

PACS numbers: 42.70.-a, 68.47.Pe, 68.65.Ac, 73.20.Mf, 78.67.-n, 81.16.Dn, 82.70.-y

2D-структуры на основе ансамблей монодисперсных нанокристаллов золота

Н. А. Матвеевская, Ю. В. Ермолаева, Ю. И. Пазюра,
Ю. Н. Саввин, А. В. Толмачев

*НТК «Институт монокристаллов»,
Институт монокристаллов НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

Установлены параметры темплатного формирования монослоев нанокристаллов (НК) Au с дисперсией по размерам $\leq 15\%$ на модифицированных кварцевых подложках с контролируемой степенью заполнения подложки нанокристаллами (30–80%). Характеризацию полученных монослоев проводили с использованием методов электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и оптической спектроскопий. Показано, что наличие межчастичных контактов в монослое приводит к дополнительному поглощению в области 600–700 нм наряду с основным плазмонным поглощением (537 нм) в спектре. Для предотвращения межчастичных контактов в пленочной 2D-структуре были получены растворы гетеронаночастиц состава Au(ядро)/SiO₂(защитная оболочка) с заданной толщиной SiO₂ оболочки (5–50 нм) и сформированы моно- и многослойные пленочные структуры на их основе. Для формирования многослойных структур с количеством слоев $n = 1–20$, содержащих гетеронаночастицы Au/SiO₂ использовали метод самосборки из водной среды (Layer-by-Layer (LbL) assembly). Изучены спектры поглощения (плазмонный резонанс) полученных 2D-структур и их изменения в зависимости от геометрических параметров гетеронаночастиц Au/SiO₂ и их концентрации в пленочной структуре (количество слоев — n). Полученные 2D-структуры гетеронаночастиц Au/SiO₂ перспективны для создания новых оптических и нелинейно-оптических материалов с регулируемым набором функциональных свойств.

Встановлено параметри темплатного формування моношарів нанокристалів (НК) Au з дисперсією по розмірах $\leq 15\%$ на модифікованих кварцових підложках з контрольованим ступенем заповнення підложки нанокристаллами (30–80%). Характеризацію одержаних моношарів виконували з використанням метод електронної мікроскопії, Рентгенової фотоелектронної та оптичної спектроскопії. Показано, що наявність контактів між частинками в моношарі призводить до додаткового вбирання в області 600–

700 нм поряд з основним плазмонним вбиранням (537 нм) в спектрі. Для запобігання контактів між частинками в 2D-структурі були одержані розчини гетеронаночастинок складу Au(ядро)/SiO₂(захисна оболонка) з необхідною товщиною SiO₂ оболонки (5–50 нм) та сформовані моно- й багатопшарові поверхневі структури на їх основі. Для формування багатопшарових структур гетеронаночастинок Au/SiO₂ з кількістю шарів $n = 1–20$ використовували методу самоскладання з водного середовища (Layer-by-Layer (LbL) assembly). Вивчено спектри вбирання (плазмонний резонанс) одержаних 2D-структур та їх зміни в залежності від геометричних параметрів гетеронаночастинок Au/SiO₂ і їх концентрації в поверхневій структурі (кількість шарів — n). Одержані 2D-структури гетеронаночастинок Au/SiO₂ є перспективними для створення нових оптичних та нелінійно-оптичних матеріалів з регульованим набором функціональних властивостей.

Parameters of template formation of monolayers of Au nanocrystals (size dispersion $\leq 15\%$) on the modified quartz wafers are determined. Degree of wafers covering by Au nanocrystals is controlled within the range of 30–80%. Characterization of obtained monolayers is carried out by means of electron microscopy methods, X-ray photoelectron and optical spectroscopies. As shown, the presence of interparticle contacts in the monolayer leads to additional absorption in the spectral range of 600–700 nm along with the main plasmon absorption (537 nm) in the spectrum. Solutions of Au(core)/SiO₂(protective shell) heteronanoparticles with required thickness of SiO₂ shell (5–50 nm) and mono- and multilayers structures based on these heteronanoparticles are obtained to prevent interparticle contacts in 2D structures. Multilayer structures (with layers number $n = 1–20$) of Au/SiO₂ heteronanoparticles are obtained by means of Layer-by-Layer (LbL) assembly method from water solutions. Absorption spectra (plasmon resonance) of 2D structures and their changes with both the geometrical parameters of Au/SiO₂ heteronanoparticles and their concentration in the film (with number of coating layers, n) are studied. Obtained 2D structures of Au/SiO₂ heteronanoparticles are candidates for new optical and nonlinear optical materials with controllable set of functional properties.

