

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

УДК 544.023.57; 544.032.65

ОТРИМАННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЧУТЛИВИХ ШАРІВ СЕНСОРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*Б. С. Аtdаєв¹, О. Є. Беляєв¹, І. В. Блонський², М. Г. Зубрілін²,
І. В. Кругленко¹, О. С. Литвин¹, О. М. Ткаченко²*

¹ Інститут фізики напівпровідників НАН України ім. Лашкарьова В.Є.,
м.Київ-28, пр. Науки, 41, 525-56-26, kruglen@isp.kiev.ua

² Інститут фізики НАН України, м.Київ-28, пр. Науки, 46, 525-99-68

Анотація

ОТРИМАННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЧУТЛИВИХ ШАРІВ СЕНСОРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

*Б. С. Аtdаєв, О. Є. Беляєв, І. В. Блонський, М. Г. Зубрілін,
І. В. Кругленко, О. С. Литвин, О. М. Ткаченко*

В представленій роботі запропоновано методику отримання наночастинок золота та їх використання як нанорозмірних функціональних поверхонь для сенсорів. Наночастинки золота одержано шляхом фотостимуляції фосфінових та сірчано-карбаматних розчинів, які опромінювались потужними імпульсами УФ випромінювання ексимерного ХеСl лазера з параметрами: $\lambda = 308$ нм, тривалість імпульсу генерації $\tau_i = 10$ нс, частота повторення імпульсів $f = 10$ Гц. Варіюючи концентрацію розчинів та потужність ексимерного лазера, змінювали розміри і форму наночастинок від десятків до сотень нанометрів, які контролювали мікроскопом атомних сил. Формування нанорозмірних частинок золота методом фотостимуляції відкриває перспективи для подальшого вивчення властивостей наноструктурованих поверхонь та їх використання в сенсорній техніці.

Ключові слова: наноструктурована поверхня, наночастинки, сенсор, ексимерний лазер.

Summary

FABRICATION AND POSSIBILITIES OF THE APPLICATION OF GOLD NANOPARTICLES AS SENSITIVE LAYERS OF SENSORS ELEMENTS.

*B. S. Atdaev, A. E. Belyaev, I. V. Blonsky, N. G. Zubrilin,
I. V. Kruglenko, O. S. Lytvyn, O. M. Tkachenko*

In the presented work the method of gold nanoparticles fabrication and their use as nanofunctional surfaces for sensors. The gold nanoparticles were obtained by photo stimulation of phosphinic sulfur — carbamate solutions which were exposed by powerful impulses of UV ecsimer ХеСl laser

© Б. С. Аtdаєв, О. Є. Беляєв, І. В. Блонський, М. Г. Зубрілін,
І. В. Кругленко, О. С. Литвин, О. М. Ткаченко, 2006

with parameters: $\lambda = 308$ nm, duration of impulse of generation $\tau_i = 10$ ns, frequency of impulses $f = 10$ Hz. By varying of concentration of solutions and the power of excimer laser, sizes and form of nanoparticles were changed from 10 to 100 nm, which was controlled by AFM. Formation of gold nanoparticles by the method of photo stimulation opens perspectives for the subsequent study of properties of nanostructure surfaces and their use in a sensors technique.

Keywords: nanostructure surfaces, nanoparticles, sensors, excimer laser.

Аннотация

ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Б. С. Агдаев, А. Е. Беляєв, І. В. Блонський, Н. Г. Зубрiлiн,
І. В. Кругленко, О. С. Литвин, О. Н. Ткаченко*

В представленной работе предложена методика получения наночастиц золота и их использование как наноразмерных функциональных поверхностей для сенсоров. Наночастицы золота получены путем фотостимуляции фосфиновых и серно-карбаматных растворов, которые облучались мощными импульсами УФ излучение эксимерного ХеСІ лазера с параметрами: $\lambda = 308$ нм, длительность импульса генерации $\tau_i = 10$ нс, частота повторения импульсов $f = 10$ Гц. Варьируя концентрацию растворов и мощность эксимерного лазера, изменяли размеры и форму наночастиц от десятков до сотен нанометров, которые контролировали микроскопом атомных сил. Формирование наноразмерных частиц золота методом фотостимуляции открывают перспективы для последующего изучения свойств наноструктурированных поверхностей и их использования в сенсорной технике.

