему «зонд – зразок». Принципову блок-схему AFM подано на рис. 2.3. Принцип роботи AFM засновано на використанні сил міжатомної взаємодії. Зонд включає голку, встановлену на мікромеханічний кантилевер. У процесі сканування досліджуваної поверхні міжатомні сили взаємодії кінчика голки і поверхні зразка (3) викликають зсув голки (4) і, відповідно, вигин кантилевера. Це відхилення реєструється оптичним методом. Відбитий лазерний (1) промінь детектується позиційно-чутливим фотоприймачем (2). Вихідний сигнал з фотоприймача подається на комп'ютер для обробки даних, що відображають рельєф поверхні зразка з атомарною роздільною здатністю. Позиційно-чутливі фотодетектори чотирьохсекційні, що дозволяє вимірювати не тільки поздовжні, але також і торсійні вигини кантилевера. Пристрій розгортки по осях x та y забезпечує сканування поверхні.



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд AFM NT-MDT NTEGRA Prima Scanning Probe Microscope

За допомогою скануючого зондового мікроскопа можна досліджувати профілі поверхні зразків (роздільна здатність до 0.1 нм), вимірювати такі фізичні властивості, як провідність поверхні, розподіл статичних зарядів, магнітних полів і модуля пружності.

В порівнянні з іншими мікроскопами, такими як оптичні або електронні, АСМ забезпечує більш високу роздільну здатність не тільки в поперечному напрямку, але і в вертикальному напрямку, так що виходить дуже точна інформація про рельєф поверхні. АСМ може працювати в декількох режимах, в залежності від застосування, в даному дослідженні був застосований напівконтактний режим: наконечник “перетягується” по поверхні зразка, і контури поверхні вимірюються або з використанням прямого відхилення кантилевера, або з використанням сигналу зворотного зв’язку, необхідного для утримання кантилевера в постійному положенні [32].

Вимірювання АСМ проводилися на мікроскопі NT-MDT Ntegra з використанням кремнієвого зонда з радіусом вістря ~ 10 нм.

2.4 Оптична спектроскопія

Оптична спектроскопія, що вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з матеріалом, яка супроводжується зміною енергії розсіяного випромінювання в порівнянні з енергією, що падає на об'єкт випромінювання. Комбінаційне розсіяння (КР) обумовлене непружними зіткненнями фотонів з молекулами (або іонами), в ході яких вони обмінюються енергією. При комбінаційному розсіюванні в спектрі розсіяного випромінювання спостерігаються спектральні лінії, відсутні в лінійчатому спектрі первинного світла. Число і розташування ліній, що з'являються, визначаються молекулярною будовою матеріалу.

Особливість оптичної спектроскопії в порівнянні з іншими видами спектроскопії полягає в тому, що більшість структурно організованою матерії резонансно взаємодіє з електромагнітним полем саме в оптичному діапазоні частот. Тому саме оптична спектроскопія використовується в даний час дуже широко для отримання інформації про речовину. Проведення якісного та кількісного аналізу матеріалу щодо змін положення, інтенсивності і форми смуг поглинання. Вимірювання спектрів відбиття зразків для широкого діапазону кутів падіння світла. Будучи досить простою і доступною методикою, спектроскопія поглинання може дати важливу інформацію про просторову структуру нанооб'єктів [33].

Спектр поглинання матеріалу є часткою падаючого випромінювання, поглиненого матеріалом в діапазоні частот. Спектр поглинання визначається атомним і молекулярним складом матеріалу. Поглинання, яке відбувається через перехід між двома станами є лінією поглинання і спектр, як правило, складається з безлічі ліній.

Частоти, де відбувається лінія поглинання, а також їх відносні інтенсивності, в першу чергу залежать від електронної та молекулярної структури зразка. Частоти будуть також залежати від взаємодії між молекулами в зразку, з кристалічною структурою в твердих тілах, а також на кілька факторів навколишнього середовища (наприклад, температури, тиск,

електромагнітне поле). Лінії також матиме ширину і форму, які в першу чергу визначається спектральної щільності або щільності станів системи.

