

Одержання і властивості гібридних колоїдних наночастинок Au-CdSe

О.О. Балицький

Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки,
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 13.01.2012, опубліковано online 08.05.2012)

У роботі подано опис формування гібридних наночастинок колоїдного золота із селенідом кадмію. Описано методику, за якої формуються гібридні наноб'єкти міцелійного типу. Представлено опис їх оптичних та морфологічних характеристик та механізми формування.

Ключові слова: гібридні наночастинок, Au-CdSe, TEM.

PACS number: 61.46.Df

1. ВСТУП

Інтерес до гібридних колоїдних наночастинок, що містять металічну та напівпровідникову складову, значно зріс протягом останнього десятиліття. Структури такого типу, як правило, містять напівпровідник II-VI в силу простоти синтезу та дешевизни прекурсорів та метал (частково або повністю інертний, і, як правило, благородний) для усунення ймовірного окислення металічного кластеру. Найбільш дослідженими в цьому плані є структури FePt₃-CdSe (CdS, ZnS, PbS) [1], Ag-ZnO [2], Ag-CdSe [3] Hg-HgS [4] та інші [5]. Найбільшу ж увагу привертають структури колоїдного золота з селенідом (сульфідом) кадмію [5-9]. Структури такого типу характеризуються різноманітними морфологіями та властивостями, залежними, в основному, від послідовності та тривалості ін'єкції відповідних прекурсорів. В даній роботі запропонована методика отримання гібридних наночастинок типу ядро Au множина нанострижнів CdSe.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Прекурсори та методика синтезу

Синтез проводився в атмосфері проточного азоту. Трьохгорловинна колба розміщувалась в нагрівному елементі, одна горловина з'єднувалась з конденсором, інша – з контролером температури (термопарою). Для синтезу нанокристалів CdSe використовували дещо модифікований (з заміною остадецилфосфонної кислоти (ОДФК) на відповідну з меншою довжиною вуглецевого ланцюжка) метод з [10]. Формування ядра колоїдного золота відбувалось за модифікованою (за тривалістю ін'єкції) процедурою з [8].

Прекурсор кадмію готувався з оксиду кадмію (CdO, 99,5 %, Sigma-Aldrich, 0,2054 г, 1,6 ммоль), тетрадецилфосфонної кислоти (ТДФА, CH₃(CH₂)₁₃PO(OH)₂, 99 % PCI Synthesis, 0,713 г, 2,56 ммоль) та триоктилфосфін оксиду (ТОФО, (CH₃(CH₂)₇)₃PO, 99 % Sigma-Aldrich, 3,93 г, 10,17 ммоль), що поміщались в колбу (50 мл). В атмосфері проточного азоту суміш нагрівали до 320 °C і витримували при цій температурі доти, доки весь оксид кадмію прореагує до утворення відповідних фосфонатів (візуально розчин з темно-червоного перетворювався на безбарвний). Тривалість реакції 1-2 години.

Прекурсор селену готувався при кімнатній температурі, 0,063 г (0,8 ммоль) порошку Se (99 %, Sigma-Aldrich) розчиняли в трибутилфосфіні (ТБФ,

(CH₃(CH₂)₃)₃P, 99 %, Sigma-Aldrich, 0,31 мл., 0,253 г, 1,25 ммоль: масова частка селену – 25 %) та додавали 1,14 мл. (0,947 г, 2,56 ммоль) триоктилфосфіну (ТОФ, (CH₃(CH₂)₇)₃P, 97 %, Sigma-Aldrich), 0,35 мл (0,3 г, 3,26 ммоль) безводного толуолу (C₆H₅CH₃, 99,5 %, Sigma-Aldrich) та 0,178 г. (0,64 ммоль) ТДФА та піддавали механоультразвуковому розмішуванню до знебарвлення розчину із початкового темно-сірого.

Синтез нанострижнів CdSe: Кадмієвий прекурсор нагрівали до 320 °C в протічному N₂. При цій температурі в нього швидко ін'єктували селеновий прекурсор. Нанокристали росли протягом 8 хв. при 300 °C, після чого колба знімалась з нагрівника. При досягненні колбою температури 100 °C, 5 мл (47 ммоль) толуолу ін'єктували в отриманий розчин для недопущення кристалізації ТОФО. Отримані розчини володіли оптичними характеристиками типовими для нанострижнів довжиною близько 15 нм та відношенням довжина/діаметр 5. В подальшому наночастинок CdSe використовували для формування міцел на ядрах колоїдного золота.

