

Ріст масиву наночастинок золота з водного розчину на електропровідних поверхнях

В.В. Кусьнеж^{1*}, Г.А. Ільчук¹, Ф.І. Цюпко¹, М. Świniarski², Е.О. Змійовська¹

¹ Національний університет „Львівська політехніка”, вул. С.Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

² Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, Condensed Matter Structure Division, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland

(Одержано 22.03.2017, у відредагованій формі – 12.04.2017, опубліковано online 30.06.2017)

У роботі розглядається можливість вирощування масиву наночастинок (НЧ) золота на плівках ІТО з водного розчину простих, недорогих компонентів: формальдегіду, Na_2CO_3 та AuCl_3 . За результатами вимірювань оптичного поглинання у процесі росту і часової зміни максимуму плазмонного поглинання досліджена кінетика росту наночастинок золота у водному середовищі. Вибрані умови росту та одержано масиви НЧ на поверхні плівок ІТО. Досліджено морфологію поверхні у режимі відбитих та вторинних електронів масивів наночастинок золота, та визначено середні розміри наночастинок. Одержано спектри поглинання зразків у видимій області, визначено довжини хвилі плазмонного резонансу.

Ключові слова: Наночастинок золота, Морфологія поверхні, Оптичні властивості.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03023](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03023)

PACS numbers: 61.46.DF, 68.37. – d, 78.67. – n

1. ВСТУП

На сьогоднішній день існує цілий ряд відомих та нових методів синтезу діелектричних, напівпровідникових і металічних наночастинок (НЧ) і наноструктур (див., наприклад, [1]). Деякі з них були відомі, деякі появились недавно. Сукупність цих методів дозволяє синтезувати НЧ з добре визначеними формою і розмірами, що важливо для їх практичного використання.

Існує два принципово важливі шляхи у нанотехнологічних підходах. Перший метод “зверху донизу (top-down)”, що ґрунтується на “вирізання” різними способами наночастинок або наноструктури заданої форми з макроскопічної речовини. У попередніх роботах [2] нами апробовано підхід “зверху донизу”, тобто одержання масиву НЧ термічним відпалом тонкої плівки золота. Висока вартість такого підходу пов’язана з чистотою і кількістю золота необхідною для одиничного досліду, необхідність поєднувати вакуумні і не вакуумні методи [3] для одержання нанокompatивів $\text{CdS}:\text{Au}$ НЧ привела до пошуку хімічних методів отримання НЧ золота. Другий підхід – “знизу вверх (bottom-up)” полягає на синтезуванні наночастинок і наноструктур додаванням одиничних атомів. Відомий цілий ряд методів одержання НЧ золота у розчині [1], проте їх практичне використання передбачає етап висушування, що призводить до злипання НЧ. Найбільш поширена методика хімічного осадження товстих плівок золота на непровідні підкладки з водного розчину вимагає попередньої сенсibilізації та активації підкладки [4]. Проте, готової методики осадження НЧ золота на поверхню сульфідів кадмію і телуру немає.

Метою роботи була перевірка можливості розробки основ незатратної технології створення масивів золотих НЧ на електропровідних та діелектричних підкладках з водних розчинів за кімнатних температур.

2. ПІДГОТОВКА РОБОЧОГО РОЗЧИНУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК

Робочий розчин готували безпосередньо перед експериментом змішуванням з дистильованою водою трьох компонентів: формальдегіду; Na_2CO_3 ; AuCl_3 . Кількість робочого розчину змінювалась від 0,26 до 7,50 мл для дослідження кінетики реакції утворення НЧ у розчині. Підкладками слугували скляні пластинки $6 \times 12 \times 1,6$ мм, покриті плівкою ІТО з питомим опором $200 \text{ Ом}/\text{см}^2$. Поверхню підкладок ІТО/скло знежирювали кип’ятінням у розчині CCl_4 (ЧДА) протягом 20 хв.

З використанням оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) досліджено оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $A(\lambda)$ плівок в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1000 нм з кроком 0,5 нм. Порівняльний промінь проходив через скляні пластинки ІТО/скло, ідентичні з підкладками. Спектрофотометр працював в режимі реєстрації історії вхідного каналу, тобто з заданим кроком будувалися часові залежності спектрів поглинання, пропускання, положення максимуму поглинання у спектральному діапазоні 430 – 900 нм, площі під кривою поглинання для $\lambda = 430 - 900$ нм.