Ключевые слова: нанокристалл Au, гетеронаночастица Au/SiO₂, 2D-структура, монослой, плазмонный резонанс.

(Получено 12 ноября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых функциональных оптических и нелинейно-оптических материалов на основе упорядоченных ансамблей монодисперсных невзаимодействующих кристаллических наночастиц (нанокристаллов НК) металлов является актуальной задачей в связи с известным фактом значительного увеличения их нелинейной восприимчивости в квантово-размерном состоянии. Известно, что при определенных условиях коллоидные растворы металлических частиц малого раз-

мера имеют большую величину нелинейной восприимчивости третьего порядка (нелинейная рефракция), коэффициент поглощения и быстрый нелинейно-оптический отклик. Гигантское усиление нелинейно-оптических явлений, таких как генерация второй и третьей гармоники наблюдались в островковых монослоях серебра и золота [1]. Основным требованием к таким материалам является высокая степень поляризуемости ансамбля нанокристаллов металлов, что достижимо при однородном распределении частиц ансамбля по размерам. Поэтому технология формирования 2D-ансамблей нанокристаллов (моно- или полислоев с контролем их количества) должна учитывать необходимость соблюдения таких параметров как воспроизводимый размер НК, высокая однородность по размерам и предотвращение контакта между частицами в ансамбле.

Традиционные физические методы, которые используются для формирования островковых пленок (термическое напыление, электрохимическое осаждение, возгонка с последующей конденсацией), однозначно не подходят для формирования монослойных структур нанокристаллов, так как не позволяют контролировать размер и дисперсность получаемых частиц.

Все большее внимание уделяют формированию моно- и полислоевых структур на основе кристаллических наночастиц на твердых макрподложках из растворов (технология Ленгмюра–Блоджетт [2, 3], темплатный синтез [4, 5], Layer-by-Layer (LbL) assembly [6, 7] и т.д.). Однако, несмотря на преимущества каждого, немногие из них позволяют обеспечить вышеуказанные требования.

Технология Ленгмюра–Блоджетт позволяет формировать упорядоченные монослои наночастиц разного типа (Au, Ag, CdTe, SiO₂) в широком интервале размеров на твердых подложках. Преимущество технологии в возможности наносить большое количество упорядоченных монослоев на подложку (до 100 монослоев) с сохранением структуры и без агрегации нанокристаллов. Однако, процесс формирования монослоев технологией Ленгмюра–Блоджетт достаточно продолжительный и трудоемкий, к тому же требует уникального оборудования и зачастую дорогих реактивов.

Широко применяют способ LbL самосборки наночастиц металлов или полупроводников в ультратонких полиэлектролитных пленках, где посредством электростатического взаимодействия на подложку послойно абсорбируются полиэлектролиты и функционализированные нанокристаллы. Варьируя количество бислоев полиэлектролит/наночастица можно регулировать толщину пленки и содержание наночастиц в ней, толщина одного бислоя, как правило, составляет около 6 нм. В качестве полиэлектролитов могут быть использованы как поликатионы (поли(диметилдиаллиламоний хлорид), поли(аллиламин)гидрохлорид, хитозан), так и полианионы (полиакриловая кислота, поли(стеринсульфонат) и т.д.) в зависимости от поверхностного заряда наночастиц.

Темплатный синтез является эффективным методом формирования монослоев наночастиц, позволяет контролировать плотность заполнения модифицированной подложки (темплата) частицами и обеспечивает их высокую однородность по размеру. Для создания ансамблей наночастиц на подложках методом темплатного синтеза принципиально важным является тип материала подложки. Поверхность такого материала должна быть химически модифицируемой, т.е. допускать закрепление функциональных групп в определенной последовательности для привязки предварительно синтезированных наночастиц. Как подложки обычно используют кварц, стекло, пористый диоксид кремния, оксид олова. Для модификации поверхности темплат используют бифункциональные органические молекулы, например органосиланы или полиэлектролиты [8–10].

