УДК 544.52, 535.217

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ С-Аи-Ад НАНОЧАСТИЦ

¹Киреев А.А., ¹Ольшин П.К., ¹Колесников И.Е., ²Михайлов М.Д., ¹Поволоцкий А.В., ¹Поволоцкая А.В., ¹Маньшина А.А.

 ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия (198504, Ульяновская 5, Петродворец, Санкт-Петербург)
² ООО «АтомТяжМаш», Санкт-Петербург, Россия (190031, пер. Столярный 11А, Санкт-Петербург)

Методом лазерного осаждения из жидкой фазы проведен синтез гибридных наночастиц C-Au-Ag. В качестве исходного материала для синтеза использовался раствор гетерометаллического комплекса $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_3$ в дихлорэтане. Исследованы физико-химические свойства полученных гибридных наноструктур. Изучено влияние времени лазерного воздействия на размер и морфологию формируемых частиц. Обнаружено, что увеличение времени воздействия лазерного излучения на раствор гетерометаллического комплекса приводит к образованию более плотной упаковки гибридных наноструктурированных материалов, при этом существенно не влияет на размер формируемых частиц. Из анализа микрофотографий построено распределение синтезированных наночастиц по размерам и определен средний размер наночастиц D= (22 ± 4) нм. На основе спектров энергетической дисперсии показано, что осажденные структуры состоят из гетерометаллических Au-Ag наночастиц, внедренных в углеродную матрицу. Получена зависимость положения пика плазмонного резонанса гибридных наноструктурированных материалов от времени лазерного воздействия.

Ключевые слова: гибридные наночастицы, лазерное осаждение, C-Au-Ag.

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF HYBRID C-Au-Ag NANOPARTICLES

¹Kireev A.A., ¹Olshin P.K., ¹Kolesnikov I.E., ²Mikhailov M.D., ¹Povolotskiy A.V., ¹Povolotckaia A.V., ¹Manshina A.A.

¹ St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia (198504, Ulianovskaya 5, Petrodvorets, St.Petersburg) ²AtomTyazhMash Ltd, St.Petersburg, Russia (190031, Stolyarniy alley 11A, St.Petersburg)

The hybrid nanoparticles C-Au-Ag were synthesized by the method of laser deposition from the liquid phase. The starting material for the synthesis was heterometallic complex $[Au_{12}Ag_{12}(C_2Ph)_{18}Br_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_3$. The physical and chemical properties of the hybrid nanostructures were investigated. The effect of laser radiation exposure time on the size of the formed particles was studied. It was found that increasing the laser radiation exposure time leads to the formation of a dense packing of hybrid nanostructured materials. At the same time there is no significant effect on the size of the formed particles. From the SEM images analysis the distribution of the synthesized nanoparticles size was obtained. The average size of nanoparticles was found to be $D = (22 \pm 4)$ nm. Based on the EDX- spectra it was shown that the deposited structures were composed of heterometallic Au-Ag nanoparticles encapsulated in carbon matrix. We measured the absorption spectra of hybrid nanostructured materials with different laser radiation exposure time. The broad band corresponding to the light absorption by nanoparticles was found in the spectra. The dependence of the position of the plasmon resonance of hybrid nanostructured materials from the time of irradiation in the synthesis was found.

Keywords: hybrid nanoparticles, laser deposition, C-Au-Ag.

Введение

В последние десятилетия стремительно развиваются исследования в области физики и химии низкоразмерных структур. Сложные наноструктурированные среды являются объектом возрастающего интереса для фундаментальной и прикладной науки из-за того, что с уменьшением характерных размеров их структурных единиц до наноуровня они часто приобретают новые уникальные свойства, обусловленные квантово-размерными эффектами и возрастающей ролью поверхностных атомов и взаимодействий. Пристальный интерес к этой интенсивно развивающейся области современной науки связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений совершенно новых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто- и наноэлектроники, биоинженерии, контроля качества охраны окружающей среды. Среди исследуемых наночастиц особое место занимают металлические наночастицы [3; 4], а также их ансамбли [2; 5], расположенные как на диэлектрических и полупроводниковых подложках, так и синтезируемые в различных полимерных и углеродных матрицах в виде пленок и/или наночастиц.

Данная работа посвящена созданию и исследованию гибридных C-Au-Ag наночастиц на поверхности диэлектрических подложек при помощи метода лазерного осаждения из раствора [2-5].