3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Робочий розчин поміщали у кварцову кювету. Для реєстрації порівняльного сигналу сигналу I_0 використано робочий розчин після зупинки видимого руху рідини в кюветі. Ріст НЧ у об’ємі розчину контролювався спектрофотометром AvaSpec, спектральні залежності поглинання реєструвалися кожні 30 с, рис. 1. Зародження і ріст НЧ у об’ємі розчину супроводжувався зміною кольору розчину та збільшенням інтегрального оптичного поглинання. Часова залежність положення максимуму на кривій поглинання λ_{max} (рис. 2) має складний характер і складається з ділянок, що можна апроксимувати прямими лініями.

* v.kusnezh@gmail.com

ми. Збільшення розміру НЧ супроводжується зменшенням резонансної частоти плазмонного поглинання [5], що спостерігається як зростання λ_{\max} на рис. 2.

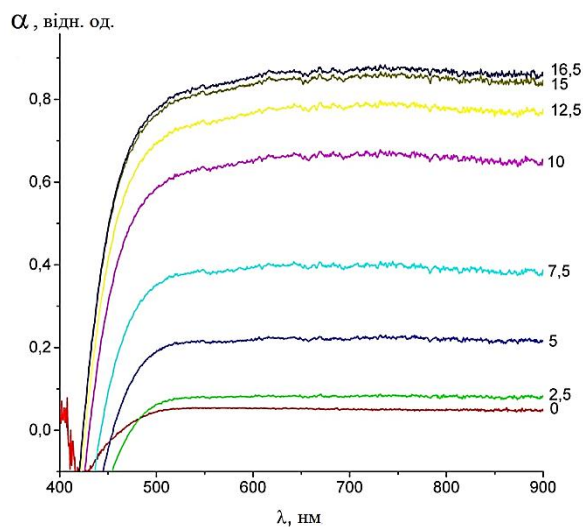


Рис. 1 – Часова залежність поглинання робочого розчину. Відображені дані через 2,5 хв

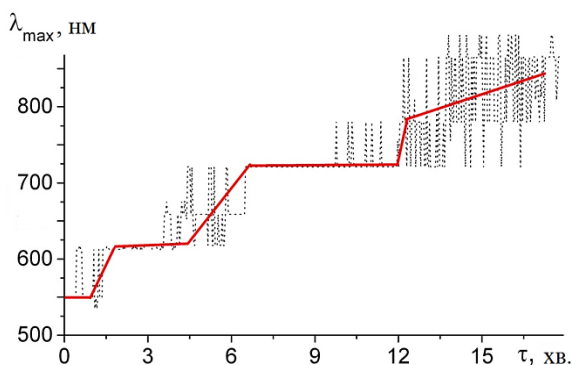


Рис. 2 – Часова залежність положення максимуму на кривій поглинання, крок 2 с. Усереднені значення – суцільна лінія

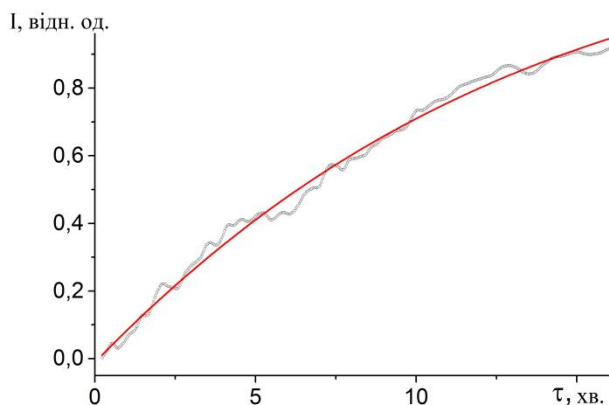


Рис. 3 – Часова залежність площі обмеженої кривою поглинання робочого розчину та апроксимаційна крива, в діапазоні довжин хвиль 430 – 900 нм

Експериментальні криві поглинання інтегрувалися між довжинами хвиль 430-900 нм. Обчислені значення площі під кривою ділилися на значення отримане для спектра зареєстрованого в кінці реак-

ції синтезу НЧ та представлені в залежності від часу для отримання нормалізованих кривих росту, рис. 3.

Для встановлення швидкості реакції використано градієнт інтегрованого поглинання. Зростання поглинання, зумовлене утворенням зародків НЧ та їх ростом, апроксимовано сигмоїдою:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{-\frac{x-x_0}{d_x}}}$$

де A_2 – початкове значення площі обмеженої кривою поглинання робочого розчину, A_1 – кінцеве значення, x_0 – центр, d_x – часова постійна. За даними апроксимації $d_x = 10,9 \pm 1,5$ хв, а величина обернена до часової постійної $1/d_x = 0,09$ хв⁻¹, пов'язана з швидкістю реакції росту НЧ. Беручи значення кількості золота в робочому розчині $\nu(\text{Au}) = 7,3 \cdot 10^{-4}$ моль, отримаємо швидкість зменшення кількості золота у робочому розчині $1,12 \cdot 10^{-6}$ моль/с.

