

Плазмонная спектроскопия водного раствора фталоцианина меди, адсорбированного на поверхности серебра

С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. И. Пустовой, В. В. Светиков

Современные технологические операции в микроэлектронике, интегральной фотонике, а также в современных биомедицинских исследованиях требуют прецизионных измерений геометрических и диэлектрических параметров наноразмерных слоёв. В некоторых случаях из-за специфики формирования нанометровых слоёв, заключающейся в островковом (кластерном) механизме роста на начальных стадиях, использование традиционных оптических методов не позволяет получить объективную информацию. Настоящая статья посвящена исследованию метода контроля параметров формирования кластерных нанометровых плёнок с помощью плазмонной спектроскопии.

Ключевые слова: фталоцианин, тонкие пленки, лазерное излучение, поверхностный плазмонный резонанс.

Введение

Современные технологические операции в микроэлектронике, интегральной фотонике, а также в современных биомедицинских исследованиях требуют прецизионных измерений геометрических и диэлектрических параметров наноразмерных слоёв. В некоторых случаях из-за определенной специфики формирования нанослоёв, заключающейся в островковом (кластерном) механизме роста на начальных стадиях, использование традиционных оптических методов не позволяет получить объективную информацию. Это заставляет искать новые методы контроля параметров формирования кластерных нанометровых плёнок. Одним из таких перспективных методов, по нашему мнению, является плазмонная спектроскопия. Заметим, что поверхностные плазмоны (ПП), представляющие собой разновидность p -поляризованных поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ), направляемых проводящей поверхностью, уже достаточно широко применяются

в спектроскопии поверхности и в сенсорных устройствах.

Целью представленной работы являлось исследование метода контроля параметров формирования кластерных нанометровых плёнок, основанного на плазмонной спектроскопии.

Постановка работы

В данной работе для исследования адсорбционных свойств красителей на поверхности металлических плёнок в качестве модельного вещества был взят фталоцианин, так как этот краситель и его металлокомплексы (металлфталоцианины) широко применяются и исследуются в физических и химических приборах в качестве активной молекулярной части фотоэлектрических преобразователей и химических сенсоров.

Молекула фталоцианина или, точнее, фталоцианиновый комплекс – это органическое соединение, состоящее из четырех изоиндольных групп, соединенных в макроцикл четырьмя мезоатомами азота. Данная молекула состоит из 56 атомов и имеет эффективный радиус примерно 15 Å. В центр молекулы может быть помещен любой атом комплексообразующего металла.

Исследование свойств красителей часто начинается с осаждения их разными способами на подложку обычно кварцевого стекла в зависимости от задачи исследования моно- или полислоями. Известно, что поверхность, на которую осаждается любое вещество, в том числе и молекулы фталоцианина, часто сильно влияет на свойства и структуру наносимой плёнки. Процесс заполнения

Виноградов Сергей Владимирович, старший научный сотрудник.

Кононов Михаил Анатольевич, старший научный сотрудник.

Пустовой Владимир Иванович, зав. отделом «Лазерная физика».

Светиков Владимир Васильевич, старший научный сотрудник.

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. 8(499) 503-83-25. E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2017 г.

© Виноградов С. В., Кононов М. А., Пустовой В. И., Светиков В. В., 2018

поверхности фталоцианиновыми комплексами и другими красителями [1–5] предполагает, что существуют различные типы ориентации молекул в растущем слое (наклонная, параллельная поверхности и др.)

Авторы попытались методом поверхностной плазмонной спектроскопии определить некоторые количественные характеристики роста молекулярного слоя (РсМ) на поверхности подложки. Конкретная задача состояла в изучении адсорбции на поверхность серебра из водного раствора молекул фталоцианина.

Методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовался сильно разбавленный водный раствор красителя (РсМ) с концентрацией 10^{-6} – 10^{-8} г/моль. Из литературы известно, что при осаждении из водного раствора адсорбция фталоцианина на поверхности подложки приводит к образованию полимерных агрегатов, включающих очень большое количество молекул. Хотя в свободном состоянии в водном растворе агрегация, т. е. образование молекулами надмолекулярных ансамблей, характерна только для концентрированных растворов или, как в нашем случае, на поверхности в конденсированном состоянии.

В наших экспериментах подложкой служила металлическая поверхность серебра Ag. Выяснилось, что из водного раствора с вышеуказанной концентрацией красителя 10^{-6} – 10^{-8} г/моль процесс адсорбции на поверхности подложки молекул фталоцианина представляет собой не полное заполнение, а фрагментарное с образованием островков красителя.

Островковое заполнение поверхности металла связано с тем, что агрегация сильнее проявляется в растворителях с более низкой диэлектрической константой, в которых экранирование взаимодействия между молекулами фталоцианина минимально, что и определяет склонность фталоцианинов к агрегации на поверхности в виде несплошной плёнки.

