УДК 533.17

ГАЗОСТРУЙНЫЙ МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ВО ФТОРПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Андреев М.Н.[1,2], Беспалов И.С.[2], Ребров А.К.[2], Сафонов А.И.[2], Тимошенко Н.И.[2]

[1]*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*

Представленные результаты поисковой научно-исследовательской работы получены в рамках реализации мероприятия 1.3.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», а также при поддержке грантами РФФИ: 12-08-00441-а, 12-08-31001.

АННОТАЦИЯ

Рассматриваются условия получения композитных структур наночастиц серебра во фторполимерной матрице газоструйными методами. Осаждение проводилось на подложки из стекла и кремния из двух струй: инертного газа с наночастицами металла и струи продуктов пиролиза окиси гексафторпропилена. Варьируемыми параметрами были давление в камере торможения источника серебра и его температура.

Проведены исследования зависимости величины пропускной способности полученных образцов от длины волны падающего излучения в видимом диапазоне. Установлено, что полученные композитные покрытия обладают эффектом плазмонного резонанса. Резонансный пик при заданных условиях наблюдался в области излучения 450 – 480 нм. Частота плазмонного резонанса не менялась для всех образцов, полученных при используемых газодинамических режимах.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенностей некоторых наноразмерных металлических систем является возможность возбуждения плазмонных резонансов (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, 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.

В связи с перспективой использования систем с эффектом плазмонного резонанса, например, в производстве солнечных элементов [2], на сегодня большое количество работ посвящёно изучению свойств металлических частиц в вакууме, жидких средах, на поверхности подложки или в слое тонких полупроводниковых плёнок. В то же время работы по исследованию свойств композитных структур наночастиц металла в полимерной матрице практически не встречаются.

Композитные металлополимеры объединяют свойства наночастиц и полимера. С одной стороны частицы по большей части сохраняют свойства по сравнению со свободными частицами. С другой – полимер позволяет во многом избежать слипания (коагуляции) и окисления наночастиц в атмосфере воздуха.

В представленной работе приведены результаты исследования по осаждению композитных покрытий, состоящих из фторполимерной тефлоноподобной матрицы и наночастиц серебра. Тефлон – полимер, стойкий к воздействию практически любых кислот, растворителей, щелочей, известный к тому же своей биологической

инертностью – даёт возможность изготовления покрытий с его содержанием для использования, например, в агрессивных средах.

Резонансные частоты благородных металлов (предпочтительно серебра и золота), как известно [3], лежат в видимой и ИК-области спектра, что особенно интересно для приложений фотовольтаики. Поэтому в качестве материала наночастиц было выбрано серебро.

Получение композита происходит методом газоструйного осаждения, который позволяет контролировать с достаточной точностью параметры процесса осаждения, что является немаловажным, т.к. на практике получение плёнок с эффектом плазмонного резонанса в заданном диапазоне частот связано с проблемой точного регулирования параметров самого процесса роста.

Представленная работа посвящена получению фторполимерных композитных структур с наночастицами серебра методом газоструйного осаждения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Суть применяемого метода состоит в том, что формирование композитного покрытия на подложке осуществляется путём попеременного осаждения на подложку серебряной и фторполимерной компонент из двух сверхзвуковых струй. При этом использование сверхзвуковой струи для доставки предшественника к поверхности подложки, в виду особенностей данного течения, позволяет защитить область осаждения покрытия от попадания в неё газов остаточной атмосферы вакуумной камеры.

На рис.1 приведена схема метода газоструйного осаждения. Источник наночастиц серебра (1) представляет собой резистивно нагреваемый тигель со звуковым соплом. Проведённые исследования [4] показали, что наночастицы серебра в данном источнике образуются внутри тигля над зеркалом расплава. Для формирования сверхзвуковой струи и направленного перемещения наночастиц металла к подложке в источник дополнительно подавался инертный газ (аргон).

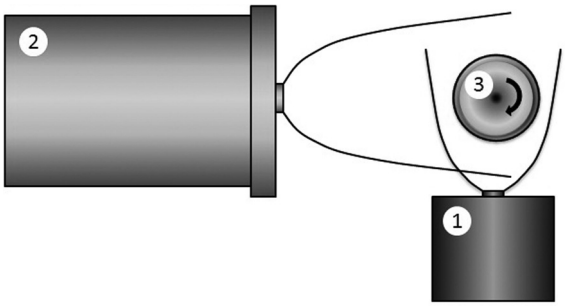

Рис.1 Схема участка газоструйного метода осаждения металлополимеров [5].

Осаждение фторполимерной матрицы осуществлялось из струи продуктов разложения газа окиси гексафторпропилена (C_3F_6O, ОГФП) в вакуумном термическом реакторе (2). При нагреве свыше 150°С ОГФП разлагается с образованием дифторкарбена CF_2 и трифторацетил-фторида C_2F_4O [6]:

$$C_3F_6O \xrightarrow{T \geq 150^oC} : CF_2 + C_2F_4O$$

Известно [7], что активный радикал дифторкарбен CF_2 является основным источником мономеров при образовании тефлоноподобных покрытий в реакции полимеризации, происходящей согласно уравнению

$$2 : CF_2 + \left(-CF_2 - CF_2 -\right)_n \rightarrow \left(-CF_2 - CF_2 -\right)_{n+1}$$

При осаждении использовались подложки из стекла и кремния, которые были закреплены на вращающемся цилиндре (3). Вращение цилиндра обеспечивалось электроприводом и служило для последовательного осаждения компонент металлополимера. Вся конструкция мишени устанавливалась на координатном устройстве.

