

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ CORE/SHELL НАНОЧАСТИЦ Au/SiO₂

И. Г. Гревцева¹, Т. А. Чевычелова¹, Э. И. Еникеев², В. Н. Дерепко¹,
М. С. Смирнов¹, А. Н. Латышев¹, П. А. Головинский²,
О. В. Овчинников¹, А. С. Селюков^{3,4,5}

Разработана методика формирования core/shell наночастиц Au/SiO₂. Установлен длинноволновый сдвиг максимума спектра экстинкции света от 520 нм к 538 нм по мере увеличения толщины оболочки SiO₂ от монослоя до 10 нм. Экспериментально показано, что аномальный спектральный сдвиг максимума спектра экстинкции света ансамблей наночастиц Au/SiO₂ от 538 нм к 720 нм, наблюдаемый при увеличении толщины SiO₂ оболочки, вызван образованием ди- и тримеров наночастиц Au, сформированных в пределах одной SiO₂ оболочки. Дано теоретическое объяснение наличия такого эффекта для случая димеров наночастиц Au.

Ключевые слова: наночастицы золота, core/shell, диоксид кремния, спектр экстинкции света.

Введение. Интерес к оптике металлических наночастиц (НЧ) и гибридных структур на их основе вызван перспективой решения ряда фундаментальных и научно-прикладных проблем в биологии, медицине, химии, оптоэлектронике, фотокатализе и т. д. [1, 2]. Широкий спектр практических приложений металлических НЧ в значительной степени определяется возможностями настройки максимума спектра экстинкции

¹ Воронежский государственный университет, 394018 Россия, Воронеж, Университетская площадь, 1; e-mail: grevtseva_id@inbox.ru.

² Воронежский государственный технический университет, 394006 Россия, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84.

³ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

⁴ Московский политехнический университет, 107023 Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38.

⁵ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1.

света за счет изменения типа металла, размера, формы, структуры частиц и их диэлектрического окружения [3, 4]. Наличие дополнительной диэлектрической оболочки обеспечивает оптический резонанс и регулирует минимальное межчастичное расстояние при формировании плазмон-экситонных наноструктур, обеспечивая различные режимы их взаимодействия [5]. Отсутствие систематических данных о влиянии толщины оболочки на положение пика экстинкции НЧ является одной из ключевых проблем при формировании структур с управляемыми плазмон-экситонными эффектами и заслуживает отдельного исследования.

Данная работа частично восполняет этот пробел и имеет своей целью разработку приемов формирования сферических core/shell НЧ Au/SiO₂ с различной толщиной диэлектрической оболочки (SiO₂) и установление взаимосвязи между морфологией НЧ и их спектрами экстинкции света.

Экспериментальная часть. В качестве исходных реагентов для формирования НЧ Au и core/shell НЧ Au/SiO₂ использовали 0.01% раствор золотохлористоводородной кислоты (HAuCl₄, Sigma-Aldrich), 1% раствор цитрата натрия (Na₃C₆H₅O₇, Sigma-Aldrich), 0.035% (3-меркаптопропил) триметоксисилан (MPTMS, Sigma-Aldrich), 0.54% раствор метасиликата натрия (Na₂SiO₃, Sigma-Aldrich). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Синтез сферических НЧ Au осуществляли в рамках метода Туркевича [6] (рис. 1(а)). К кипящему 0.01% водному раствору HAuCl₄ (200 мл) добавляли 1.4 мл 1% раствора Na₃C₆H₅O₇. Полученную смесь кипятили в течение 30 минут при постоянном перемешивании (300 об/мин).

Управление толщиной оболочки SiO₂ на поверхности НЧ Au осуществляли сочетанием двух методов формирования core/shell НЧ. Первый метод основан на прямом кремнеземном покрытии поверхности НЧ Au (рис. 1(б)). Для этого 0.4–1.0 мл гидролизованного 0.035% раствора MPTMS смешивали с 30 мл раствора коллоидных НЧ Au при значении pH реакционной смеси 10. Данный метод обеспечивает формирование тонких оболочек SiO₂, поскольку высокая концентрация MPTMS затрудняет контроль толщины слоя SiO₂ за счет высокой реакционной способности MPTMS к образованию длинноцепочечных полимеров (рис. 1(б)).