Прекурсор золота: Розчин толуолу 5 мл (47 ммоль), що містив трихлорид золота (AuCl₃, 99 %, Sigma-Aldrich, 12 мг, 0,03 ммоль), дидодецилметиламоніум бромід (ДДАБ, (CH₃(CH₂)₁₁)₂N(CH₃)₂Br, 98 %, Sigma-Aldrich, 40 мг, 0,086 ммоль), та додециламін (ДДА, CH₃(CH₂)₁₁NH₂, 98 %, Sigma-Aldrich, 70 мг, 0,38 ммоль) піддавався ультразвуковому розмішуванню (5 хв) та швидко (за 4-5 с) ін'єктувався в суспензію нанострижнів CdSe (у співвідношенні 1/30) при перемішуванні в протічному азоті. Зразки, як нанострижні CdSe, так і гібриди Au-CdSe очищувались за допомогою кількох циклів: осадження безводним метанол-центрифугування (15 хв. при 2000 хв.⁻¹)-розчинення в безводному толуолі.

2.2 Методики вимірювань

Для оптичних досліджень розчини зразків поміщали в кварцову кювету товщиною 1 мм. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) були отримані при кімнатній температурі за допомогою флуоресцентного спектрометра Jobin-Yvon Fluorolog-3, що містив ксенонуву лампу як джерело збудження емісії, подвійний монохроматор та CCD детектор, керований програмним забезпеченням Horiba J-Y. Спектри УФ-видимого поглинання були отримані за допомогою

Agilent 8453 мультидіодного абсорбційного спектрометра. Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) досліджувалась на електронному мікроскопі JEOL JEM 3010 в режимі на просвіт та енергіями електронів 300 кеВ. Для ТЕМ досліджень стандартна мідна сітка з вуглецевим покриттям занурювалась в розчин наночастинок, після чого просушувалась при 50 °С в атмосфері азоту.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 приведено абсорбційні спектри нанострижнів селеніду кадмію до та після ін'єкції золотого прекурсору. Вони ілюструють активну взаємодію отриманих частинок CdSe із швидко ін'єктованим колоїдним золотом, що суттєво змінює характер УФ-видимого поглинання розчинів. Спектр безпосередньо синтезованого розчину нанострижнів CdSe значною мірою нагадує спектр відповідних частинок, синтезованих з використанням ОДФК в якості пасивуючих та стабілізуючих ліганд [10, 11] та відповідає нанострижням з лінійними розмірами (3 × 15 нм). Ці нанострижні мають різкі смуги поглинання та вузьку смугу люмінесценції (рис. 2), що свідчить про відсутність глибоких пасток носіїв, задовільну монодисперсність та якість поверхні. Зокрема, чітко розділяються смуги поглинання при 603 нм та 495 нм та дещо розмита при 574 нм. Ці смуги належать екситонним переходам $1\sigma_s - 1\sigma_n$, $1\pi_s - 1\pi_n$ та $2\sigma_s - 2\sigma_n$, відповідно. Лінія фону є близькою до 0,1 в одиницях ОГ характеризуючи малі втрати світла на розсіювання (зокрема згідно Релеївського механізму), а отже на незначну кількість агрегатизованих наночастинок.

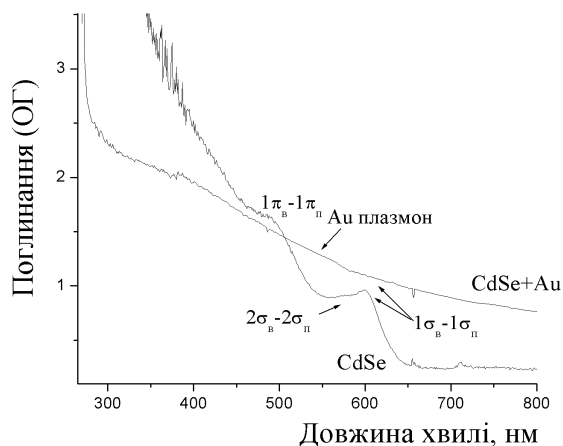


Рис. 1 – Спектри поглинання синтезованих нанострижнів CdSe та гібридних наночастинок CdSe-Au

