

УДК 533.17

## Газоструйный метод осаждения металлических наночастиц во фторполимерную матрицу\*

М.Н. Андреев<sup>1,2</sup>, И.С. Беспалов<sup>2</sup>, А.И. Сафонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: safonov@itp.nsc.ru

Представленная работа посвящена получению вакуумным газоструйным методом металлополимерных композитов, состоящих из наночастиц серебра, внесенных во фторполимерную матрицу, и изучению их оптических свойств. В работе проведены исследования зависимости оптической плотности в видимом диапазоне частот от структуры полученных образцов. Установлено, что полученные композитные покрытия обладают эффектом плазмонного резонанса.

**Ключевые слова:** газоструйное осаждение, металлополимер, наночастицы серебра, фторполимер, композитные покрытия, оптические свойства, плазмонный резонанс.

### Введение

За последнее время появилось большое количество работ, посвященных изучению свойств металлических наночастиц в вакууме, жидких средах, на поверхности подложки или в слое тонких полупроводниковых пленок. Новый интерес обусловлен одной из особенностей некоторых наноразмерных металлических систем — возможностью возбуждать плазмонный резонанс (плазмон — коллективное колебание свободных электронов в металле). При совпадении частоты внешнего электромагнитного поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает явление так называемого плазмонного резонанса, приводящее к резкому усилению поля на поверхности частицы и увеличению сечения поглощения. Известно [1], что значения резонансных частот критически зависят, прежде всего, от параметров самих наночастиц, таких как размер, форма и материал. Также на оптические свойства частиц могут оказывать влияние диэлектрические свойства окружающей среды. Варьирование этих параметров позволяет настраивать систему резонансов на эффективное взаимодействие со светом. Относительно недавно явление плазмонного резонанса было предложено использовать для усиления поглощения и, соответственно, повышения эффективности солнечных элементов на основе тонкопленочного кремниевого покрытия [2]. Резонансные частоты благородных металлов (предпочтительно серебра и золота), как известно [3], лежат в видимой и ИК-областях спектра, что особенно интересно для приложений фотовольтаики.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” в рамках реализации мероприятия 1.3.1 (соглашение № 8539) и РФФИ (грант 12-08-00441-а).

Наноструктурированные металлополимеры объединяют свойства наночастиц металла и полимера. С одной стороны, наночастицы в большей мере сохраняют свойства в сравнении со свободными частицами. С другой — полимерное окружение позволяет избежать их коагуляции. В то же время работы по исследованию оптических свойств композитных структур (наночастиц металла в фторполимерной матрице) практически не встречаются.

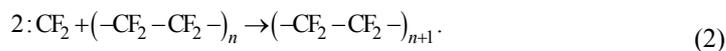
### Методика эксперимента

В представленной работе для получения нанокompозита используется метод газоструйного осаждения [4–6], который позволяет контролировать с достаточной точностью параметры процесса синтеза наночастиц металла и процесса осаждения композитов. Контролирование и регулирование этих процессов является важным для получения покрытий с определенной структурой, которая оказывает существенное влияние на возникновение эффекта плазмонного резонанса в заданном диапазоне длин волн. Суть применяемого метода состоит в том, что формирование композитного покрытия на подложке осуществляется путем попеременного осаждения на подложку серебряных наночастиц и фторполимерных компонент из двух сверхзвуковых струй. При этом использование сверхзвуковой струи для доставки фторполимерной компоненты к поверхности подложки, ввиду особенностей данного течения, позволяет защитить область осаждения покрытия от попадания в нее газов остаточной атмосферы вакуумной камеры. Более детальная информация об особенностях использования сверхзвуковой струи для напыления в вакууме приведена в обзоре [7] и расчетной работе [8].

На рис. 1 приведена схема метода газоструйного осаждения. Источник наночастиц серебра 1 представляет собой резистивно нагреваемый тигель со звуковым соплом. В тигель источника подается инертный газ (аргон), что позволяет формировать сверхзвуковую струю для направленной подачи наночастиц металла к поверхности подложки. Конструкция источника и метод синтеза подробно описаны в работе [6]. Осаждение фторполимерной матрицы осуществлялось из струи продуктов разложения газа окиси гексафторпропилена  $C_3F_6O$  (ОГФП) в вакуумном термическом реакторе 2. При нагреве свыше  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ОГФП разлагается с образованием дифторкарбена  $CF_2$  и трифторацетилфторида  $C_2F_4O$ .



