

Исследование кластерных материалов, полученных методом селективной лазерной фотохимии

© Д.В. Колмыков, А.Б. Крынецкий, С.С. Фадеева

Институт общей физики Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1998 г.)

Представлены экспериментальные результаты по изучению характеристик кластерных материалов, полученных методом резонансной лазерной фотохимии. Изучено влияние редокс-реагентов, используемых в фотопроцессе, на размеры и форму кластерных структур золота. Минимальные размеры структур, измеренные методом электронной микроскопии, составляют 30–50 нм. При использовании в качестве редокс-реагентов органических кислот синтезируются фрактальные структуры, сформированные из плоских чешуек. Редокс-реагенты на базе спиртов формируют кластерные структуры фрактального типа, состоящие из сферических кластеров.

Современное развитие нанотехнологий и различные аспекты их прикладных применений потребовали создания новых методов получения наночастиц заданных форм и размеров.

Интерес к исследованию таких систем обусловлен в фундаментальном плане особенностями кластерного состояния вещества, а в прикладном — возможностью синтеза перспективных материалов для новой техники и технологии [1].

Основу кластерных материалов составляют окруженные лигандами группировки атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих прямые взаимодействия металл–металл и определяющих тип структуры материала. Возможность изменения расстояния в системе металл–металл в таких структурах с сохранением коллективного электронного поведения позволяет рассматривать задачу о создании материалов с различным типом взаимодействия в зависимости от таких параметров, как природа и число лигандов, степень окисления металлов и т. д.

Одним из направлений в создании металлических ультрадисперсных частиц является использование различных видов излучений [2].

Лазерные источники излучения значительно расширили возможности в осуществлении новых подходов при решении этой проблемы. Основным достоинством лазерной технологии является возможность гибкого управления фотопроцессом синтеза кластеров. Практическая реализация связана с использованием методов лазерной фотохимии.

Селективное лазерное воздействие на ионы металлов в растворе при резонансном возбуждении электронных состояний ионов способно их восстанавливать до нейтрального состояния в присутствии редокс-реагентов. При этом фиксированным продуктом фотохимических реакций будут нейтральные металлы в устойчивой, кластерной, форме [3].

Целью данной работы явилось исследование методов получения кластерных материалов при селективных фотохимических процессах, стимулированных лазерным излучением, в растворе, содержащем ионы золота.

1. Экспериментальная установка

В экспериментах по получению кластерных материалов методом селективной лазерной фотохимии ионов использовался ХеСl-лазер со следующими характеристиками: длина волны излучения $\lambda = 308$ нм, длительность импульса генерации $\tau = 22$ нс, частота повторения $F = 10$ Hz, мощность лазера составляла $P = 50$ MW.

В качестве исходного раствора был взят 1.00069 Н раствор HAuCl_4 в 1 М HCl . Для приготовления рабочих растворов HAuCl_4 и редокс-реагентов использовались стандартный раствор 0.5 М HCl и бидистиллированная вода. В качестве восстановителей $[R_A]$ брались этанол (абсолютный), дважды перегнанный изопропанол (марки ЧДА), муравьиная кислота (99%) и ледяная уксусная кислота, перегнанная над Cr_2O_3 .

Исследуемые образцы приготавливались по следующей методике: к 2 ml 2 mM раствора HAuCl_4 в 0.5 М HCl добавлялись 2 ml раствора редокс-реагента в 0.5 М HCl .

Во всех экспериментах выдерживалось соотношение $[R_A] \gg [M^{+Z}]$, где $[M^{+Z}]$ — концентрация ионов золота в растворе.

Раствор тщательно перемешивался до полного удаления пузырьков воздуха и облучался в кварцевой кювете лазерным излучением в течение 3 min с равными интервалами экспозиции ($t = 30$ s). Антикоагуляционные стабилизаторы в экспериментах не использовались.

УФ-оптическая система трансформировала излучение эксимерного лазера, имеющего выходную апертуру 22×10 mm, апертуру размером 45×10 mm, обеспечивая равномерное облучение раствора.

После каждого сеанса облучения кластерные структуры из восстановленного металлического золота осаждались на подложки из стеклогрфита для изучения их форм и размеров. Измерения размеров и форм частиц проводились на сканирующем электронном микроскопе "CamScan-4" в режиме вторично-электронной эмиссии (ВЭЭ) и в режиме отраженных электронов (ОЭ). Микроскоп оснащен катодом LaB_6 . На тестовых образцах разрешение прибора составляло не ниже 4.5 nm.

Для качественного определения состава исследуемых образцов использовался рентгеновский спектрометр с дисперсией по длинам волн WDX-3PC с разрешением по тяжелым элементам не хуже 12 ppm.