В роботі досліджуються спектри поглинання масиву Au НЧ, плівки фулерену, а також плівки фулерену на Au НЧ масиві (рис. 3.2.) для зразків Au1 і Au2 при кімнатній температурі, спектри поглинання реєструвалися за допомогою одноканального спектрометра ДФС-12. Одноканальний спектрометр дозволяє значно зменшити повне засвітлення (експозицію) зразка під час реєстрації спектра. На рис. 3.2 показано також спектри поглинання C_{60} плівки на масиві Au НЧ для обох зразків (червоні і зелені суцільні лінії).

Розділ 3. Результати та їх обговорення

Дослідження топології поверхні плівки нанографіту було проведено за допомогою атомного силового мікроскопа (*AFM*) *NT-MDT NTEGRA Prima Scanning Probe Microscope* в напівконтактному режимі. Дослідження проводились в лабораторії загального користування. Отримані файли з даними було опрацьовано в програмі для обслуговування *AFM* та обробки отриманих даних *Nova (NT-MDT)*.

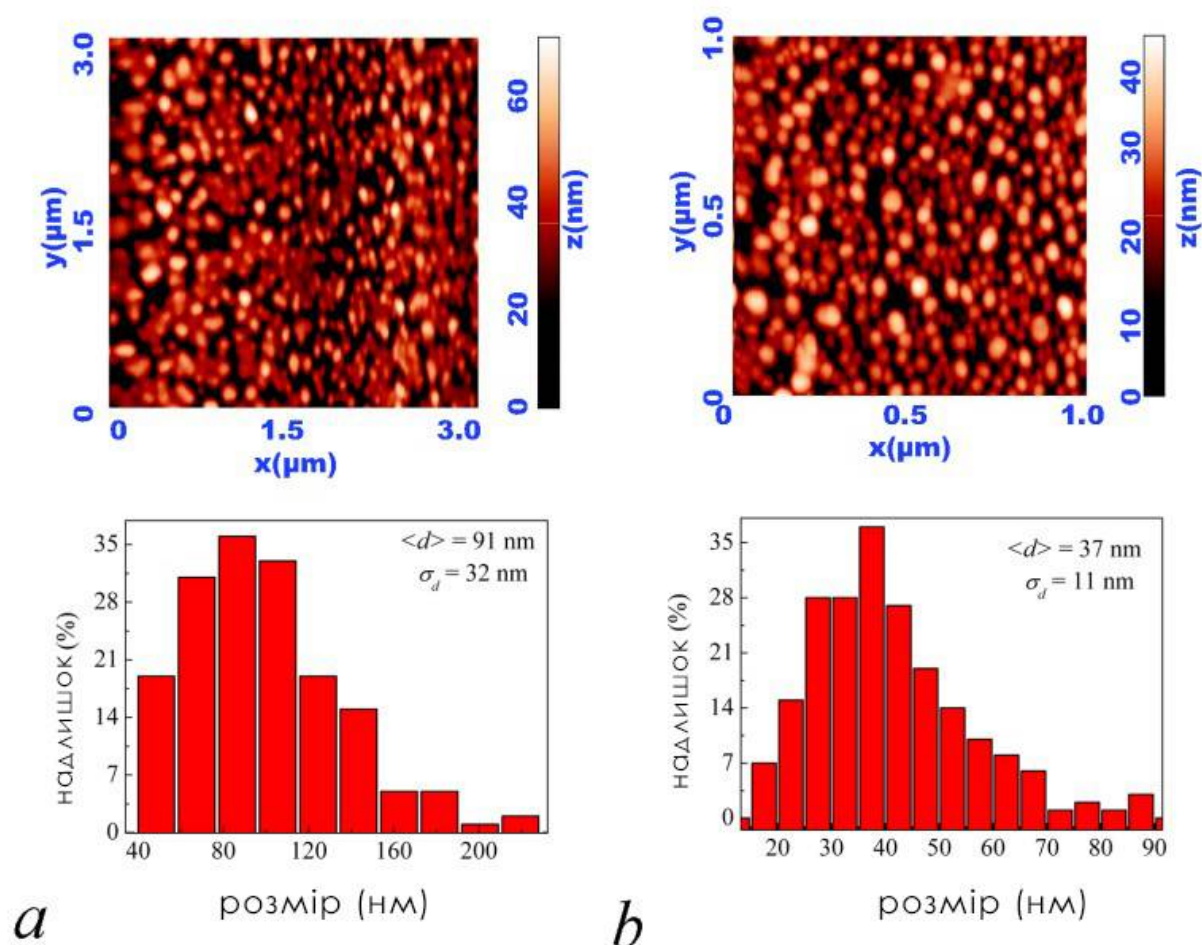


Рис. 3.1. (а) – АСМ зображення і відповідний розподіл за поперечними розмірами Au НЧ масиву для зразка Au1; (б) - те ж саме для зразка Au2.