Спектр наночастинок після взаємодії з колоїдним золотом є значно менш інформативним. Окрім дуже розмитого максимуму близько 535 нм (відповідає плазмонному резонансу в сферах колоїдного золота діаметром близько 40 нм наявні сліди переходів в нанострижнях CdSe. Середня оптична густина розчину (≥ 1) вказує на утворення агрегатів досить великих розмірів та вагомий вклад Релеївської складової.

Елементи плазмонного спектру колоїдного нанозолота як і екситонні характеристики CdSe виявляються лише слідами в монотонному спектрі, який є складним і не отримується простим сумуванням спектрів металічних та напівпровідникових наночасти-

нок: система володіє складнішою електронною структурою змішаних електронних станів металу та напівпровідника. Подібна поведінка є характерною і для спектрів ФЛ (рис. 2). Спектр нанострижнів селеніду кадмію містить інтенсивну (зразки володіли 14 відсотковим квантовим виходом) смугу при 618 нм, пов'язана з випромінювальною рекомбінацією описаних вище екситонних рівнів.

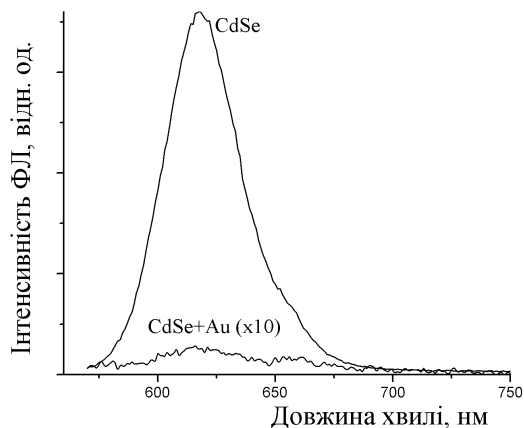


Рис. 2 – ФЛ спектри синтезованих нанострижнів CdSe та гібридних наночастинок CdSe-Au (ФЛ збуджувалась при 550 нм)

Істотне гасіння люмінесценції (більш ніж на два порядки) зв'язане безпосередньо із взаємодією нанострижнів з частками колоїдного золота. Це пояснюється утворенням каналів безвипромінювальної рекомбінації через електронні стани часток. Величина подібного процесу вказує на практично повну зв'язаність нанострижнів із наночастинками золота. Окрім того, в спектрі наявна смуга близько 660 нм. Ця смуга пояснюється деякою кількістю випромінювальних переходів поблизу границі розділу. Більш електронегативні атоми золота в безпосередній близькості до напівпровідникової ґратки слугують електронними пастками. Рекомбінація таких захоплених електронів здебільшого безвипромінювальна. Її ж незначна випромінювальна складова очевидно має характеризуватись низькоенергетичними зсувом за рахунок описаних вище процесів.

ТЕМ (рис. 3) остаточно прояснює природу та механізми росту гібридних наноструктур. Відразу можна помітити значну кількість нанострижнів селеніду кадмію довжиною близько 15 нм, які одним кінцем прикріплені до наносфер колоїдного золота діаметром 30-35 нм. Вільних (незв'язаних нанострижнів не спостерігається), як і наносфер золота (за винятком одного (в області масштабної лінійки).

Швидке ін'єктування золотого прекурсору спроможне забезпечити велику швидкість процесу росту і забезпечити домінування останнього над процесами зародження. Як і у випадку наногантель слабкої взаємодії типу кислота-основа Льюїса в подальшому достатньо для агрегатизації різних типів наночастинок у гібридні об'єкти, великі ж сфери золота мають змогу провзаємодіяти з численними нанострижнями, діаметр яких є на порядок меншим. Відсутність вільних наночастинок пояснює нехарактерні ні для металічного ні для напівпровідникового матеріалів оптичні характеристики і свідчить про формування