Ключевые слова: наноструктурированная поверхность, наночастицы, сенсор, эксимерный лазер.

Унікальність властивостей об'єктів нанофізики визначається атомними та електронними процесами, які протікають як в їх об'ємі, так і на межі розділу. В низько розмірних системах, якими є наноструктури, кількість речовини на поверхні та в об'ємі співмірні, тому роль їх поверхні, як більш активної складової, суттєво зростає. Тобто, можна очікувати, що крім відомих перспектив їх широкого використання в мікро-, опто-, і акустоелектроніці, наноструктури виявляться незамінними в сенсорній техніці. Створення нанооб'єктів з ідеально прогнозованими формами та розмірами є не простою технологічною задачею і технологія їх отримання постійно вдосконалюється. Сьогодні вдосконалюються не лише традиційні методи одержання наночастинок [1, 2], але з'являються і принципово нові, які спрямовані з одного боку на здешевлення технологій вирощування, а з іншого дають підстави сподіватися на одержання частинок з вужчим розподілом за розмірами і стабільніших у часі. До останніх відносяться кластерні матеріали, основу яких складають групи атомів металів, що знаходяться на відстанях, які допускають

пряму взаємодію метал-метал і визначають тип структури матеріалу.

Наша робота присвячена одержанню нанокластерів золота на поверхні кварцевих підкладок за допомогою фотохімічних процесів, стимульованих лазерним випромінюванням [3, 4, 5], у фосфінових та сірчано-карбаматних розчинах та їх використанню в сенсорній техніці. В якості вихідної сполуки використано розчин HAuCl_4 . Частинки золота, що використовувались в експерименті, готувались методом відновлення HAuCl_4 з відповідного розчину. Дисперсією частинок можна керувати зміною концентрації розчину. Кварцеві пластинки в таких розчинах опромінювались потужними імпульсами УФ випромінювання эксимерного ХеСІ лазера з наступними параметрами: довжина хвилі $\lambda = 308$ нм, тривалість імпульсу генерації $\tau_i = 10$ нс, частота повторення імпульсів $f = 10$ Гц. В процесі опромінювання кластери утворені в розчині, попадають на поверхню підкладки і закріплюються там при потужності лазера 0.82 МВт/см².

Отримані кластерні комплекси представляють собою структури, які складаються із окремих

наночастинок майже правильної форми [6] у вигляді шестигранника (рис.1). Незвичайні форми об'єктів отримані за цих умов можна пояснити збиранням наночастинок золота в кластери більш великих розмірів (рис.2). Кристалічна решітка золота гранецентрована кубічна, $a = 4,704 \text{ \AA}$.

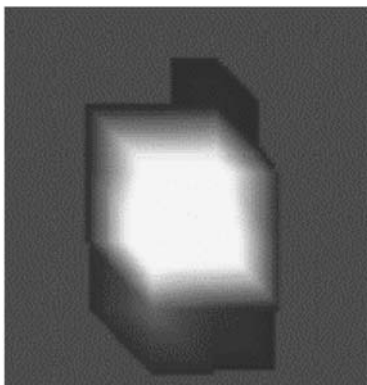


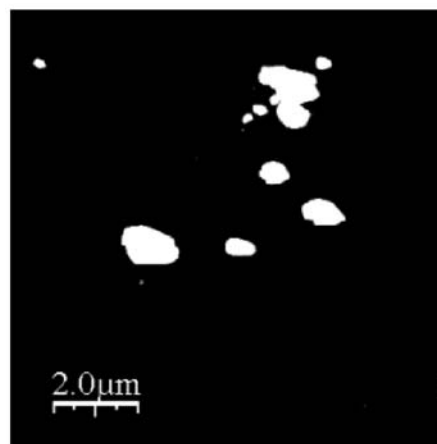
Рис. 1. Базовий елемент кластерної структури золота утворений із сірчано-карбонатного розчину на поверхні кварцу після опромінення ХеСІ лазером протягом 22 хв з потужністю лазера 0.82 МВт/см^2 .

Вимірювання розмірів і форм частинок проводилося атомно-силовим мікроскопом. Розміри кластерних структур золота на кварцовій підкладці коливаються від 120 до 400 нм в експериментах з сірчано-карбонатним розчином золота 100% концентрації після опромінення ХеСІ лазером потужністю 0.82 МВт/см^2 при експозиціях 22 хв (з частотою 10 Гц) (рис. 2 а, б).