Экспериментальная часть

Гибридные наночастицы C-Au-Ag были синтезированы методом лазерноиндуцированного осаждения из раствора. Упрощенная схема установки для синтеза представлена на рисунке 1. В качестве источника лазерного излучения использовался гелийкадмиевый лазер (He-Cd) с длиной волны 325 нм, работающий в непрерывном режиме. Формирование гетерометаллических структур выполнялось следующим образом: свежеприготовленный раствор исследуемого комплекса помещался в кювету объемом 0.3 мл, затем кювета накрывалась подложкой, на которой происходил процесс лазерно-индуцированного осаждения. В качестве подложки использовалось оксидное стекло (покровное стекло микроскопа) размером 24×24×0,17 мм и стекло с покрытием оксида индия-олова толщиной 150 нм.



Рисунок 1 – Схема установки для лазерно-индуцированного синтеза из раствора 1 – Не-Сd лазер (λ=325нм); 2 – поворотные зеркала; 3 – кювета с раствором комплекса

Для проведения лазерно-индуцированного синтеза гибридных наноструктурированных материалов в качестве исходного материала использовался гетерометаллический комплекс, обладающий люминесцентными свойствами и способностью к образованию наночастиц в результате фотоиндуцированных процессов. В результате взаимодействия лазерного излучения с гетерометаллическим комплексом развиваются два конкурирующих процесса: процессы люминесценции и фотоиндуцированная реакция, приводящая к разрушению комплекса и образованию наночастиц сложного компонентного состава. Супрамолекулярный комплекс [Au₁₂Ag₁₂(C₂Ph)₁₈Br₃(PPh₂(C₆H₄)₃PPh₂)₃](PF₆)₃ обладает низким квантовым выходом люминесценции [1], следовательно, в результате взаимодействия света с раствором комплекса будут доминировать фотохимические процессы, приводящие к его трансформации и позволяющие получать наиболее качественные и эффективные гибридные наноструктурированные материалы. Поэтому для проведения лазерно-индуцированного синтеза гибридных наноструктурированных материалов из раствора использовался гетерометаллический комплекс [Au₁₂Ag₁₂(C₂Ph)₁₈Br₃(PPh₂(C₆H₄)₃PPh₂)₃](PF₆)₃ (C23AgBr). Структурная формула представлена на рисунке 2. В таблице 1 приведены основные физико-химические свойства гетерометаллического комплекса.



Рисунок 2 – Изображение супрамолекулы гетерометаллического комплекса

Брутто-формула	$C_{286}H_{223}Ag_{12}Au_{12}F_{18}Br_{3}O_{5}P_{9}$
Молекулярная масса М, а.е.м.	8258
Температура кипения T_{κ} ^{<i>o</i>} C	197
Плотность <i>р, г/см³</i>	2,05
Сингония	моноклинная

Таблица 1. Основные физико-химические свойства гетерометаллического комплекса [2]

Пространственная группа симметрии	P2 ₁ /c
-----------------------------------	--------------------

Морфология и состав осажденных структур исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии Oxford Instruments INCAx-act. Измерение спектров поглощения полученных гибридных наноструктурированных материалов проводилось с использованием прецизионного спектрофотометра Lambda 1050 (Perkin Elmer), оснащенного приставкой для измерения коэффициента отражения UV/Vis/NiR URA. Измерения комбинационного рассеяния света (КРС) проводились с использованием спектрометра SENTERRA (Bruker), в котором спектрометр комбинационного рассеяния объединен с конфокальным микроскопом.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рисунке 3 представлены микрофотографии гибридных наноструктурированных материалов, полученных при различном времени лазерного воздействия.



Рисунок 3 – Микрофотография гибридных наноструктурированных материалов, полученных из гетерометаллического комплекса (время воздействия лазерным излучением 1 мин слева, 10 мин справа)

Как видно рисунка 3, увеличение времени воздействия лазерного излучения на раствор гетерометаллического комплекса приводит к образованию более плотной упаковки гибридных наноструктурированных материалов, при этом существенно не влияет на размер формируемых частиц. Полученные подложки с наночастицами обладают пористой структурой. Число формируемых наночастиц на 1 мкм² существенно превышает 100. Из анализа полученных микрофотографий было определено распределение наночастиц по размерам (рисунок 4).



Рисунок 4 – Распределение синтезированных наночастиц по размерам

Из рисунка 4 видно, что в результате синтеза получаются монодисперсные наночастицы со средним размером D=(22±4) нм.

Для осажденных структур были измерены спектры энергетической дисперсии. На рисунке 5 приведен спектр энергетической дисперсии, полученный для структуры, осажденной на диэлектрическую подложку при воздействии лазерным излучением в течение 10 минут. Из рисунка 5 видно, что гибридные наноструктурированные материалы состоят из Au и Ag и C. Остальные полосы соответствую элементам, входящим в состав подложки.