Качественный анализ материала проводился как путем прописывания всего спектра, так и отслеживанием отношения сигнал/шум для линии изучаемого элемента. Анализ материала образца проводился при токе пучка 100 nA и ускоряющем напряжении 30 kV в режиме точечной фокусировки ("SPOT").

Предварительный обзорный просмотр подложки проводился в режиме отраженных электронов с целью выявления областей локализации кластерных структур золота. Дальнейшие измерения размеров и форм кластерных структур проводились в режиме вторичной электронной эмиссии при токе пучка 30 nA и ускоряющем напряжении 25 kV.

Измерение размеров на изображении проводилось штатными приставками микроскопа. В дальнейшем обработка изображения осуществлялась с помощью компьютера IBM-486.

2. Экспериментальные результаты

1) Влияние природы редокс-реагента на размеры и форму кластера. В экспериментах по лазерному синтезу кластерных структур золота изучалось влияние природы редокс-реагентов на размеры и формы получаемых гидрозолей. В качестве редокс-реагентов использовались как соединения, встраивающиеся в лигандное окружение комплекса и реализующие процесс внутримолекулярного переноса электрона: муравьиная кислота (НСООН), щавелевая кислота (С₂Н₂О₄), так и соединения, типичные для процесса межмолекулярного переноса электрона при восстановле-

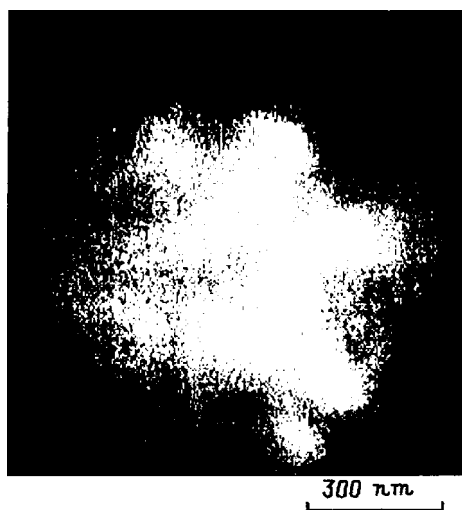


Рис. 1. Кластерная структура Au(0)_n, образованная восстановлением Au(+3) при резонансном лазерном облучении (R_A-C₂H₅OH).

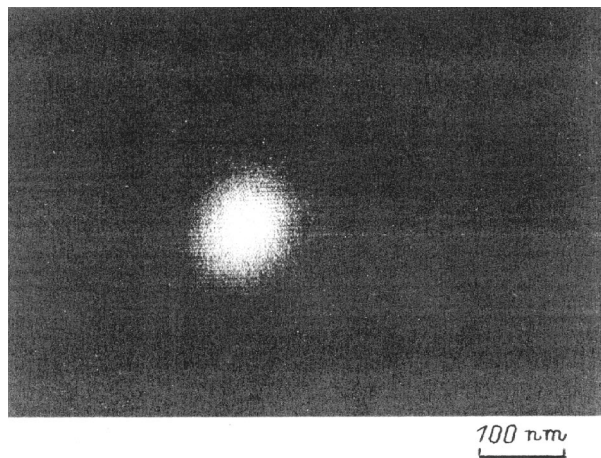


Рис. 2. Базовый элемент кластерной структуры Au(0)_n (R_A-C₂H₅OH).

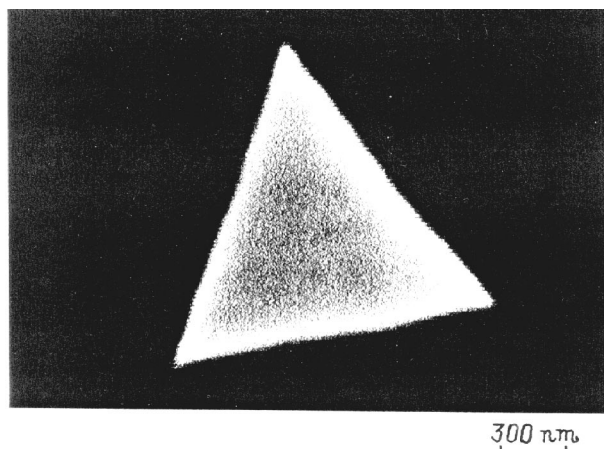


Рис. 3. Кластерный комплекс Au(0)_n, получаемый при осаждении на стеклографит.

нии молекулярного иона: этиловый спирт (С₂Н₅OH), изопропиловый спирт (СН₃СНОНСН₃).

Для соединений, полученных с участием редокс-агентов, реализующих процессы межмолекулярного переноса электрона, характерны сферические кластерные образования со средним размером 300 nm (рис. 1). Наименьший, зафиксированный с помощью электронного микроскопа кластерный комплекс сферической формы составил 30–40 nm (рис. 2).