Известно, что активный радикал дифторкарбен  $CF_2$  является основным источником мономеров при образовании тефлоноподобных покрытий в реакции полимеризации, происходящей согласно уравнению [9, 10]:



В работе [11] масс-спектрометрическими измерениями установлена зависимость концентрации  $C_2F_4$  в сверхзвуковой струе в зависимости от температуры в вакуумном термическом реакторе 2.

При осаждении использовались подложки из стекла и кремния, которые были закреплены на вращающемся цилиндре 3. Вращение цилиндра служило для последовательного осаждения компонент металлополимера. Для изменения характера взаимодействия струи с мишенью вся конструкция мишени устанавливалась на координатном устройстве.

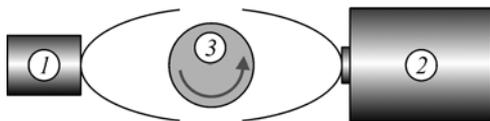


Рис. 1. Схема метода вакуумного газоструйного осаждения металлополимеров.

Выше отмечено, что резонансные свойства композита определяются в первую очередь оптическими свойствами входящих в него частиц металла. Поэтому во время проведения экспериментов варьировались параметры осаждения, которые отвечали, прежде всего, за размер наночастиц. Такими параметрами являлись температура источника серебра и давление смеси паров металла с аргоном [6]. В свою очередь, параметры термического реактора поддерживались постоянными.

Условия процесса осаждения:

- температура источника наночастиц серебра 920–990 °С;
- давление торможения в источнике 330–1180 Па (2,5–8,9 торр);
- температура термического реактора 415 °С;
- давление торможения в термическом реакторе 410 Па (3,1 торр);
- давление в камере осаждения 7–15 Па (0,05–0,11 торр);
- скорость вращения цилиндра 2–3 об/сек.

Дополнительно было проведено осаждение контрольной группы фторполимерных пленок без наночастиц серебра.

### Анализ результатов

Морфология поверхностей полученных композитных покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Leo-420. На рис. 2 представлен типичный для рассматриваемых условий образец морфологии композитного покрытия. Полученный металлополимер представляет собой пористую чешуйчатую структуру, образованную фторполимерной матрицей, с внедренными в нее наночастицами серебра. Для определения их среднего размера перед осаждением композита осуществлялось предварительное осаждение из источника серебра на контрольные кремниевые подложки. Затем в термический реактор подавалась ОГФП, подводился барабан с мишенями и происходил процесс осаждения металлополимера. После окончания эксперимента размер наночастиц определялся с помощью СЭМ диагностики. Гистограммы распределения осажденных наночастиц представлены на рис. 3. Из гистограмм видно, что пик распределения размеров осажденных наночастиц изменяется от 20 до 50 нм.

Полученные металлополимерные образцы были исследованы на предмет пропускания света в видимом диапазоне длин волн. Измерения проводились на спектрографе ДФС-485С. Результаты измерений для образцов, полученных при различных параметрах осаждения, представлены на рис. 4 (отмечены цифрами 1–4). Для сравнения также приведены значения оптической плотности фторполимерного покрытия (матрицы) без наночастиц серебра (5). Из графиков видно, что все образцы металлополимеров показывают пик поглощения в диапазоне длин волн 470–500 нм. Полученные образцы дополнительно были исследованы методами эллипсометрии. Результаты исследований подтвердили наличие в нанокompозитах эффекта плазмонного резонанса на указанных длинах волн. Можно заметить, что с изменением среднего размера наночастиц в образце наблюдается сдвиг спектра.

Полученные результаты сопоставлены с данными, представленными в работе [12] для частиц различного размера, находящихся в водном растворе. Спектр пропускания полученных

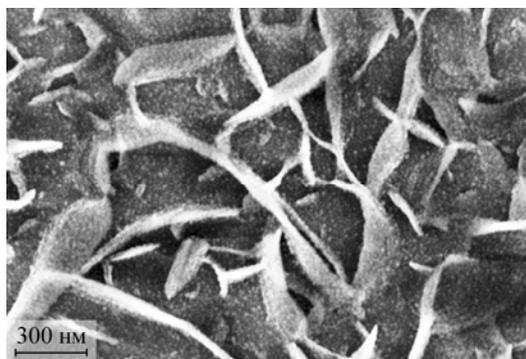


Рис. 2. Поверхность металлополимерного покрытия.