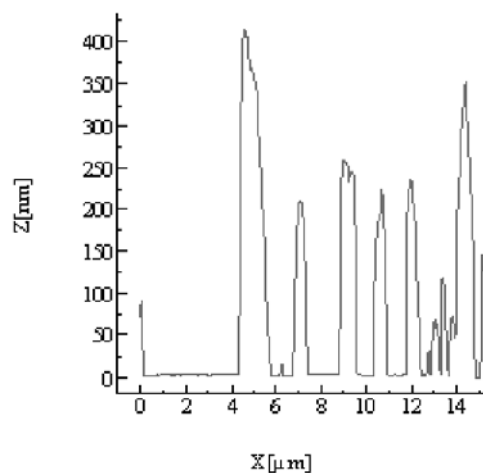
При зменшенні сумарного часу експозиції вдвічі (з частотою 10 Гц), в сірчано-карбонатному розчині з концентрацією в п'ять раз меншою попередньої при опроміненні ХеСІ лазером потужністю 3.45 МВт/см^2 (збільшено в чотири рази) було одержано нанооб'єкти інших розмірів (рис. 3). Взаємодія потужного лазерного випромінювання з поглинаючими середовищами призводить до дисоціації останніх і розпилення їх матеріалу на підкладках. Утворені наночастинок в рідині можуть знову повернутись в область дії лазерного пучка внаслідок конвективного руху. При достатньо великому поглинанні на довжині хвилі лазерного випромінювання останнє може привести до зміни розподілу частинок по розмірах в процесі опромінення (рис.3а).

Зокрема, спостережено більш вузький розподіл частинок за розмірами (8-10 нм, тільки декілька розміром 20-60 нм) і більш рівномірний їх розподіл по площі кварцової підкладки (рис.3 а). З рис. 3 б видно, що латеральні і ве-

ртикальні розміри нанокластерів змінюються майже однаково, а поверхня зразка представляє собою нерегулярну фрактальну структуру. Гістограма розподілу частинок за розмірами є типовою для масивів кластерних утворень (рис.3 в).



а)



б)

Рис. 2. АСМ- зображення поверхні наночастинок золота одержаних в сірчано-карбонатному розчині (концентрація 100%) на поверхні кварцу після опромінення ХеСІ лазером протягом 22 хв потужністю 0.82 МВт/см^2 (а) і (б) профіль її сканування (залежність висоти нанорельєфу від відстані вздовж поверхні кластерів).

На основі досліджень отриманих наноструктур золота в фосфінному розчині з концентрацією 33% та 20% на кварцових підкладках після опромінення ХеСІ лазером протягом 10 хв потужністю 3.95 МВт/см^2 видно, що розподіл наночастинок по розмірах поверхневого рельєфу відрізняється в залежності від концентрації розчину, а також від потужності лазера (рис.4).