Второй метод предполагал использование MPTMS в качестве связующего агента, а Na₂O(SiO₃) в качестве основного источника SiO₂ (рис. 1(в)), что позволяет контролировать толщину слоя SiO₂ на поверхности НЧ. Для этого 0.4 мл гидролизованного 0.035% раствора MPTMS смешивали с 30 мл раствора коллоидных НЧ Au при pH = 10. Далее в

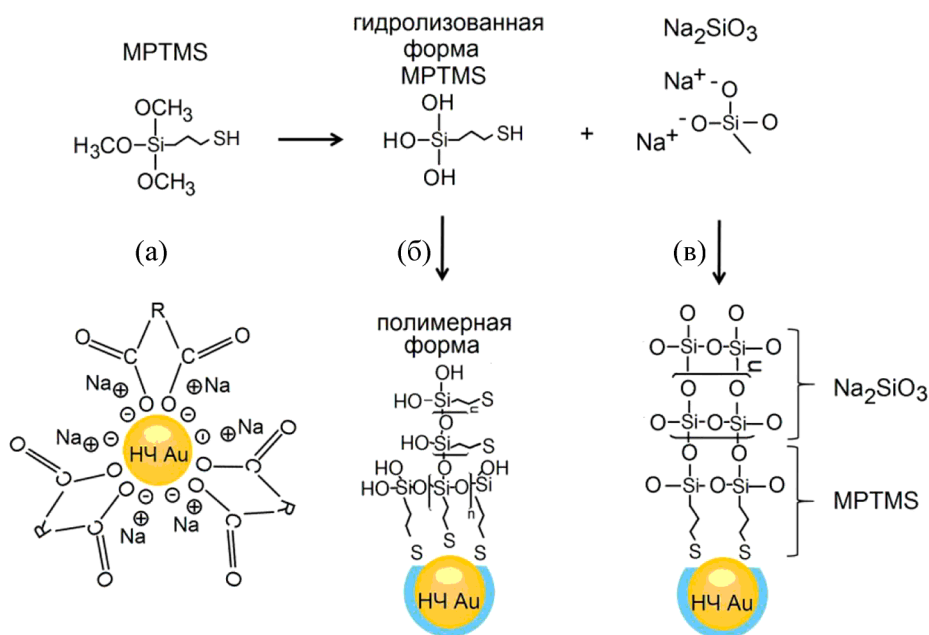


Рис. 1: Схематическое представление методов формирования НЧ Au (а) и core/shell НЧ Au/SiO₂ (прямое кремнеземное покрытие (б) и покрытие с использованием связующего лиганда (в)).

реакционную смесь добавляли 3.2 мл 0.54% раствора Na₂O(SiO₃). Для ускорения реакции формирования оболочки SiO₂ на поверхности НЧ Au колбу с реакционной смесью помещали на водяную баню при температуре 60 °С и непрерывном перемешивании. Отбор проб осуществляли через 2 и 6 часов после нагрева.

Размеры НЧ Au и толщину оболочки SiO₂ на ее поверхности определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Libra 120, CarlZeiss, Германия). Исследование спектров экстинкции НЧ Au и core/shell Au/SiO₂ осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean optics, США).

Теоретическая модель. Теоретические расчеты спектров экстинкции света для отдельных сферических НЧ Au и core/shell НЧ Au/SiO₂ выполнялись с использованием программы Mieplot (<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>) для численных расчетов сечений поглощений, рассеяния и экстинкции в рамках теории Ми.