Резонансные свойства композита обеспечиваются, в первую очередь, оптическими свойствами входящих в него частиц металла. Поэтому во время проведения экспериментов варьированию подвергались именно те параметры осаждения, которые отвечали, прежде всего, за размер и концентрацию наночастиц. Таковыми параметрами являлись температура источника серебра и давление смеси паров металла с аргоном. В свою очередь параметры термического реактора поддерживались постоянными.

Параметрические данные 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 плёнок без наночастиц серебра.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология поверхности полученных покрытий была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис.2 представлен пример изображения морфологии поверхности композитной плёнки. Фотография сделана на электронном микроскопе FIB Crossbeam 1540 XB.

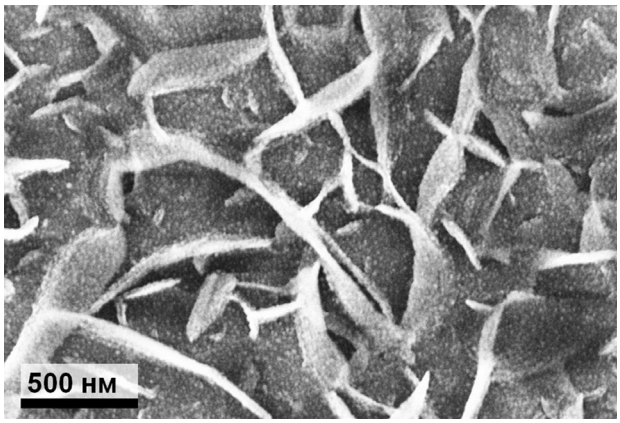

Рис.2 Фотография поверхности композитной плёнки с наночастицами серебра.

Металлополимер представляет собой пористую чешуйчатую фторполимерную матрицу с внедрёнными в неё частицами серебра. Характерный размер чешуек составляет порядка 500 нм. Средний размер внедрённых наночастиц серебра составляет около 20 нм.

Полученные образцы были исследованы на предмет пропускания света в видимом диапазоне частот. Измерения проводились на спектрографе ДФС-485С. Результаты измерений для нескольких образцов, полученных при различных давлении в камере торможения и температуре источника наночастиц серебра, представлены на рис.3 (отмечены цифрами: 2 – 340 Па, 920°С, 3 – 620 Па, 920°С, 4 – 350 Па, 990°С, 5 – 650 Па, 990°С). Для сравнения также приведены значения оптической плотности фторполимерного покрытия (матрицы) без наночастиц серебра (1).

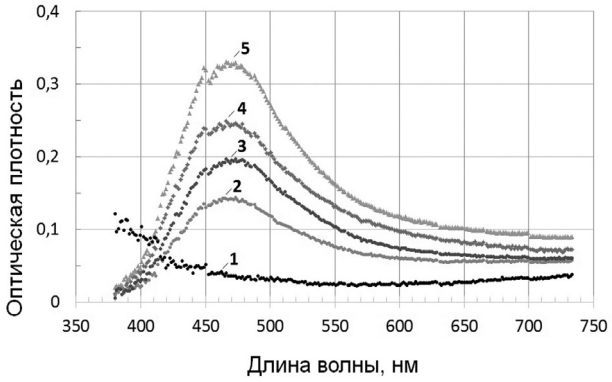

Рис.3 Оптическая плотность плёнок, полученных на стекле.

Из графиков видно, что все образцы металлополимеров, полученные при исследуемых параметрах осаждения, показывают пик поглощения в диапазоне частот 450 – 480 нм. Методами эллипсометрии было подтверждено наличие в нанокомпозитах эффекта плазмонного резонанса при этих частотах.

ВЫВОДЫ

Использование методов газоструйного осаждения позволило провести осаждение композитных покрытий с эффектом плазмонного резонанса. Покрытие состояло из матрицы фторполимера и внедрённых в неё наночастиц серебра.

Исследования оптических свойств образцов, полученных при заданных условиях осаждения, показали наличие пика плазмонного резонанса в области длин волн 450 – 480 нм для видимого света. Частота плазмонного резонанса в образцах оставалась практически постоянной при всех используемых газодинамических режимах осаждения.

Результаты представленного исследования могут быть востребованы в разработке технологии получения газоструйными методами композитных наноструктурированных покрытий с эффектом плазмонного резонанса.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. //J. Phys. Chem. B 2003, 107, 668-677.
2. Harry A. Atwater, Albert Polman. Plasmonic for improved photovoltaic devices. // Nature Materials, Vol. 9, March, 2010.
3. S. Pillai, M.A.Green. Plasmonics for photovoltaic applications. //Solar Energy Materials & Solar Cells, 94 (2010), 1481–1486.
4. Андреев М.Н., Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. Синтез серебряных наночастиц газоструйным методом. // Российские нанотехнологии. Том 6, № 9 - 10, с. 85 - 88, 2011.
5. Патент РФ № 2009101538. А.К. Ребров, А.И. Сафонов, Н.И. Тимошенко. Способ газоструйного нанесения наноразмерных металлополимерных покрытий. 19 января 2009 г.
6. Kenneth K.S. Lau, K.K. Gleason, Bernhardt L. Trout. Thermochemistry of gas phase CF2 reactions: A density functional theory study. //J. Chem. Phys. Vol. 113. No. 10. 8 September 2000.
7. Cruden B. A., Gleason K. K., Sawin H. H. Ultraviolet absorption measurements of CF2 in the parallel plate pyrolytic chemical vapour deposition process. //Appl. Phys, 35, pp.480-486 (2002).