Для исследования процесса адсорбции красителя на поверхности подложки использовался метод, основанный на измерении оптического сигнала при нарушении полного внутреннего отражения (НПВО). Для визуализации подобного эффекта используются различные оптические схемы в зависимости от параметров и условий проводимого наблюдения. В нашем устройстве для возникновения НПВО использовалась схема Кречмана [6], в которой обеспечивалось поглощение излучения за счёт возбуждения поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ) и резонансного

взаимодействия её с поверхностной плазмонной волной. Данное явление известно как поверхностный плазмонный резонанс (ППР). Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

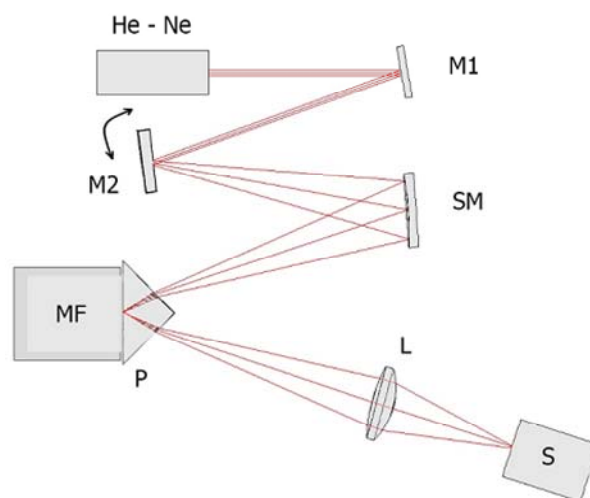


Рис. 1. Схема экспериментального стенда для проведения измерений методом плазмонного резонанса, состоящего из He-Ne-лазера, зеркала M1, поворотного зеркала M2, сферического зеркала SM, призмы P, магнетронного узла напыления MF, линзы L, датчика интенсивности S.

Поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ) интересны благодаря своим свойствам распространяться в узком поверхностном слое. Они нашли широкое применение в научных приложениях: в исследованиях поверхности полупроводников и металлов, в исследованиях переходных, адсорбционных и окисных слоёв, в исследованиях всевозможных физических и химических процессов, протекающих на поверхности. В основе таких исследований могут быть различные методы, например, такие как измерение люминесценции в локализованной области на поверхности, рамановское рассеяние, измерение интенсивности поля ПЭВ в локальной области, а также фазовая и фурье-спектрометрия. Наряду с перечисленными методами используются и классические, основанные на измерении параметров возбуждения ПЭВ. Знание диэлектрической проницаемости поверхностного слоя и его изменение в ряде случаев представляет значительный интерес.

Авторы для данной работы создали измерительный стенд и провели на нём предварительные исследования [7–9]. Методика эксперимента заключалась в том, чтобы получить резонансные кривые для различных моментов осаждения плёнок и смоделировать в программе MathCad процесс образования слоя красителя. Так как в эксперименте использовалась схема Кречмана, то основным элементом для регистрации ПЭВ и получения резонансной кривой служила 90° -призма с нанесённой на её гипотенузную грань плёнки се-

ребра. Осаждение красителя происходило из водного раствора. Для удобства и точности регистрации данных мы использовали призму из оптически плотного стекла ТФ5 с показателем преломления $n = 1,755$.

Данный выбор материала призмы связан со следующими обстоятельствами. Из теории поверхностных плазмонов известно, что (в силу условий возбуждения ППР) одним из параметров, влияющих на поглощение падающей на поверхность металла со стороны призмы ЭМВ, является среда, контактирующая с металлической плёнкой. Из законов геометрической оптики следует, что граница полного внутреннего отражения для оптически более плотной призмы ближе к нормали, чем в случае с призмой с меньшим показателем преломления. Когда среда, контактирующая с металлической плёнкой, представляет собой воздух ($n = 1$), то удобнее использовать обычную призму. Когда указанной средой является вода ($n = 1,33$), то минимум резонансной кривой уходит далеко вправо в сторону больших углов. Это затрудняет измерение параметров ППР, поэтому удобнее использовать призму из оптических стекол с показателем преломления $n = 1,7$ или больше, что и было выполнено в нашем случае.

Определение диэлектрических и геометрических параметров плёнок

В геометрии Кречмана на поверхности серебряных плёнок, нанесённых на гипотенузную грань призмы, возбуждались поверхностные плазмоны. Для эксперимента, как сказано выше, использовались призмы, изготовленные из оптического стекла марки ТФ5 с показателем преломления $n = 1,755$. В устройстве применялся He-Ne-лазер с длиной волны возбуждающего излучения $\lambda = 632,8$ нм.