Для теоретического описания сечения экстинкции света агломератов core/shell НЧ Au/SiO₂ применяли эллипсоидальную модель, использующую квазистатическое приближение [7]. Принимается, что две металлические НЧ находятся на расстоянии 1–

2 нм друг от друга. Такую конструкцию приближенно представляют эллипсоидальным ядром, объем которого равен объемам двух ядер НЧ. Для перехода к эллипсоиду появляются параметры вытянутости Δx , Δy . Большая полуось эллипсоида равна $2R + \Delta x$, а малая $R - \Delta y$, где R – радиус сферической частицы. Параметр Δx включает в себя расстояние между поверхностями металлических ядер сферических НЧ. В итоге, в такой модели вместо двух НЧ имеем эллипсоид, металлическое ядро которого окружено оболочкой из диоксида кремния толщиной 20 нм. Для анализа спектра такой структуры может быть использована теория Ганса [8].

Сечение экстинкции эллипсоида в оболочке рассчитывалось аналогично работе [8]:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}};$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{k}{3} \sum_{j=1}^3 \text{Im}(\alpha_j(\lambda)); \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{k^4}{18\pi} \sum_{j=1}^3 |\alpha_j(\lambda)|^2.$$

Здесь σ_{abs} – сечение поглощения, σ_{sca} – сечение рассеяния, индекс j ($j = 1, 2, 3$) нумерует продольную (ось a , $j = 1$) и поперечную оси (оси b, c , $j = 2, 3$) эллипса, $\alpha_j(\lambda)$ – зависящая от длины волны поляризуемость в выделенном направлении (продольная или поперечная), $k = \frac{2\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2}$ – волновой вектор в растворителе, содержащем коллоидные НЧ Au/SiO₂, λ – длина волны, ε_m – диэлектрическая проницаемость растворителя. В формулах (1):

$$\alpha_j = \frac{V\{(\varepsilon_s - \varepsilon_m)[\varepsilon_s + (\varepsilon - \varepsilon_s)(L_j^{(1)} - fL_j^{(2)})] + f\varepsilon_s(\varepsilon - \varepsilon_s)\}}{\{[\varepsilon_s + (\varepsilon - \varepsilon_s)(L_j^{(1)} - fL_j^{(2)})] \times [\varepsilon_m + (\varepsilon_s - \varepsilon_m)L_j^{(2)}] + fL_j^{(2)}\varepsilon_s(\varepsilon - \varepsilon_s)\}}. \quad (2)$$

Здесь a_1, b_1, c_1 – полуоси эллипсоида, a_2, b_2, c_2 – полуоси эллипсоида с оболочкой ($a_2 = a_1 + \Delta$, Δ – толщина оболочки), $f = a_1, b_1, c_1/a_2, b_2, c_2$, $V = \frac{4a_2b_2c_2}{3}$, ε_s – диэлектрическая проницаемость оболочки из SiO₂, ε – диэлектрическая проницаемость металлического ядра.

Для модельного эллипсоида:

$$b_2 = c_2;$$

$$L_1^{(i)} = \frac{1 - e_i^2}{e_i^2} \left(-1 + \frac{1}{2e_i} \ln \frac{1 + e_i}{1 - e_i} \right);$$

$$L_2^{(i)} = L_3^{(i)} = \frac{1}{2}(1 - L_1^{(i)}); \quad (3)$$

$$e_i^2 = 1 - \frac{b_i^2}{a_i^2}.$$

Индекс i обозначает при $i = 1$ параметры, относящиеся к металлическому ядру эллипсоида (полуоси которого a_1, b_1, c_1), при $i = 2$ – относящиеся к внешнему эллипсоиду (полуоси a_2, b_2, c_2). Для проведения теоретических расчётов данные о диэлектрической проницаемости золота взяты из работы [9], диэлектрической проницаемости оболочки – из [10].

Результаты и обсуждение. На рис. 2 представлены ПЭМ изображения НЧ Au и структур core/shell НЧ Au/SiO₂. Согласно анализу ПЭМ изображений в рамках метода Туркевича формируются НЧ Au сферической формы. Средний диаметр сферических НЧ Au в ансамбле составляет 20 нм с распределением по размерам в пределах 30% (рис. 2(а)).