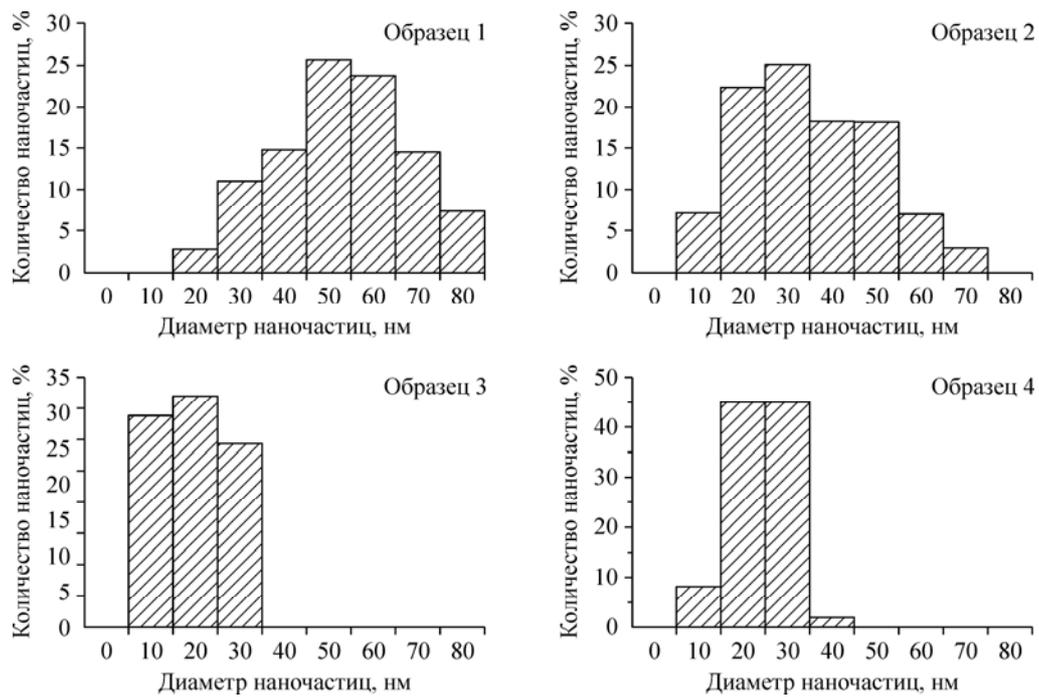


Рис. 3. Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам в полученных образцах.

композитных покрытий имеет смещение пика плазмонного резонанса на 50 нм в ИК-область по отношению к спектру, полученному для водной суспензии наночастиц серебра аналогичного размера. По-видимому, это связано с различными свойствами среды, окружающей наночастицы серебра.