Дослідження було проведено на двох зразках з однаковими плівками фулеренів, але різними за розміром золотими наночастинками. На рис. 3.1. зверху наведені топограми поверхні масивів золотих наночастинок для досліджуваних зразків. Як видно з топограми, розподіл частинок по поверхні

підкладки досить рівномірний і носить острівковий характер, тобто покриття підкладки наночастинками не суцільне. Частинки в основній своїй масі округлі, дещо приплюснуті.

Знизу під топограмами наведені гістограми розподілу за поперечними розмірами Au НЧ в зразках Au1 і Au2 (а) та (б), відповідно. Характеристики розподілу за розмірами є наступні: 91 нм при стандартному відхиленні 32 нм в зразку Au1 і в Au2 – 37 нм при стандартному відхиленні 11 нм, відповідно. Так як при поглинанні електричний вектор падаючого променя світла був паралельний площині масиву Au НЧ, тільки режим поперечного поверхневого плазмону був збуджений в НЧ. Таким чином, слід розглядати тільки розподіл поперечних розмірів Au НЧ.

При дослідженні оптичних властивостей низькорозмірних матеріалів, зокрема тонких наноструктурованих плівок, стандартною методикою є знімання спектрів пропускання світла, які дають базову інформацію про структуру речовини.

Спектри пропускання було знято при кімнатній температурі ($T = 293$ К) за допомогою одноканального спектрометра ДФС-12.

Було досліджено спектри поглинання масиву Au НЧ, плівки фулерену, а також плівки фулерену на Au НЧ масиві (рис. 3.2) для зразків Au1 і Au2. Видно, що спектри поглинання Au НЧ масивів обох зразків виявляються чіткі смуги ППР з максимумами при 580 нм для зразка Au1 (червона пунктирна лінія) і 538 нм для Au2 (зелена пунктирна лінія), відповідно. Значення 538 нм для ППР в зразку Au2, що містить Au НЧ із середнім розміром 37 нм загальне для золотих наночасток на скляній підкладці. Тим часом, ППР для зразка Au1 (580 нм), що містить Au НЧ з розміром 91 нм червоного кольору зсунулись і розширились. По-перше, тому що Au НЧ в зразку Au1 досить великі, зсув і розширення обумовлені ефектом сповільнення. По-друге, так як концентрація НЧ досить висока, зсув і розширення обумовлені електродинамічними спарюванням НЧ. Обидва ці ефекти добре відомі [34,35]. Отримані спектри поглинання плівок C_{60} на скляній підкладці для

обох зразків (рис. 3.2., синій штрих-пунктирна лінія), є типовими для плівок фулеренів (див, наприклад, [36]). Спектри містять дві смуги з максимумами близько 435 нм і 575 нм, пов'язані з екситонами Френкеля і екситонами з перенесенням заряду [37,38].