Рисунок 5 – Спектр энергетической дисперсии гибридных наночастиц

На рисунке 6 представлены спектры поглощения гибридных наноструктурированных материалов в зависимости от времени воздействия лазерного излучения. Спектры поглощения A рассчитывались исходя из измеренных спектров пропускания T и отражения R согласно формуле: A = 100 – T – R. Широкая полоса в спектре поглощения появляется из-за по-

глощения света наночастицами. Как видно из рисунка, увеличение времени лазерного воздействия приводит к смещению положения пика в красную область спектра.



Рисунок 6 – Спектр поглощения гибридных наноструктурированных материалов

На рисунке 7 приведен спектр КРС, полученный для структуры, осажденной на подложку под воздействием лазерного излучения в течение 10 минут. Острые пики в области 1000, 1180 и 1600 см⁻¹ соответствуют полосам КРС используемого гетерометаллического комплекса. Отжиг осажденных гибридных наночастиц при температуре 200 °C позволил разрушить остатки гетерометаллического комплекса, адсорбированного на наночастицах. Как видно из спектров КРС, отожженные гибридные наночастицы имеют характеристические полосы в области 1180, 1480 и 1600 см⁻¹, что соответствует типичным полосам КРС аморфного углерода [6].



Рисунок 7 – Спектр КРС гибридных наноструктурированных материалов

Выводы

В статье продемонстрирована возможность лазерно-индуцированного осаждения гетерометаллических структур Au-Ag инкапсулированных в углеродную матрицу из растворов супрамолекулярных комплексов.

Полученные гибридные наноструктуры исследованы при помощи электронной сканирующей микроскопии, изучены физико-химические свойства (в том числе геометрические параметры, морфология, состав). На основе спектров энергетической дисперсии (EDXанализ) показано, что осажденные структуры состоят из C-Au-Ag фазы. Получена зависимость положения пика плазмонного резонанса гибридных наноструктурированных материалов от времени облучения при синтезе. Обнаружено, что при увеличении времени облучения происходит смещение плазмонного резонанса в красную область. На основе анализа спектров КРС сделан вывод, что полученные гибридные наночастицы имеют характеристические полосы, соответствующие типичным полосам КРС аморфного углерода.

Экспериментальные исследования проведены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Междисциплинарном Ресурсном Центре по направлению "Нанотехнологии"»

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта № 14.513.11.0079.

Список литературы

1. Koshevoy I., Karttunen A.J., Shakirova J.R., Melnikov A.S., Haukka M., Tunik S.P. and Pakkanen T.A.. Halide-directed assembly of multicomponent systems: Highly ordered Au I-AgI molecular aggregates // Angewandte Chemie - International Edition. — 2010. - Vol. 49. — P. 8864-8866.

2. Manshina A., Ivanova T., Povolotskiy A.. Laser-induced deposition of hetero-metallic structures from liquid phase // Laser Physics. — 2010. - Vol. 20, Issue 6. — P. 1532-1536.

3. Manshina A., Povolotskiy A., Ivanova T., Kurochkin A., Tveryanovich Y., Kim D., Kim M., Kwon S.C.. CuCl₂-based liquid electrolyte precursor for laser-induced metal deposition // Laser Physics Letters. — 2007. - Vol. 4, Issue 3. — P. 242-246.

Manshina A.A., Povolotskiy A.V., Ivanova T.Y., Tveryanovich Y.S., Tunik S.P., Kim D., Kim M., Kwon S.C. Effect of salt precursor on laser-assisted copper deposition // Applied Physics A: Materials Science and Processing. — 2007. - Vol. 89, Issue 3. — P. 755-759.

5. Manshina A.A., Povolotskiy A.V., Povolotskaya A.V., Ivanova T.Y., Koshevoy I.O., Tunik S.P., Suvanto M., Pakkanen T.A. Laser-induced heterometallic phase deposition from solutions of supramolecular complexes // Surface & Coatings Technology. — 2012. - Vol. 206. — P. 3454–3458.

6. Paul K. Chu, Liuhe Li. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Materials Chemistry and Physics. — 2006. - Vol. 96. — P. 253–277.

Рецензенты:

Дунаев А. А., д.т.н., профессор, заместитель начальника отдела кристаллических материалов, ОАО НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», г. Санкт-Петербург.

Соколов И.А., д.х.н., профессор, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.