Однако все методы формирования ансамблей НК из растворов предполагают внесение подложки в коллоидный раствор наночастиц, что может привести к потере его агрегативной устойчивости. Полученные таким способом 2D-структуры будут иметь, как правило, фракцию агрегированных наночастиц.

Формирование защитной оболочки из инертного материала, например SiO_2 , вокруг нанокристаллов (т.е. формирование гетеронаночастиц «ядро–оболочка») с последующим перенесением из раствора на темплату может предотвратить контакт между частицами в ансамбле, к тому же варьирование толщины защитной оболочки позволит определять минимальное расстояние между нанокристаллами при их плотной упаковке в поверхностной структуре.

Получение гетеронаночастиц с защитной SiO_2 оболочкой (Au/SiO_2 , CdTe/SiO_2 , ZnS/SiO_2) и их стабильных дисперсий описаны в литературе [11–13], их рассматривают как перспективные материалы для медицинских применений (метчики, зонды, системы доставки лекарств и т.д.) из-за биосовместимости кремнезема и возможности функционализации его поверхности для обеспечения молекулярного распознавания. Однако формирование на их основе 2D- и 3D-структур на сегодняшний момент изучено меньше.

В связи с этим, целью настоящих исследований является разработка технологии получения на модифицированных подложках из кварца моно- и полислоев ансамблей монодисперсных изолированных, не контактирующих друг с другом нанокристаллов золота (НК Au) с контролем плотности ансамбля в пределах монослоя, исследование оптических свойств полученных пленочных 2D-структур.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стабильные коллоидные растворы нанокристаллов золота (НК Au) размером 24 нм и степенью дисперсности $\leq 15\%$ получали цитратным восстановлением в водных растворах по методу Туркевича

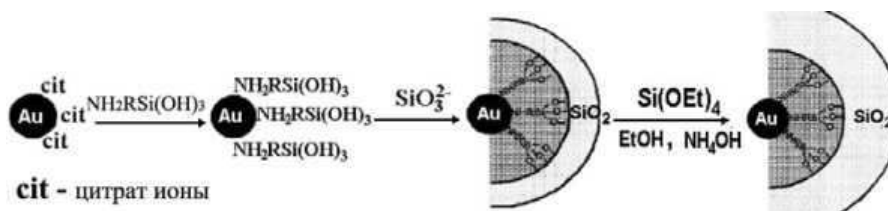


Рис. 1. Схема получения Au/SiO₂ гетеронаночастиц.

[14]. Синтез осуществляли добавлением 0,4 мл 0,1% раствора цитрата натрия в 0,01% водный раствор H₂AuCl₄ при температуре $T = 80^{\circ}\text{C}$ и постоянном перемешивании, продолжительность реакции — 30 мин.

Для формирования защитного покрытия из диоксида кремния (SiO₂) на синтезированных НК Au (получение гетеронаночастиц Au(ядро)/SiO₂(оболочка)) была оптимизирована методика, описанная в [15]. Схема получения гетеронаночастиц Au/SiO₂ представлена на рис. 1.

На первом этапе бифункциональные молекулы 3-аминопропил триэтоксисилана (АПС) обеспечивают модификацию поверхности НК Au с дальнейшим формированием на ней тонкой SiO₂ оболочки (3–5 нм), в качестве прекурсора использовался силикат натрия, растворителя — этиловый спирт. Гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЕОС) по методу Штобера [16] обеспечивает дальнейшее наращивание SiO₂ оболочки до заданной толщины (10–50 нм). Контролируемыми параметрами при формировании оболочки были концентрация ТЕОС, pH среды и время роста оболочки.

Для формирования моно- и полислоенных 2D-структур на основе НК Au в качестве темплат использовали предварительно модифицированные кварцевые пластины. Модификацию проводили с использованием 5% спиртового раствора АПС при кипячении. Модифицированные подложки многократно промывали спиртом с использованием ультразвука для удаления избытка АПС.