Измерения проводились при комнатной температуре. При этом в качестве приёмника излучения можно использовать фотодиод ФД-24К, который для линеаризации динамической характеристики может быть включён по схеме усилителя тока. Но в нашем случае, поскольку использовался лазер с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм, для фиксации сигнала применялась CCD-камера. Полученный сигнал вводился в компьютер через USB-порт и обрабатывался программой, созданной в среде LabView.

Были проведены две серии экспериментов, в которых возбуждались поверхностные электромагнитные волны на серебряной плёнке, контактирующей с водными растворами фталоцианинов различной концентрации, а именно, 10^{-6} – 10^{-8} г/моль в воде – в первой серии опытов и менее 10^{-8} г/моль

во второй серии. Плёнка серебра на призму наносилась методом магнетронного напыления, толщина плёнки составляла примерно 54 нм. Контроль толщины осуществлялся по методике, описанной в работах [10, 11]. Изменение угла падения возбуждающего излучения производилось за счёт использования поворотного зеркала М2 (см. рис. 1). Сбор данных с датчика интенсивности S осуществлялся программно-управляемым способом и был синхронизирован с поворотным зеркалом. Управление измерениями и углом поворота зеркалом осуществлялось программным обеспечением, написанным на графическом языке LabView [12].

Обсуждение результатов экспериментов

Целью экспериментов было обнаружение зависимостей контраста отражения при возбуждении ПЭВ и измерение угловой ширины на полувысоте отражённого лазерного излучения от номера пробы. Характерный вид кривых зависимости интенсивности отражения от угла падения при возбуждении ПЭВ в растворе фталоцианина приведён на рис. 2. Для характеристики контраста отражения использовалась величина, равная разности максимума и минимума в отражении лазерного пучка (величина Height на рис. 2).

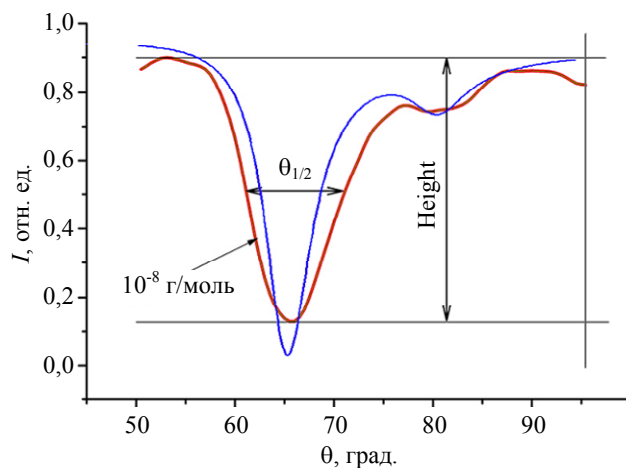


Рис. 2. Характерный вид зависимости интенсивности отражения I от угла падения θ при возбуждении поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ). Синяя кривая – расчётная, красная кривая – экспериментальная для концентрации 10^{-8} г/моль.

На рис. 2 приведены характерные экспериментальные и расчётные данные, полученные при измерениях растворов фталоцианина. Расчётная кривая – синяя, а экспериментальная кривая – красная. Видно, что имеет место достаточно хорошее совпадение между этими кривыми. Экспериментальная кривая соответствует концентрации

фталоцианина, равной 10^{-8} г/моль. Параметры расчётной кривой для данной концентрации дают следующие значения параметров плёнки: заполнение поверхности подложки красителем – 15 %, толщина островков – 24,2 нм, диэлектрическая константа $\epsilon' = 2$.

Эксперименты с растворами фталоцианинов показали, что при увеличении концентрации раствора фталоцианина в воде пики сливаются в один со сдвигом в сторону больших углов. Расстояние между пиками определяется величиной диэлектрической константы, при увеличении которой положение глубокого пика не изменяется, а пик красителя резко уходит в сторону больших углов. Были обработаны серии растворов и с меньшей концентрацией фталоцианина. Но подобные пики там наблюдаются слабо.

Линейная аппроксимация измеренных кривых показывает общую тенденцию измеренных зависимостей от номера раствора. Было установлено, что с увеличением номера (растворения) происходит незначительное уменьшение контрастности с одновременным существенным уменьшением полуширины $\theta_{1/2}$. В случае, если номер измеряемого раствора пропорционален степени его разведения водой, то видно, что с увеличением степени разведения раствора уменьшается контраст и уменьшается полуширина. Последнее обстоятельство свидетельствует об уменьшении потерь поверхностной волны при её распространении по границе раздела сред «металл–жидкость».

Исследования водных растворов фталоцианинов и воды методом плазмонного резонанса, при котором контролируемые параметрами были глубина провала в кривой интенсивности отражения и её ширина на полувысоте, показал явную зависимость контролируемых параметров от степени раствора для фталоцианинов.

