

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМОННЫХ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь; rogachevav@mail.ru.

Введение. Плазмонное резонансное поглощение характерно для наноконпозиционных металлсодержащих полимерных покрытий, обладающих достаточно низкой плотностью проводящих частиц и относительно узким их распределением по размеру (в диапазоне 1...5 нм). При этом параметры поглощения определяются химическими свойствами полимерной матрицы, природой межфазного взаимодействия, что используется при создании новых материалов с нелинейными оптическими свойствами, в частности элементов сенсоров.

Цель работы — определение закономерностей осаждения плазмонных металл-полимерных покрытий их газовой фазы, образующейся электроннолучевым диспергированием полимера и испарением соли металла.

Материалы и методы. Покрытия осаждали из газовой фазы, формируемой воздействием на мишень низкоэнергетического потока электронов с энергией 800—1600 эВ и плотностью тока 0,01—0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился в вакуумной камере при начальном давлении остаточных газов $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Диспергирование осуществляли как в условиях лазерного ассистирования (в качестве источника лазерного излучения применялся лазер L-2137U+HG-5), так и без него. В качестве материала мишени использовали смеси порошков полимеров ПТФЭ, ПММА, полиэтиленгликоля и соли металлов AgNO₃, Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, AgBr. Подложками при проведении ИК, ВИД спектроскопии служили пластины NaCl, атомно-силовых исследований — пластины монокристалла кремния. Термообработку сформированных покрытий осуществляли в вакууме при температуре до 500 °С в течение 60 минут.

Результаты и обсуждение. Установлено, что при воздействии электронов на мишень, содержащую полимер и соль металла, происходит ее разложение и образующиеся наночастицы переносятся летучими продуктами диспергирования полимера на поверхность подложки. При этом практически всегда в покрытии регистрируется наличие соли. Поэтому проведение дополнительного отжига таких покрытий является, как правило, необходимым условием формирования однородных систем. На примере покрытий, полученных диспергированием смеси полиэтиленгликоль-AgNO₃ показано, что наиболее интенсивное плазмонное поглощение наблюдается при определенных режимах термообработки покрытий. Нагрев его до высокой температуры приводит к интенсификации процессов коалесценции, образованию крупных частиц, не проявляющих резонансное поглощение.

Отметим также, что термообработка соли при оптимальных режимах в присутствии полимера позволяет формировать в полимерной матрице систему изолированных наночастиц металла.

С целью повышения однородности осаждаемых металл-полимерных слоев предлагается процесс электроннолучевого диспергирования проводить в условиях лазерного ассистирования. Сформированное в условиях лазерного ассистирующего воздействия покрытие характеризовалось широким плазмонным пиком. В электронном спектре покрытия, осажденного из газовой фазы в отсутствие лазерного воздействия, практически отсутствовало какое-либо поглощение. Установлено также, что лазерное ультрафиолетовое ассистирующее воздействие на ПММА дополнительно инициирует процессы деструкции по реакциям Норриша I и II типов, что в сочетании с активационной обработкой генерируемых низкомолекулярных фрагментов первичным и вторичным электронным потоком приводит к интенсификации процессов вторичной полимеризации, к формированию более гладких покрытий и, как показали результаты ИК-спектроскопии, с меньшим содержанием боковых кислородсодержащих групп [1].

В целом, при формировании покрытий в условиях лазерного ассистирования электроннолучевого диспергирования более активно протекают процессы образования наночастиц серебра, которые при последующем отжиге оказывают автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Дополнительная термообработка приводит к формированию более однородной структуры с меньшей высотой выступов. Показано, что лазерное ассистирующее воздействие при электронно-лучевом диспергировании смеси порошков ацетата цинка и ПЭ инициирует разложение соли цинка и образование наностержней оксида цинка в покрытии ПЭ.

Композиционные покрытия на основе ПММА и ацетата цинка, осажденные без лазерного ассистирования после термообработки при 200 °С, имеют плазмонное поглощение вблизи 338 нм (3,4 эВ). Методом АСМ установлено наличие в матрице ПММА достаточно крупных не сплошных образований, имеющих слоистую структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора № Т16КИГ-001 от 20.07.2016 г.

1. Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые их активной газовой фазы / Под. ред. А. В. Рогачева. — М.: Радиотехника. — 2016