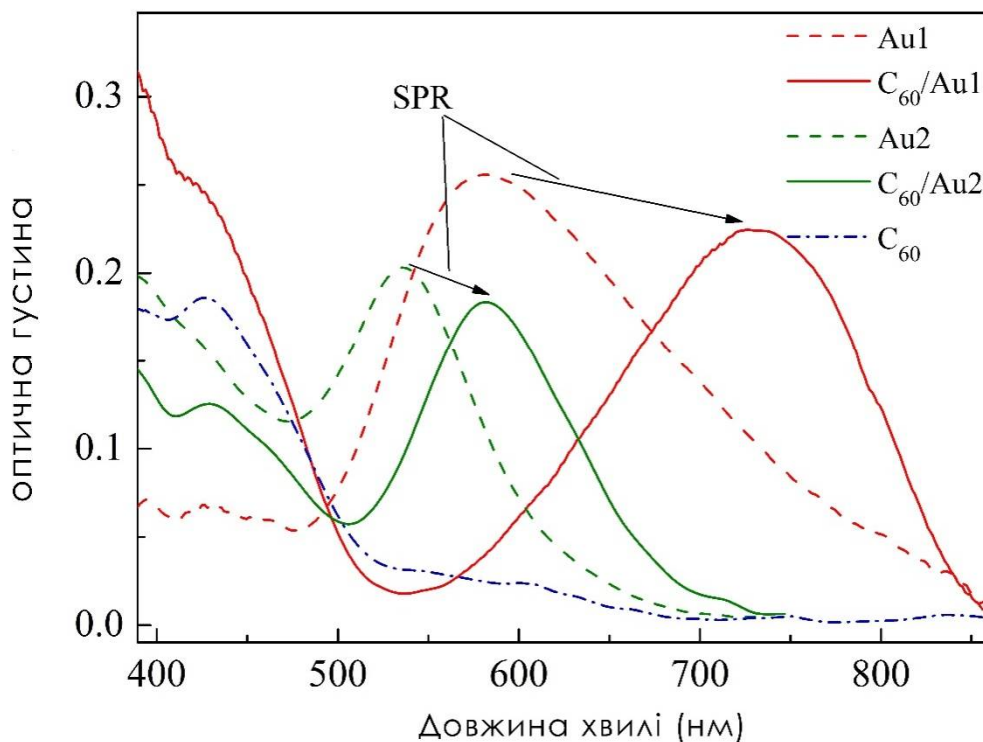


Рис. 3.2. Спектри поглинання тонкої плівки C_{60} на склі (синій штрих-пунктир); Au НЧ масив на склі для зразка Au1 (червона пунктирна лінія) і Au2 одна (зелена пунктирна лінія); C_{60} плівка на масиві Au НЧ для зразка Au1 (червона суцільна лінія) і для Au2 (зелена суцільна лінія)

На рис. 3.2. показано також спектри поглинання C_{60} плівки на масиві Au НЧ для обох зразків (червоні і зелені суцільні лінії). Можна бачити, що ці спектри відображають особливості спектрів C_{60} і Au НЧ. Видно, що осадження шару C_{60} на масив золотих наночастинок призводить до значного червоного зсуву ППР в наночастинках Au (735 нм для зразка Au1 і 583 нм для Au2) щодо його положення для Au НЧ масиву не покритому фулеренами (580 нм і 538 нм, відповідно). Спостережуване червоне зміщення цілком очікуване, так як діелектрична проникність плівки фулерену становить 4,0 -

4,4 (див. [39,40]), що вище, ніж у повітря і скла, а частота ППР залежить від діелектричної проникності навколишнього середовища як $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + 2\varepsilon_m}$.

Крім того, фулеренові плівки мають розвинену поверхню і добре адсорбують гази та рідини, які можуть впливати на інтегральну діелектричну проникність фулеренової плівки. Таким чином, структура C60/Au НЧ має певні перспективи у якості сенсора.

Висновки

1. Було виготовлено структури C_{60}/Au НЧ та досліджені їх морфологічні та оптичні властивості.
2. За допомогою атомної силової мікроскопії показано, що плівки Au після відпалу являють собою 2D масив приплюснутих золотих наночастинок округлої форми та певним розподілом за розмірами.
3. Показано, що фулеренові плівки призводять до суттєвого червоного зсуву частоти ППР, що пов'язано з відносно високою діелектричною проникністю фулеренових плівок, а сама структура має перспективи у якості сенсора.