Применённое устройство изменения угла падения света на грань призмы и процедура опроса измерительных элементов, реализованная на LabView, показала возникновение неконтролируемой ошибки в измерении абсолютного значения угла падения из-за машинных задержек с синхронизацией начала измерений. В связи с этим для

повышения чувствительности метода плазмонного резонанса в дальнейшем необходимо внести изменения в схемы измерений.

Заключение

В ходе проведенных экспериментов с использованием метода плазмонной спектроскопии показано, что из водного раствора с концентрацией 10^{-6} – 10^{-8} г/моль процесс адсорбции на поверхности подложки молекул фталоцианина представляет собой не полное заполнение поверхности подложки, а фрагментарное с образованием островков красителя. Методом моделирования возбуждения ПЭВ были определены степень заполнения поверхности молекулярными кластерами, их толщина и диэлектрическая проницаемость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedoruk G. G., Sagaidak D. I., Misevich A. V., Pochtenny A. E. // Sens. Act. B48. 1998. P. 351.
2. Ломова Т. Н., Соколова Т. Н. В кн. «Успехи химии порфиринов». 1999. Т. 2. С. 167.
3. Киреев С. Г., Романовский Б. В., Спиридонов С. Э. // ЖФХ. 1988. № 62. С. 999.
4. Борисенкова С. А., Климова Т. Е., Мокишин В. М. // ЖФХ. 1986. № 60. С. 2607.
5. Sakamoto K., Okumura E., Hirohashi R. Phthalocyanine as Functional Dyes. -IPC: Tokyo, Japan, 2004.
6. Kretschmann E, Raether H. // Z. Naturforsch. 1968. P. 2135.
7. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Савранский В. В. // Краткие сообщения по физике. 2015. Т. 42. № 1. С. 21.
8. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Прикладная физика. 2015. № 1. С. 11.
9. Виноградов С. В., Кононов М. А., Валянский С. И., Макаров А. Г., Савранский В. В. Краткие сообщения по физике. 2012. № 1. С. 20.
10. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Савранский В. В., Тишков В. В. // Прикладная физика. 2017. № 4. С. 5.
11. Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Савранский В. В., Тишков В. В. // Прикладная физика. 2017. № 6. С. 98.
12. Виноградов С. В., Кононов М. А. // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 4. С. 343.

Plasmonic spectroscopy of the water solutions of the copper phthalocyanine adsorbed on a silver surface

S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. I. Pustovoi, and V. V. Svetikov

A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Received December 20, 2017

Modern technological operations in microelectronics, integrated photonics, as well as in modern biomedical researches require the precision measurements of geometric and dielectric parameters of nanoscale layers. In some cases, because of the specificity of the formation of nanometer layers, namely an island (cluster) growth mechanism in the initial stages, the use of traditional optical methods do not allows to get objective information. This article is devoted to the study of a method for controlling parameters of the formation of clustered nanometer films by the method of plasmon spectroscopy.

Keywords: thin films, phthalocyanine, laser radiation, surface plasmon resonance.

REFERENCES

1. G. G. Fedoruk, D. I. Sagaidak, A. V. Misevich, and A. E. Pochtenny, *Sens. Act.* **B48**, 351 (1998).
2. T. N. Lomova and T. H. Sokolov, in *Book: Successes of chemistry porphyry*. Vol. 2. P. 167 (1999) [in Russian].
3. S. G. Kireev, B. B. Romanovsky, and S. E. Spiridonov S.E., *Sov. Journal of Physical Chemistry A.* No. 62, 999 (1988).
4. S. A. Borisenkova, L. E. Klimov, and V. M. Mokshin. *Sov. Journal of Physical Chemistry A.* No. 60, 2607 (1986).
5. K. Sakamoto, E. Okumura, and R. Hirohashi, *Phthalocyanine as Functional Dyes*. (IPC: Tokyo, Japan, 2004).
6. E. Kretschmann and H. Raether, *Z. Naturforsch.* 2135 (1968).
7. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, and V. V. Savranskii, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **42** (1), 30 (2015).
8. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov, *Prikl. Fiz.*, No. 1, 11 (2015).
9. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, S. I. Valjanskij, A. G. Makarov, and V. V. Savransky, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, No. 1, 20 (2012).
10. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, V. V. Savransky, and V. V. Tishkov, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 5 (2017).
11. S. I. Valjanskij, S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, V. V. Savransky, and V. V. Tishkov, *Prikl. Fiz.*, No. 6, 98 (2017).
12. S. V. Vinogradov and M. A. Kononov, *Usp. Prikl. Fiz.* **4** (4), 343 (2016).