Одержано масиви НЧ на електропровідних підкладах ІТО з використанням робочого розчину та декількох послідовних осаджень тривалістю 3 хв, кожне. Досліджено оптичні властивості одержаних масивів НЧ (рис. 4) та морфологію поверхні (рис. 5). На спектрах поглинання зразків з різним часом осадження бачимо два основних максимуми плазмонного поглинання $\lambda_{\max 1} \approx 540$ нм та $\lambda_{\max 2} \approx 617$ нм, що узгоджується з отриманими раніше результатами [3]. Максимум кривих поглинання 1–3 (рис. 4) зсувається від 617 до 700 нм із збільшенням кількості осаджень та сумарного часу росту НЧ. Така тенденція добре узгоджується з часовою залежністю положення максимуму на кривій поглинання робочого розчину у процесі зародження та росту НЧ золота, рис. 2.

4. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ

Дослідження морфології поверхні отриманих масивів НЧ (рис. 5) проведені у режимі відбитих та вторинних електронів (для кращої ідентифікації НЧ Au) показують, що одержані НЧ рівномірно та повністю покривають підкладку. Одне осадження протягом 3 хв приводить до росту НЧ на макродефектах

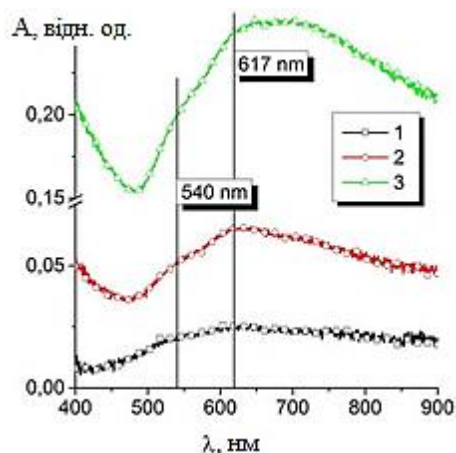


Рис. 4 – Спектральна залежність поглинання та морфологія поверхні ($\times 50000$) НЧ Au на підкладах ІТО/скло. Час осадження 3 хв (1), двічі по 3 хв (2), тричі по 3 хв (3)

підкладки між кристалітами ІТО. Масив НЧ складається в основному з малих частинок з середнім діаметром $d \leq 10$ нм.

Після другого нанесення розчину спостерігається збільшення розміру НЧ до $d \leq 25$ нм та утворення незначної кількості конгломератів з $d \leq 50$ нм, тобто виокремлюються дві групи НЧ, що вносять вклад у спектри поглинання за довжин хвиль 540 і 617 нм. Повторне, третє, осадження призводить до утворення

великих конгломератів НЧ, що дають основний вклад у поглинання зразка за $\lambda \approx 607$ -700 нм. Частинки та конгломерати мають розвинену поверхню та різні форми, що характерно для хімічного росту. Практичне використання масивів потребує частинок з уніфікованими формами, тому на нашу думку, потрібно буде проводити відпал зразків для згладжування форм НЧ та випаровування залишків води.