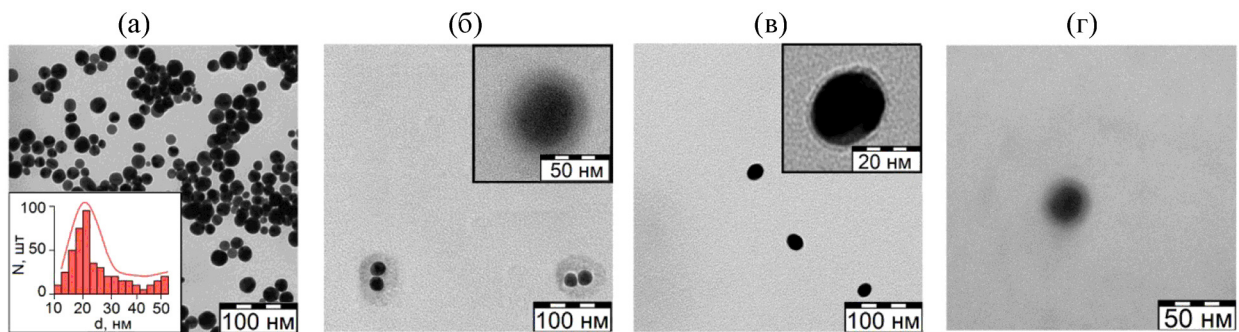


Рис. 2: ПЭМ изображения и гистограмма распределения по размерам НЧ Au (а); core/shell НЧ Au/SiO₂ с толщиной оболочки 20 нм (б), 3 нм (в) и 10 нм (г).

В рамках метода прямого кремнеземного покрытия использование низких концентраций кремнеземного лиганда МРТМС способствуют формированию тонкой оболочки ~ 1 нм SiO₂ на поверхности НЧ Au. В свою очередь, высокие концентрации МРТМС позволяют формировать core/shell Au/SiO₂ с толщиной оболочки SiO₂ 15–20 нм (рис. 2(б), врезка). Однако в данном случае коллоидный раствор нестабилен и через несколько часов выпадает в осадок, что обусловлено слипанием НЧ в агломераты (рис. 2(б)).

Использование кремнеземного лиганда МРТМС в роли связующего агента, а Na₂O(SiO₂) в качестве основного источника SiO₂ минимизирует коагуляцию НЧ в растворе и позволяет контролировать толщину кремнеземного слоя на поверхности НЧ.

Анализ ПЭМ изображений показал формирование оболочек толщиной 3 и 10 нм при выдерживании реакционной смеси при температуре 60 °С в течение 2 и 6 часов, соответственно (рис. 2 (в, врезка), г).