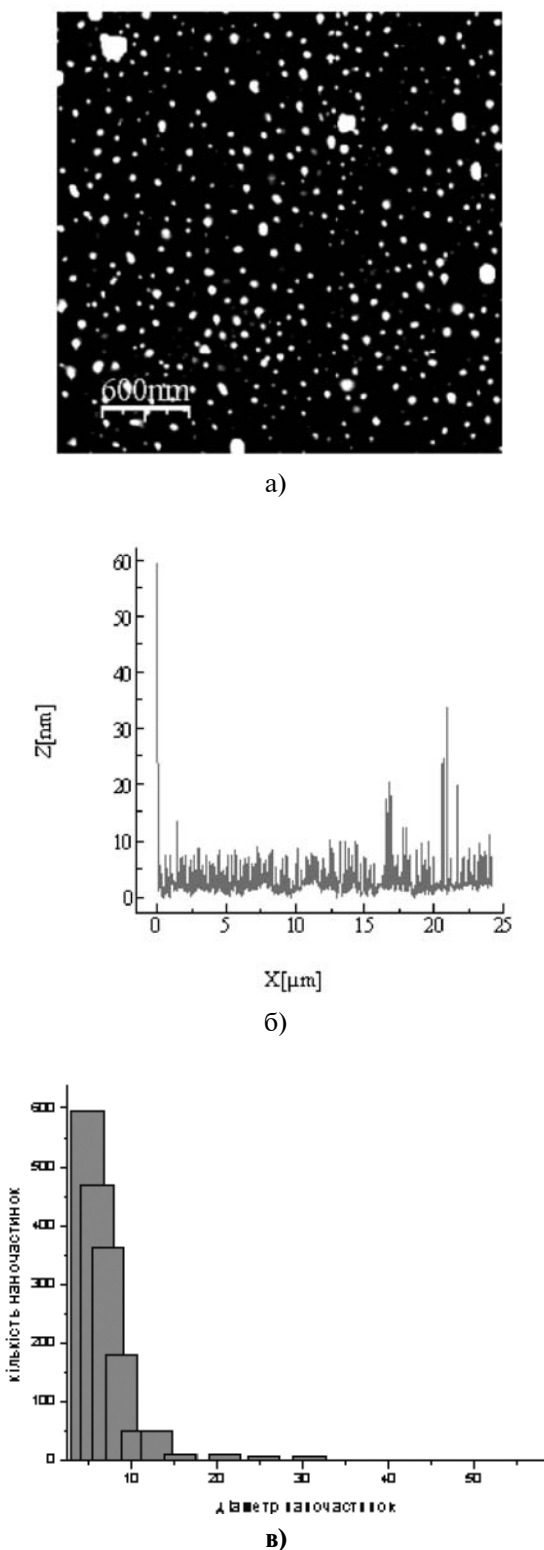


Рис. 3. АСМ — зображення поверхні кварцу з наночастинками золота одержаних в сірчано-карбаматному розчині (концентрація 20%) після опромінення ХеСІ лазером протягом 10хв потужністю 3.45 МВт/см² (а) та (б) — профіль її сканування (залежність висоти нанорельєфу від відстані вздовж поверхні кластерів); (в) — гістограма розподілу кількості частинок за їх діаметром.

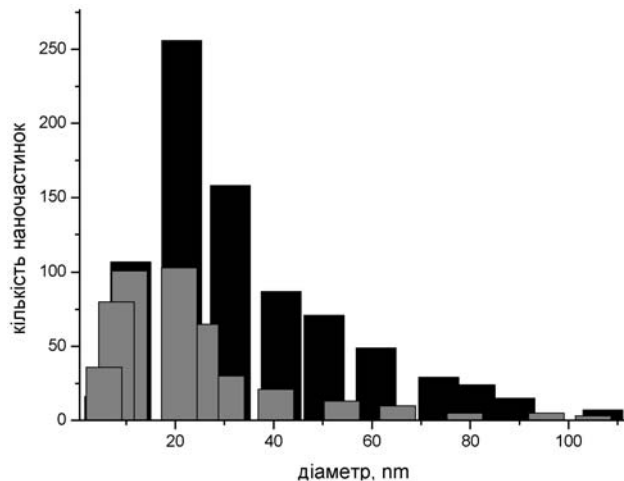


Рис. 4. Гістограма розподілу кількості наночастинок золота за їх діаметром в фосфінному розчині з концентрацією 33% (чорний колір) та 20% (сірий колір) на кварцевих підкладках після опромінення ХеСІ лазером протягом 10хв потужністю 3.95 МВт/см².

У випадку сірчано-карбаматного розчину (концентрація 20%) розподіл наночастинок такий, що чим меншого розміру частинки, тим їх кількість більша, а у випадку фосфінного розчину з тією самою концентрацією, наоборот, чим менший розмір частинок, тим менша кількість їх, тобто сам розподіл різний для різних розчинів. Одержаний розподіл наночастинок в фосфінному розчині показав, що при більших концентраціях (33%) при однакових умовах опромінення лазером одержуємо більшу кількість наноструктур, чим при менших концентраціях (20%) (рис.4).

Методика одержання наночастинок з використанням даних розчинів відносно дешева та актуальна. Вона відкриває перспективні шляхи для інтелектуальних сенсорних систем на основі нанорозмірних поверхневих наноструктур [7, 8].

Виходячи з отриманих результатів, вибрано механізм формування функціональних наноструктур (наночастинок золота, одержаних в сірчано-карбаматному 20% розчині) після опромінення ХеСІ лазером протягом 10хв потужністю 3.45 МВт/см² на поверхні кварцевих пластин, як базових елементів сенсорних масивів з метою подальшого дослідження впливу адсорбційних явищ різноманітних багатокомпонентних сумішей на поверхні.