На подложках, содержащих кластерные структуры золота, полученные при лазерном фотовосстановлении с участием этилового спирта, были зафиксированы кластерные комплексы правильной формы в виде треугольников и параллелепипедов. По интенсивности сигнала изображения можно сделать заключение о высокой плотности (плотной упаковке) кластерной структуры. Необычную форму, ненаблюдаемую ранее, можно объяснить взаимодействием кластерного комплекса в процессе его образования с материалом подложки (стеклографитом) (рис. 3).

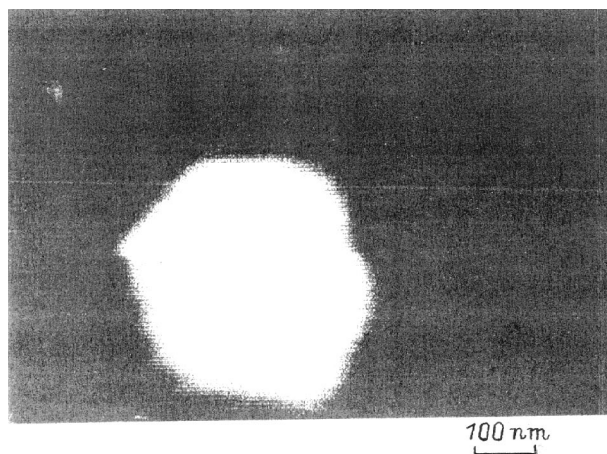


Рис. 4. Кластерная структура $Au(0)_n$, образованная восстановлением $Au(+3)$ при резонансном лазерном облучении (R_A -НСООН).

Кластерные комплексы, получаемые при использовании в качестве редокс-реактанта изопропилового спирта, представляют собой традиционную для золотых кластеров форму — плотные сферические образования фрактального типа размером 300 нм. Минимально регистрируемые размеры отдельных сферических комплексов золота составляли 50–100 нм.

Кластерные комплексы, получаемые при лазерном фотохимическом синтезе с участием НСООН и $C_2H_2O_4$, представляют собой бесформенные системы, состоящие из отдельных чешуек со средним размером 100–300 нм (рис. 4).

2) Влияние концентрации редокс-реактанта $[R_A]$ на размеры и формы гидрозолей золота. Эффективность процесса фотохимического синтеза кластерных соединений золота в ходе редокс-процесса, стимулированного резонансным лазерным излучением, зависит от концентрации реактанта-восстановителя.

Было изучено влияние концентрации редокс-реактанта на размеры и форму кластерных образований. Концентрация редокс-реактентов $[R_A]$ в экспериментах менялась от 0.1 до 1 М/л. Для всех редокс-реактентов, используемых при синтезе кластерных структур методом резонансной лазерной фотохимии, установлено, что с увеличением в 10 раз $[R_A]$ происходит увеличение минимальных размеров кластеров золота: от 50–100 до 1000–3000 нм.

3) Влияние лазерной мощности на размеры и форму кластерных структур. Оптические свойства золотых кластеров и кластерных комплексов в настоящее время активно изучаются, что обусловлено обнаружением фрактальных свойств в структуре коллоидных агрегатов. В [4] было показано, что фрактальная природа кластеров, образованных из металлических частиц, приводит к уникальным оптическим свойствам. Одним из следствий этих систем является увеличение поверхностной активности кластерных комплексов.

Соответственно увеличение продолжительности лазерного воздействия должно привести к изменению общего числа кластерных структур. Изучение снимков, полученных на сканирующем микроскопе, показало, что происходят увеличение размеров отдельных структур до устойчивых размеров (300 нм) и рост общего числа кластерных комплексов.

Резюмируя полученные результаты по синтезу кластерных структур золота методом резонансной лазерной фотохимии, можно сделать следующие заключения: 1) кластерные структуры золота, синтезированные методом резонансной лазерной фотохимии, имеют в своей основе фрактальные структуры; 2) форма кластерных структур золота, полученных методом лазерной фотохимии, определяется природой редокс-реактентов; 3) увеличение длительности экспозиции лазерного облучения стимулирует рост геометрических размеров кластерной структуры и усложнение ее конфигурации.

Список литературы

- [1] J. De May, M. Moeremans. Advanced techniques in biological electron microscopy / Ed. J.K. Kohler. Berlin (1986). V. 3. P. 229.
- [2] A. Henglein. J. Phys. Chem. **97**, 21, 5457 (1993).
- [3] А.Д. Помогайло. Успехи химии **66**, 8, 750 (1997).
- [4] В.М. Шалаев, М.И. Штокман. ЖЭТФ **92**, 72, 509 (1987).