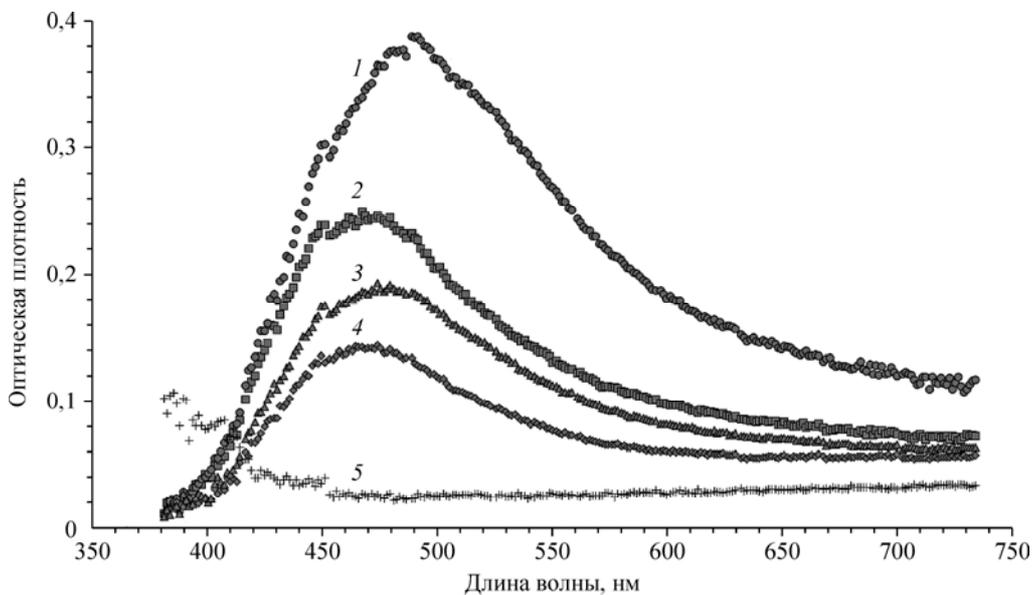


Рис. 4. Оптическая плотность покрытий, осажденных на поверхности стекла. Покрытия из фторполимера и наночастиц серебра со средним размером: 50 (1), 30 (2), 20 (3), 25 (4) нм; покрытие из фторполимера — 5.

### Заключение

Методом вакуумного газоструйного осаждения получены композитные покрытия, состоящие из матрицы фторполимера и внедренных в нее наночастиц серебра.

Исследования оптических свойств полученных образцов, осажденных при заданных условиях, показали наличие пика плазмонного резонанса в области длин волн 470–500 нм. Сопоставление спектров полученных образцов со спектрами суспензии наночастиц серебра аналогичного размера, находящихся в воде, показало наличие сдвига пика плазмонного резонанса по длине волны в ИК-область, что обусловлено, по-видимому, особенностями влияния фторполимерной матрицы.

Полученные результаты показывают возможность применения вакуумного газоструйного метода для осаждения композитных покрытий, обладающих уникальными оптическими свойствами, и открывают широкие перспективы его применения. В дальнейшем планируется продолжение исследований в этом направлении.

Авторы выражают благодарность А.К. Реброву, М.Ю. Плотникову и Н.И. Тимошенко за активное участие в дискуссиях, полезные замечания и помощь в оформлении результатов.

### Список литературы

1. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L., Schatz G.C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107. P. 668–677.
2. Atwater H.A., Polman A. Plasmonic for improved photovoltaic devices // *Nature Materials*. 2010. Vol. 9. 205 p.
3. Pillai S., Green M.A. Plasmonics for photovoltaic applications // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2010. Vol. 94. P. 1481–1486.
4. Rebrov A.K., Sharafudinov R.S., Shishkin A.V., Timoshenko N.I. Free C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> jet deposition of thin teflon-like films // *Plasma Processes and Polymers*. 2005. Vol. 2. P. 464–471.
5. Ребров А.К., Тимошенко Н.И., Шишкин А.В. Осаждение тонких тефлоноподобных пленок из сверхзвуковой струи C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> в вакууме // *ДАН*. 2004. Т. 399, № 6. С. 766–770.
6. Андреев М.Н., Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. Синтез серебряных наночастиц газоструйным методом // *Российские нанотехнологии*. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 85–88.
7. Rebrov A.K. Free jets in vacuum technologies // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2001. Vol. 19. P. 1679–1687.
8. Maltsev R.V., Plotnikov M.Yu., Rebrov A.K. Shock structure in low density gas mixture flows over cylinders and plates // *Phys. Fluids*. 2007. Vol. 19, No. 10. P. 10106102.
9. Lau K.K.S., Gleason K.K., Trout B.L. Thermochemistry of gas phase CF<sub>2</sub> reactions: a density functional theory study // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113, No. 10. P. 4103–4108.
10. Cruden B.A., Gleason K.K., Sawin H.H. Ultraviolet absorption measurements of CF<sub>2</sub> in the parallel plate pyrolytic chemical vapour deposition process // *Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. P. 480–486.
11. Сафонов А.И. Масс-спектрометрия продуктов пиролиза окиси гексафторпропилена при адиабатическом расширении // *ПМТФ*. 2011. Т. 52, № 3. С. 196–201.
12. Evanoff D., Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // *ChemPhysChem*. 2005. Vol. 6, No. 7. P. 1221–1231.

*Статья поступила в редакцию 17 сентября 2012 г.*