Аналіз відгуку сенсора для етилового спирту дозволив звернути увагу на наступну особливість кривої: чутливість такого сенсору в десятки разів вища, чим в сенсорів з органічними шарами (рис.5.).

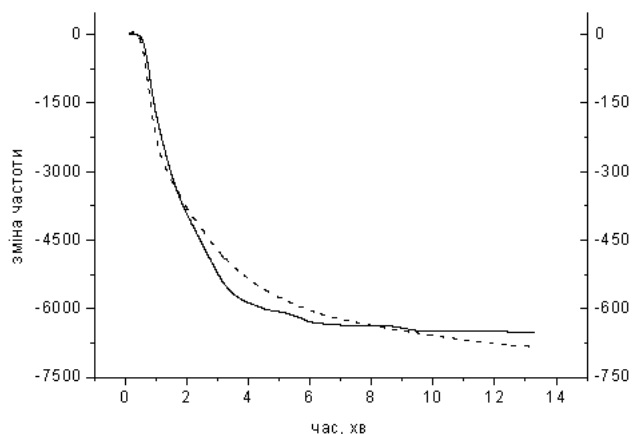


Рис. 5. Експериментальні залежності зміни частоти кварцевого резонатора від часу для етилового спирту на наноструктурованій поверхні сенсора (суцільна лінія — вісь зліва) та на поверхні сенсора, покритій органічним шаром (пунктирна лінія — вісь справа)

Особливості наноструктурованої поверхні дозволяють керувати профілем селективності сенсорних систем. Наноструктурована система передбачає, що така поверхня характеризується деяким розподілом теплот адсорбції. Це може бути результатом як наявності адсорбційних центрів різних розмірів, так і флуктуаціями теплоти адсорбції внаслідок впливу, наприклад, структури поверхні.

В цілому, в даній роботі запропоновано методику отримання наночастинок золота та їх використання як нанорозмірних функціональних поверхонь для сенсорів.

Наночастинки золота одержано шляхом фотостимуляції фосфінових та сірчано-карбаматних розчинів, які опромінювались потужними імпульсами УФ випромінювання ексимерного ХеСІ лазера з параметрами: $\lambda=308$ нм. Варіюючи концентрацію розчинів та потужність ексимерного лазера, змінювали розміри і форму наночастинок від десятків до сотень нанометрів, які контролювали мікроскопом атомних сил.

Таким чином встановлено, що описаним

вище методом, який включає етап фотостимуляції, можуть формуватися нанорозмірні частинки золота. Така технологія їх утворення відкриває перспективи для їх подальшого вивчення і використання в сенсорній техніці.

Література

1. Takami A., Kurita H., Kodo S. Laser-induced size reduction of noble metal particles. // *J. Phys. Chem. B.* 1999, V.103, p.1226
2. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Laser induced shape changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and nanosecond laser pulses. // *J. Phys. Chem. B.* 2000, V.104, p.6152-6163
3. H.Cai, N. Chaudhary, J. Lee, M. F. Becker, J.R. Brock, J.W. Keto Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres. // *J. Aerosol Sci.* — 1998 — Vol.29, No 5/6, P. 627-636
4. M.F. Becker, J.R. Brock, Hong Cai, D.E. Henneke, J.W. Keto, Jaemyoung Lee, W.T. Nichols, H.D. Glickman Metal nanoparticles generated by laser ablation. // *NanoStructured Materials* — 1998 — Vol. 10, No. 5, P. 853-863
5. Yuji Kawakami, Takafumi Seto, Toshinobu Yoshida, Eiichi Ozawa Gold nanoparticles and films produced by a laser ablation/gas deposition (LAGD) method. // *Applied Surface Science* — 2002 — Vol. 197-198, P.587-593
6. Д.В. Колмыков, А.Б. Крынецкий, С.С.Фадеева Исследование кластерных материалов, полученных методом селективной лазерной фотохимии. // *Физика твердого тела* — 1998- т.40, №12, с. 2236 -2238
7. Chang-Yong Yang, Chi-Lin Li, Chia-Jung Lu. A Vapor selectivity study of microsensor arrays employing various functionalized ligand protected gold nanoclusters. // *Analytica Chimica Acta.* — 2006 — Vol.565, -p. 17-26
8. Xia Chu, Zi-Long Zhao, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu. Quartz crystal microbalance immunoassay with dendritic amplification using colloidal gold immunocomplex. // *Sensors and Actuators B* -2006 — Vol.114, P.696-704