В случае формирования монослоев НК Au восстановление проводили в водных растворах в присутствии модифицированных подложек по вышеописанному методу Туркевича с последующей промывкой бидистиллированной водой с использованием ультразвука. Степень заполнения поверхности темплату НК Au регулировали количеством циклов восстановления.

Для получения полислоенных структур на основе гетеронаночастиц Au/SiO₂ использовали метод самосборки LbL [6, 7], в процессе которого кварцевые темплату погружали поочередно в коллоидный раствор гетеронаночастиц Au/SiO₂ и раствор поликатиона, соответственно. В качестве поликатиона использовали поли(диаллилдиметил)аммоний хлорид (ПДА, $M = 70000$, $c = 2$ мг/мл). Количество

наносимых слоев гетеронаночастиц Au/SiO₂ в экспериментальных образцах варьировали в пределах $n = 1-20$.

Контроль формы и размеров нанокристаллов Au и гетеронаночастиц Au/SiO₂, а также изучение структуры моно- и полислоевых пленочных структур осуществляли методом электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ и просвечивающем микроскопе высокого разрешения JEM-2100 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для микроскопических исследований готовили по стандартному методу реплик. Спектры поглощения золей НК Au, гетеронаночастиц Au/SiO₂ и 2D-структур на их основе регистрировали с помощью спектрофотометра Spexord M-40. Состав поверхности образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XPS-800 Kratos с разрешением 1 эВ (MgK_α-излучение, $h\nu = 1253,6$ эВ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная в ходе проведенных экспериментов схема температурного синтеза монослоев НК Au на кварцевых подложках (рис. 2) предусматривает осуществление контролируемого процесса зародышеобразования и дальнейшего роста НК Au непосредственно на модифицированной подложке, что позволяет избежать стадии внесения подложки в коллоидный раствор НК, где велика вероятность агрегации.

Процесс формирования монослоев НК Au имеет несколько стадий. На первом этапе производится модификация поверхности кварца молекулами АПС, которые взаимодействуют с силанольными группами кварца и за счет имеющихся аминогрупп формируют активный слой, обеспечивающий адсорбцию прекурсора (AuCl₄⁻) из раствора и поверхностную реакцию образования НК Au. Модифицированная кварцевая подложка выполняет функцию темплаты для создания монослоя НК. Наличие функционального слоя моле-

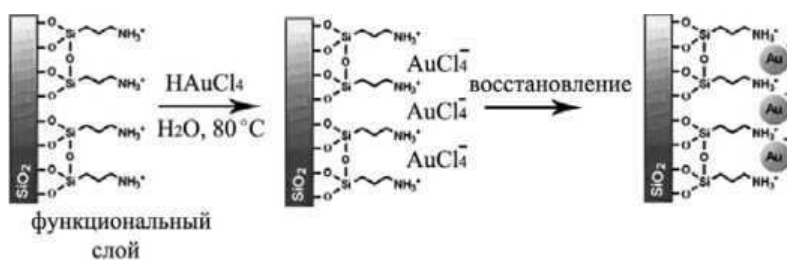


Рис. 2. Схема температурного синтеза монослоев НК Au на кварцевых подложках.

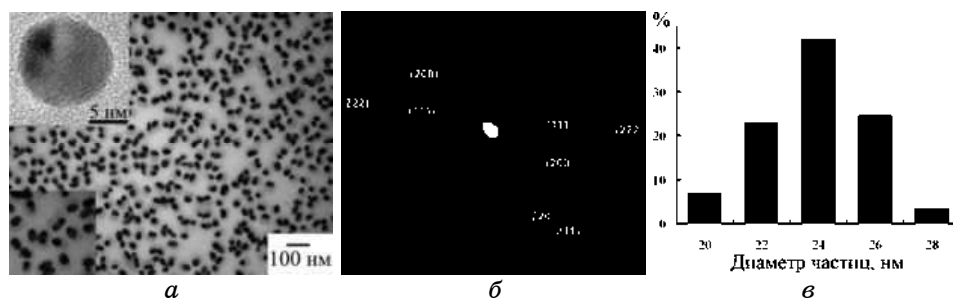


Рис. 3. *a* — ПЭМ монослоя НК Au (на вставке — ПЭМ высокого разрешения одиночного НК Au); *б* — электронная микродифракция НК Au; *в* — гистограмма распределения по размерам НК Au в монослое.