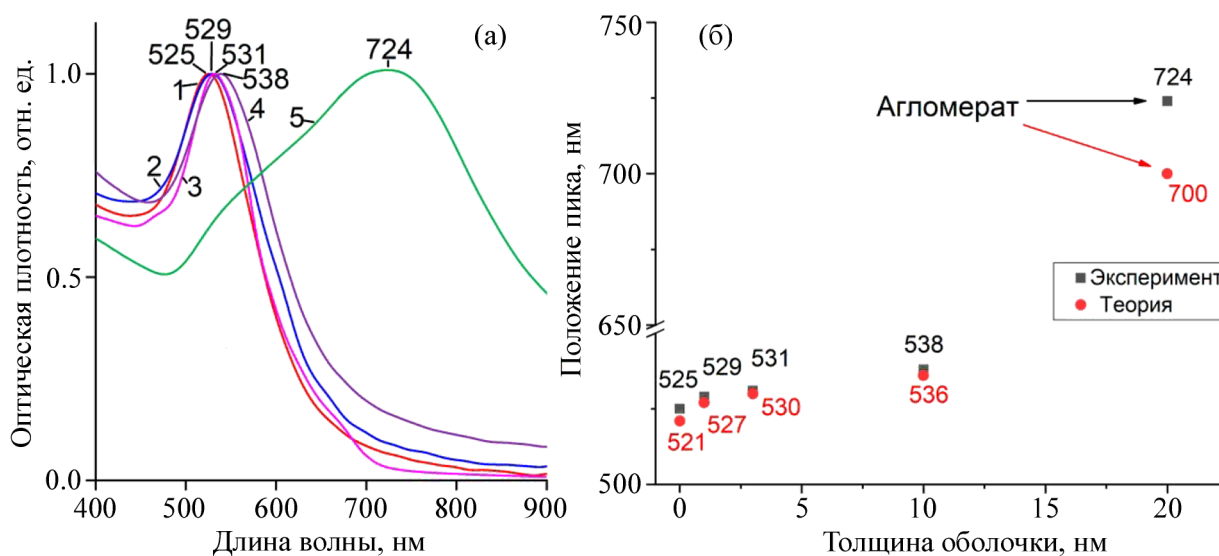


Рис. 3: Экспериментальные спектры экстинкции света НЧ Au (1); core/shell Au/SiO₂ с толщиной оболочки 1 нм (2), 3 нм (3), 10 нм (4), 20 нм (5) – (а). Экспериментальная и теоретическая зависимости положения максимума экстинкции света НЧ Au от толщины оболочки SiO₂ – (б).

На рис. 3(а) представлены спектры экстинкции света коллоидных НЧ Au и core/shell НЧ Au/SiO₂. Максимум в спектре экстинкции света при 525 нм обусловлен рассеянием и поглощением света ансамблями НЧ Au со средним диаметром 20 нм (рис. 3(а), кривая 1). Численные расчеты спектров экстинкции света в рамках теории Ми для НЧ Au диаметром 20 нм с учетом дисперсии частиц по размеру в ансамбле согласуются с экспериментальными данными (рис. 3(б)). В работе [11] было показано, что для НЧ Au диаметром от 1 до 50 нм спектр экстинкции света состоит из одной полосы, положение которой незначительно смещается в длинноволновую область (~5–10 нм) по мере увеличения диаметра частиц. При последующем росте диаметра НЧ (50–100 нм) появляются дополнительные коротковолновые максимумы.

При формировании оболочек SiO₂ 3 и 10 нм максимум экстинкции света core/shell НЧ Au/SiO₂ смещается в длинноволновую область от 525 к 531 и 538 нм, соответственно (рис. 3(а), кривые 3, 4), что также хорошо коррелирует со значениями теоретического спектра (рис. 3(б)). Формирование оболочки SiO₂ на поверхности НЧ приводит к

длинноволновому сдвигу максимума спектра экстинкции света НЧ за счет изменения общей диэлектрической проницаемости системы core/shell. Заметим, что формирование тонкой оболочки SiO_2 (≤ 1 нм) уже приводит к длинноволновому сдвигу максимума спектра экстинкции света НЧ Au от 525 к 529 нм (рис. 3(а), кривая 2).

В экспериментальных спектрах экстинкции света core/shell Au/ SiO_2 с толщиной оболочки 20 нм наблюдается значительное длинноволновое смещение полосы экстинкции от 525 к 724 нм (рис. 3(а), кривая 5). Согласно проведенным теоретическим оценкам формирование оболочки SiO_2 толщиной 20 нм на поверхности одиночных НЧ Au должно приводить к длинноволновому сдвигу максимума спектра экстинкции к 540 нм (рис. 3(б)). Теоретические расчеты показывают, что положение максимума экстинкции НЧ Au имеет свой предел чувствительности к толщине слоя SiO_2 . Так, увеличение толщины слоя SiO_2 на поверхности НЧ до 60 нм приводит к длинноволновому смещению максимума экстинкции НЧ Au на 20 нм. Значительная трансформация спектральных свойств core/shell НЧ Au/ SiO_2 , которая проявляется в виде уширения и значительного длинноволнового смещения максимума экстинкции, имеет аномальный характер и может быть обусловлена агрегацией НЧ Au и формированием общей оболочки SiO_2 на агломератах [4]. Слипание НЧ Au в агломераты при формировании на их поверхности слоев SiO_2 15–20 нм также подтверждает анализ ПЭМ изображений (рис. 2(б)).