Перелік використаних джерел

- [1] Д.А. Бочвар, Д.Е. Гальперн. ДАН, сер. хим. 209, 610 (1973).
- [2] *H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien R. F. Curl, R. E. Smally / C60: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – Nov. - Vol. 318. - Pp. 162-163.*
- [3] *K. Furukawa, S. Okubo, H. Kato, H. Shinohara, T. Kato / High- field / high frequency ESR study of Gd@C82-I // J. Phys. Chem. A. – 2003. – Nov. - Vol. 107. -Pp. 10933-10937.*
- [4] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller et al. Nature 350, 320 (1991).
- [5] *A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. J. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan / Superconductivity at 18|K in Potassium-doped C60 // Nature. – 1991. – Apr. - Vol. 350. - Pp. 600-601.*
- [6] N.B. Hannay et al. Phys. Rev. Lett. 14, 225 (1965).
- [7] J.H. Schön, Ch. Kloc, B. Batlog. Nature 408, 549 (2000).
- [8] *E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede & H. Schmidbaur / Change of coordination from tetrahedral gold-ammonium to square-pyramidal gold-arsonium cations // Nature. – 1991. – July. – 11. - Vol. 352. -Pp. 141-143.*
- [9] K. Hedberg et al. Science 254, 410 (1991).
- [10] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Haffman Nature 347, 354 (1990).
- [11] Y. Saito, H. Shinohara, A. Ohshita. Jap.J.Appl.Phys. A30, L1068 (1991).
- [12] P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanov et al. Phys. Rev. Lett. 66, 2911 (1991).
- [13] . W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman et al. Nature 353, 147 (1991).
- [14] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. 69, 3774 (1992).
- [15] S. Saito, A. Oshiiyama. Phys. Rev. Lett.66,2637 (1991).
- [16] W.Y. Ching, M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W.G. Harter, F.T. Chan Phys. Rev. Lett. 67, 2045 (1991).

- [17] S. Narita, K. Ohashi, H. Kobayashi, T. Shibuya. Fullerene Science&Technology 1, 291 (1993).
- [18] I. Laszlo, L. Udvardi Chem. Phys. Lett. 136, 418 (1987).
- [19] K. Yabana, G.F. Bertsch. Chem. Phys. Lett. 197, 32 (1992).
- [20] Z. Gasyna, P.N. Schatz, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Chem. Phys. Lett. 183, 283 (1991).
- [21] C. Reber, L. Yee, J.Mc Kiernan, J.I. Zink, R.S Williams, W.M. Tong, D.A.A. Ohlberg, R.L. Whetten, F.Diederich. Chem. Phys. Lett. 95, 2127 (1991).
- [22] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B 51, 4547 (1995).
- [23] S. Kazaoui, R. Ross, N. Minami. Phys. Rev. B 52, R11665 (1995).
- [24] R. W.Lof, M.A. van Venedaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. Lett. 68, 3924 (1992).
- [25] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto. J.Chem. Phys. 97, 6496 (1992).
- [26] Li X.D. Evolution of the localized surface plasmon resonance and electron confinement effect with the film thickness in ultrathin Au films /X.D.Li, T.P. Chen, Y.Liu, K.C. Leong J. // Nanopart Res. – 2015.
- [27] Агранович В. М. Поверхностные поляритоны / В. М Агранович., Д. Л.Миллс – М.: Наука, 1985. – 526 с
- [28] Войтович, И. Д. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. - К. : Сталь, 2011. - 534 с.
- [29] Slavik R., Homola J., Ctyroky J., Brynda E. Novel spectral fiber optic sensor based on surface plasmon resonance // Sensors and Actuators, B. – 2001. – Vol.74 – P.106-111.
- [30] Карпенко Г. Д., Рубинштейн В. Л. Современные методы генерации осаждаемого вещества при нанесении тонкопленочных покрытий в вакууме. Минск:БелНИИИТИ, 1990 – 36 с.

- [31] Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн.: Учеб. Пособие для ПТУ. Кн. 6. Нанесение пленок в вакууме / Минайчев В. Е. – М.: Высш. шк., 1989. – 110 с.: ил.
- [32] Г.А. Киселев, Д.В. Багров, П.В. Горелкин, И.В. Яминский. Сенсор на основе атомно-силового микроскопа // Сенсор, – 2005, – No.4, – сс.22-26
- [33] Ельяшевич М.А. Спектроскопия. Физический энциклопедический словарь. — М., 1995; Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. — М., 1972;
- [34] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Springer, Berlin, 1995).
- [35] V. V. Klimov, Nanoplasmonics (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2013).
- [36] T. L. Makarova, Semiconductors **35**, 243 (2001).
- [37] M. Knupfer and J. Fink, Phys. Rev. B **60**, 10731 (1999).
- [38] S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H. J. Byrne, A. Eilmes and P. Petelenz, Phys. Rev. B **58**, 7689 (1998).
- [39] V. V. Sobolev and E. L. Busygina, Opt. Spectrosc. **86**, 404 (1999).
- [40] P. Milani, M. Manfredini, G. Guizzetti, F. Marabelli and M. I. Patrini, Solid State Commun. **90**, 639 (1994).