кул АПС регистрировали по содержанию аминогрупп на поверхности кварца методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Энергия связи линии N1s составляла $399,8 \pm 0,2$ эВ, что соответствует связанному азоту в аминогруппе. В качестве восстановителя использовали цитрат натрия, который является также стабилизатором НК в системе. Поэтапным заполнением темплаты был сформирован монослой НК золота со степенью заполнения поверхности темплаты в пределах (30–80%).

На рисунке 3 представлен микроснимок просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) монослоя НК золота со степенью заполнения поверхности темплаты $\sim 80\%$ и ПЭМ высокого разрешения одиночного НК Au. Как видно, нанокристаллы достаточно равномерно распределены в монослое, без существенной агрегации НК.

Выращенные нанокристаллы золота имеют продолговатую форму, продольный размер НК Au составляет 24 нм. Приведенная гистограмма распределения по размерам НК Au в монослое (рис. 3, *в*) показывает высокую однородность размеров НК Au, дисперсия по размерам в среднем не превышала 15%.

Для изучения состава монослоя НК Au на кварцевой темплате был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что энергия связи линии $Au4f_{7/2}$ в образцах монослоев составляет $83,7 \pm 0,2$ эВ, что совпадает с энергией связи этой линии для эталонного образца металлического золота (Au^0). Наличие на электронной микродифракции НК Au (рис. 3, *б*) характерных рефлексов, соответствующих плоскостям (111), (200), (220), (311) свидетельствуют о монокристаллической гранецентрированной кубической структуре НК Au.

На рисунке 4 представлены спектры поглощения полученных монослоев НК золота на кварце со степенью заполнения подложки в интервале 30–80%. Для всех спектров наблюдается максимум при 537 нм, что соответствует плазмонному резонансу НК золота.

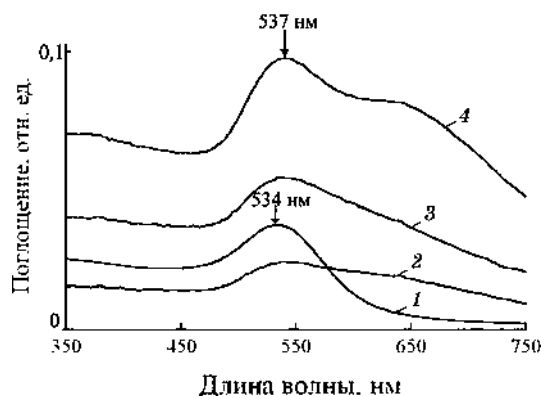


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — золя Au ($d = 24$ нм); 2 — монослоев НК Au на кварцевой подложке со степенью заполнения темплаты 30%, 3 — 60%; 4 — 80%.

В спектрах поглощения образцов выявляется дополнительный максимум в диапазоне длин волн 600–700 нм, который, вероятно, обусловлен переносом энергии между контактирующими между собой НК, что особенно ярко выражено для монослоя с максимальной плотностью ансамбля НК Au (80%). Наличие межчастичных контактов в монослое подтверждается соответствующими ПЭМ снимками. Как известно [9], появление дополнительного поглощения в диапазоне длин волн 600–800 нм обусловлено коллективными плазмонными модами между соседними НК, которые могут наблюдаться даже при отсутствии непосредственного контакта, близко расположенных друг относительно друга НК металлов. Поэтому, вероятно, метод синтеза с образованием НК Au непосредственно на темплате, хоть и препятствует агрегации нанокристаллов в монослое, но не обеспечивает их изолированности на достаточном уровне, что приводит к ухудшению оптических характеристик монослоя.

Для обеспечения изолированности НК Au в ансамбле были изучены и оптимизированы условия двухстадийного процесса формирования защитных SiO_2 оболочек контролируемой толщины на НК Au из спиртовых растворов с образованием гетеронаночастиц состава Au/ SiO_2 . На поверхности НК Au были сформированы SiO_2 оболочки толщиной в пределах 5–50 нм. Толщину SiO_2 покрытия на нанокристаллах золота оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). ПЭМ снимки гетеронаночастиц Au/ SiO_2 свидетельствуют о формировании плотного, однородного защитного SiO_2 покрытия, с увеличением толщины оболочки гетеронаночастицы SiO_2/Au приобретают сферическую форму.