Отметим, что спектр экстинкции core/shell Au/ SiO_2 с толщиной оболочки SiO_2 20 нм имеет сложный спектральный контур с четко выделенным максимумом на длине волны 724 нм и особенностью в области 540 нм (рис. 3(а), кривая 5). Наличие данной особенности в спектре экстинкции может быть обусловлено вкладом в общий спектральный контур экстинкции отдельных НЧ Au с толщиной оболочки SiO_2 20 нм, а их агломераты различной морфологии и размеров дают максимум вблизи 700–724 нм.

В рамках эллипсоидальной модели формирование агломератов размером в две сферические НЧ Au средним диаметром 25 нм с общей оболочкой SiO_2 толщиной ~ 20 нм может приводить к проявлению в спектре экстинкции максимума в области 700–750 нм (рис. 3(б)). Непосредственное влияние на положение максимума экстинкции оказывает взаимное расстояние между НЧ в димере (вытянутость эллипсоида).

Выводы. В данной работе реализован метод контролируемого формирования структур core/shell НЧ Au/ SiO_2 . Возможность управления каждой стадией синтеза позволяет получать наноструктуры с узкой дисперсией размеров частиц и желаемой степенью покрытия поверхности ядра, а также одновременно предотвращает осаждение и коагуляцию НЧ. Продемонстрировано смещение положения максимума спектра экстинкции

в длинноволновую сторону на 6 и 13 нм при формировании структур core/shell НЧ Au/SiO₂ с толщиной оболочки SiO₂ 3 и 10 нм, соответственно, что согласуется с результатами моделирования таких спектров в рамках теории Ми. В случае core/shell НЧ Au/SiO₂ с толщиной оболочки SiO₂ 20 нм наблюдается значительный длинноволновый сдвиг максимума экстинкции от 525 до 724 нм, обусловленный формированием димеров НЧ в пределах одной SiO₂ оболочки, что подтверждено расчетами в рамках эллипсоидальной модели, проведенными для димеров.

Исследование выполнено в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. Fantoni, M. Fernandes, Y. Vygranenko, et al., *Opt. Quantum Electron.* **50**, 246 (2018). DOI: 10.1007/s11082-018-1523-z.
- [2] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, *Arabian J. Chem.* **12**(7), 908 (2019). DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [3] A. V. Gritsienko, N. S. Kurochkin, A. G. Vitukhnovsky, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**(32), 325107 (2019). DOI: 10.1088/1361-6463/ab222c.
- [4] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**(20), 203002 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa60f3.
- [5] Yi. Luo and J. Zhao, *Nano Research* **12**(9), 2164 (2019). DOI: 10.1007/s12274-019-2390-z.
- [6] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951). DOI: 10.1039/DF9511100055.
- [7] В. Г. Фарафонов, В. И. Устимов, М. С. Прокопьева и др., *Оптика и спектроскопия* **125**(6), 800 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.12.46941.242-18.
- [8] A. Sambou, P. D. Tall, Kh. Talla, et al., *Nanosci. Nanotechnol. Res.* **4**(1), 1 (2017). DOI: 10.12691/nnr-4-1-1.
- [9] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**(12), 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370.

- [10] База данных показателей преломления. Режим доступа:
<https://refractiveindex.info/>.
- [11] Т. А. Нечаева, А. Н. Латышев, И. Ф. Гончарова, Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии **9(3)**, 203 (1964).

Поступила в редакцию 9 октября 2020 г.

После доработки 25 января 2021 г.

Принята к публикации 26 января 2021 г.