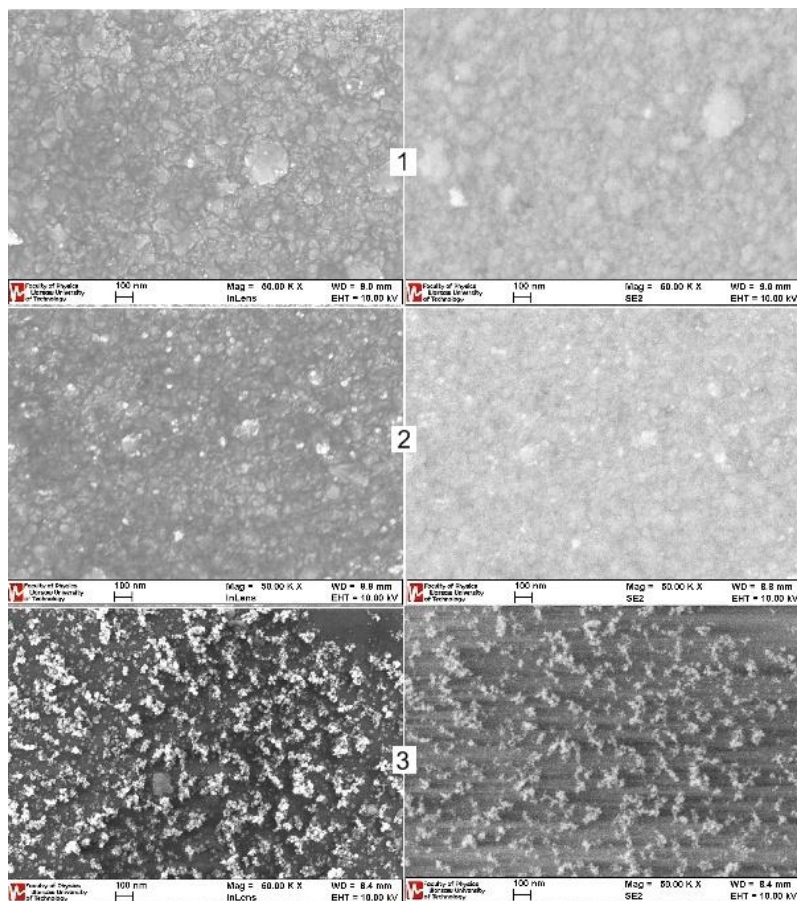


Рис. 5 – Морфологія поверхні Au НЧ на підкладках ІТО/скло (зліва) та у режимі вторинних електронів (справа), збільшення $\times 50000$. Час осадження 3 хв (1), двічі по 3 хв (2), тричі по 3 хв (3)

5. ВИСНОВКИ

Розроблено основи незатратної технології вирощування масиву наночастинок золота на електропровідних підкладках з водних розчинів за нормальних умов. За результатами досліджень часових залежностей

оптичного поглинання розчину у процесі росту наночастинок, вибрано оптимальну тривалість осадження.

Методом растрової електронної мікроскопії досліджені масиви наночастинок золота вирощених на провідних підкладках та встановлена тенденція зміни розмірів наночастинок за послідовних осаджень.

Рост массива наночастиц золота из водного раствора на электропроводящих поверхностях

В.В. Кусьняж¹, Г.А. Ильчук¹, Ф.И. Цюпко¹, М. Świniarski², Е.Е. Змиёвская¹

¹ Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина

² Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, Condensed Matter Structure Division, Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, Poland

В работе рассматривается возможность выращивания массива наночастиц (НЧ) золота на пленках ІТО из водного раствора простых, недорогих компонентов: формальдегида, Na_2CO_3 и AuCl_3 . По результатам измерений оптического поглощения в процессе роста и временного изменения максимума плазмонного поглощения исследована кинетика роста наночастиц золота в водной среде. Избранные

условия роста и получены массивы НЧ на поверхности пленок ИТО. Исследовано морфологию поверхности в режиме отраженных и вторичных электронов массивов НЧ золота, и определены средние размеры частиц. Получены спектры поглощения образцов в видимой области, определены длины волн плазмонного резонанса.

Ключевые слова: Наночастицы золота, Морфология поверхности, Оптические свойства.

Gold Nanoparticles Array Growth from an Aqueous Solution on the Conductive Surface

V. Kusnezh¹, H. Ilchuk¹, F. Tsupko¹, M. Świniarski², E.O. Zmiiowska¹

¹ *Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine*

² *Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, Condensed Matter Structure Division, Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, Poland*

The chemical growth from an aqueous solution of simple, inexpensive components: formaldehyde, Na₂CO₃ and AuCl₃ of the gold nanoparticles (AuNPs) array on the ITO films was considered. The gold nanoparticles growth kinetics in the aqueous environment was studied investigated on the basis of the optical absorption and plasmon maximum absorption position change in the growth process. The growth conditions were selected for growth on a solid surface and AuNPs arrays on the ITO films were fabricated. Surface morphology in the reflected and secondary electrons mode was investigated and AuNPs average size was determined. The wavelengths of plasmon resonance were defined from the measured absorption spectra of the samples in visible region.

Keywords: Gold nanoparticles, Surface morphology, Optical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Zijlstra, M. Orrit., *Rep. Prog. Phys.* **74**, 106401 (2011).
2. M.K. Gangishetty, K.E. Lee, R.W. Scott, T.L. Kelly, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **21**, 11044 (2013).
3. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Ilchuk, R. Petrus', *phys. status solidi b* **251**, No 8, 1574 (2014).
4. V. Kusnezh, R. Petrus', H. Ilchuk, O. Tuziak, I. Zachek, V. Rodych, *J. Nano- Electron. Phys.* **6**, No 2, 02023 (2014).
5. C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: John Wiley & Sons, Inc.: 1998).
6. *Solar Cells – Thin-Film Technologies* ((Ed.) L.A. Kosyachenko) (Rijeka: InTech: 2011).