Изучение спектров поглощения коллоидных растворов гетеронаночастиц Au/ SiO_2 с разной толщиной оболочки показало, что при

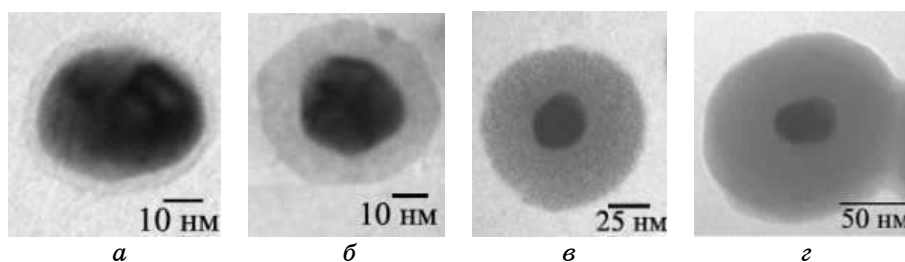


Рис. 5. ПЭМ-изображения гетеронаночастиц Au/SiO₂ с толщиной SiO₂ оболочки: *a* — 5 нм, *б* — 15 нм, *в* — 30 нм, *г* — 50 нм.

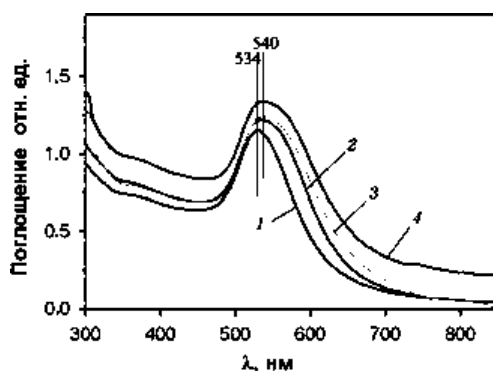


Рис. 6. Спектры поглощения коллоидных растворов: *1* — золь Au; *2* — гетеронаночастиц Au/SiO₂ с толщиной SiO₂ оболочки 5 нм; *3* — 10 нм; *4* — 15 нм.

увеличении толщины внешней оболочки SiO₂ полоса поглощения (плазмонный резонанс Au) незначительно уширяется, максимум сдвигается в область ~ 540 нм по сравнению со спектром поглощения исходных НК Au; рис. 6.

Методом темплатного синтеза на кварцевых темплатах были получены монослои гетеронаночастиц Au/SiO₂ с толщиной оболочки SiO₂ 50 нм и варьируемой степенью заполнения поверхности темплаты 30–70%. Для этого, в отличие от получения монослоев НК Au (рис. 1), из коллоидного раствора проводили адсорбцию уже сформированных гетеронаночастиц Au/SiO₂ на активный АПС слой темплаты. Плотность ансамбля гетеронаночастиц Au/SiO₂ в монослое контролировали исходной концентрацией коллоидных растворов. На рисунке 7, *a* представлено электронно-микроскопическое изображение монослоя ансамблей наночастиц Au/SiO₂. Как видно, защитное SiO₂ покрытие обеспечивает изолированность каждого нанокристалла, минимальное расстояние между соседними частицами золота определяется толщиной SiO₂ оболочки и составляет в данном случае порядка 100 нм.