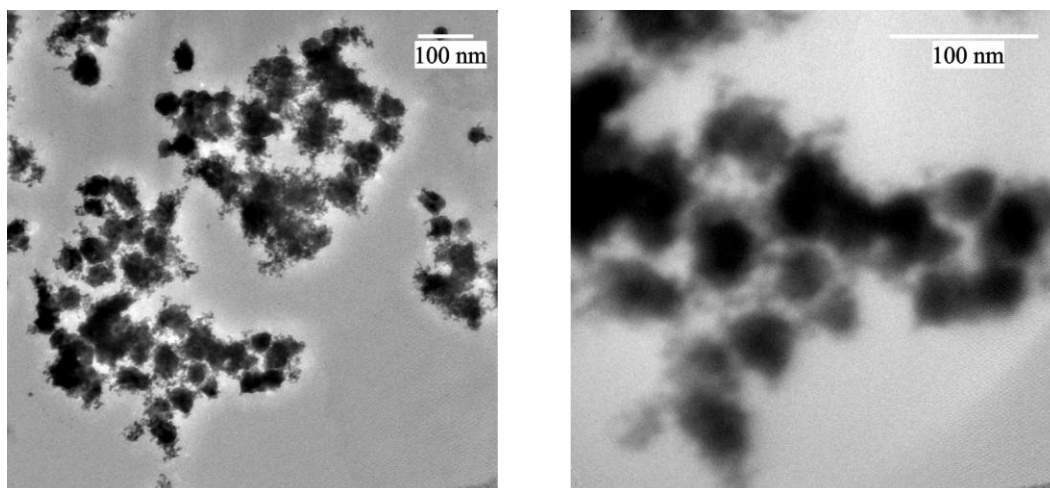


Рис. 3 – TEM-зображення гібридних наночастинок CdSe-Au

принципово нового гібридного наноансамблю. Взаємодія ж між частинками одного типу виключається об'ємними властивостями ліганд (ТДФА-ТОФО для селеніду кадмію та ДДАБ-ДДА для золота).

ПОДЯКА

Робота профінансована Німецькою службою академічних обмінів (DAAD) (грант No A/11/05275).

Synthesis and Properties of Hybrid Colloidal Au-CdSe Nanoparticles

O.A. Balitskii

*Lviv Ivan Franko National University, department of electronics,
50, Dragomanov str., 79005 Lviv, Ukraine*

The communication is devoted to the synthesis procedure and properties of hybrid nanoparticles of colloidal gold with cadmium selenide. Optical and morphological characteristics of the above mentioned particles, as well as the formation mechanism, are discussed.

Keywords: Hybrid nanoparticles, Au-CdSe, TEM.

Получение и свойства гибридных коллоидных наночастиц Au-CdSe

А.А. Балицкий

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко, факультет электроники,
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина*

В работе описано формирование гибридных наночастиц коллоидного золота с селенидом кадмия. Предложена методика синтеза нанообъектов мицелиного типа. Представлено описание их оптических и морфологических характеристик, а также механизмов формирования.

Ключевые слова: гибридные наночастицы, Au-CdSe, TEM.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Zanella, A. Falqui, S. Kudera, L. Manna, M.F. Casula, W.J. Parak, *J. Mater. Chem.* **18**, 4311 (2008).
2. X. Qiu, L. Li, C. Tang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11908 (2007).
3. T. Bala, A. Sanyal, A. Singh, D. Kelly, C. O'Sullivan, F. Laffira, K.M. Ryan, *J. Mater. Chem.* **21**, 6815 (2011).
4. L. Wu, B. Quan, Y. Liu, R. Song, Z. Tang, *ACS Nano* **5**, 2224 (2011).
5. T. Mokari, *Nano Rev.* **2**, 5983 (2011).
6. G. Menagen, D. Mocatta, A. Salant, I. Popov, D. Dorfs, U. Banin, *Chem. Mater.* **20**, 6900 (2008).
7. A.E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25421 (2006).
8. T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **304**, 1787 (2004).
9. T. Mokari, C.G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nature Mater.* **4**, 855 (2005).
10. Z.-J. Jiang, D.F. Kelley, *J. Phys. Chem. C* **115**, 4594 (2011).
11. Z.-J. Jiang, D.F. Kelley, *J. Phys. Chem. C* **114**, 17519 (2010).