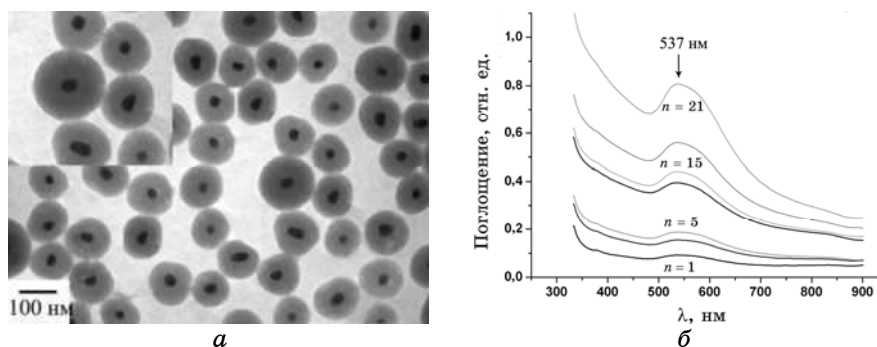


Рис. 7. ПЭМ монослоя ($n = 1$) гетеронаночастиц Au/SiO₂ ($d(\text{Au}) = 24$ нм, толщина оболочки SiO₂ — 50 нм, степень заполнения темплаты — 70–80%) (а); эволюция спектров поглощения 2D-структур по мере увеличения слоев, содержащих гетеронаночастицы Au/SiO₂ ($n = 1–21$) (б).

Методом самосборки LbL из водной среды получены многослойные пленки различной толщины (2–20 слоев) на основе гетеронаночастиц Au/SiO₂ с толщиной SiO₂ оболочки 50 нм.

Спектры поглощения многослойных 2D-структур на основе гетеронаночастиц Au/SiO₂ характеризуются одним максимумом в области 537 нм (плазмонный резонанс); рис. 7. Отсутствие в спектрах второго максимума в области 600–800 нм подтверждает изолированность каждого НК Au в ансамбле. С увеличением количества слоев интенсивность поглощения возрастает.

Таким образом, в работе продемонстрированы возможности методов темплатного синтеза и самосборки LbL из водной среды для формирования 2D-структур на основе ансамблей изолированных монодисперсных НК Au размером 24 нм на подложках из кварца. Показано, что при формировании монослоя НК Au на темплате невозможно избежать контактов между соседними частицами, что приводит к нежелательному дополнительному поглощению в области 600–700 нм. Проблема межчастичных контактов в пленочной структуре была решена формированием моно- и полислойных 2D-структур на основе сложных гетеронаночастиц Au(ядро)/SiO₂(защитная оболочка), где минимальное расстояние между частицами Au в ансамбле определяется толщиной SiO₂ оболочки. Показано, что при увеличении количества слоев, содержащих гетеронаночастицы Au/SiO₂ в полислойной 2D-структуре, можно увеличивать концентрацию НК Au в пленке без потери изолированности каждого НК.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. И. Волков и др., *Письма в ЖЭТФ*, **84**, № 4: 248

- (2006).
2. M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt et al., *Chem. Mater.*, **12**: 3268 (2002).
 3. G. K. Zhavnerko and V. S. Gurin, *Interface Science*, **10**: 83 (2002).
 4. G. Bar, S. Rubin, R. W. Cutts et al., *Langmuir*, **12**: 1172 (1996).
 5. S. C. Street, A. Rar, J. N. Zhou et al., *Chem. Mater.*, **13**: 3669 (2001).
 6. V. A. Sinani, D. S. Koktysh, Yu. Bo-Geon et al., *Nanolett.*, **3**, No. 9: 1177 (2003).
 7. K. M. Chen, X. Jiang, L. C. Kimerling, and P. T. Hammond, *Langmuir*, **16**: 7825 (2000).
 8. K. Fujiwara, H. Watarai, H. Itoh et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**: 639 (2006).
 9. K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer et al., *Anal. Chem.*, **67**: 735 (1995).
 10. K. M. Rao, M. Pattabi, S. R. Sainkar et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**: 2327 (1999).
 11. Yu. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, and Y. Xia, *Nanolett.*, **2**, No. 7: 785 (2002).
 12. Yu. Yang and M. Gao, *Adv. Mater.*, **17**: 2354 (2005).
 13. S. Santra, D. Dutta, G. A. Walter, and B. M. Moudgil, *Technology in Cancer Research&Treatment*, **4**, No. 6: 593 (2005).
 14. B. V. Enustun and J. Turkevich, *J. American Chemical Society*, **5**, No. 21: 3317 (1963).
 15. C. Graf and A. van Blaaderen, *Langmuir*, **18**: 524 (2002).
 16. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, No. 1: 62 (1968).