

УДК 548.736.325, 548.3, 549.086

Посвящается памяти А.В. Шубникова

УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ Au И CdSe

© 2012 г. М. А. Запорожец, С. В. Савилов*, О. М. Жигалина, С. Н. Сульянов,
В. В. Волков, В. И. Николайчик**, С. П. Губин***, А. С. Авилов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: zaporozhets_m.a@mail.ru

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

***Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка*

****Институт общей и неорганической химии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 17.11.2011 г.

Разработаны методы получения двух типов наночастиц — селенида кадмия и золота. Определены размеры, изучена морфология, структура и химический состав наночастиц, а также ансамблей из наночастиц комплексом структурных методов: электронной и рентгеновской дифракции, аналитической (с применением EDX) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также малоуглового рентгеновского рассеяния. Наночастицы Au имеют преимущественно сферическую форму со средним размером 10 нм, являются однофазными, имеют кубическую гранично-трированную кристаллическую структуру. Образцы синтезированных наночастиц CdSe содержали монодисперсные частицы сферической формы размером 12 нм со структурой вюрцита. При осаждении наночастиц на углеродную подложку наблюдалась самоорганизация наночастиц в плотноупакованную 2D-структуру с ярко выраженной текстурой, в которой все наночастицы ориентированы направлением [001] перпендикулярно плоскости углеродной подложки.

ВВЕДЕНИЕ

Получение монодисперсных наночастиц различных материалов является в настоящее время одной из актуальных проблем нанотехнологии. Помимо того что наночастицы сами по себе обладают уникальным набором физических свойств, однородность по размеру предоставляет потенциальную возможность формировать из них разнообразные структуры. Эффективным механизмом формирования структур является самоорганизация наночастиц в так называемые “сверхрешетки” [1, 2], в которых аналогично атомам в кристаллах наночастицы упорядочены строго определенным образом. Процесс самоорганизации позволяет получать разнообразные структуры, обладающие новыми свойствами, отличающимися от свойств изолированных наночастиц. Варьируемые параметры процесса самоорганизации: размер, форма и концентрация наночастиц, а также состав, скорость испарения растворителя, тип покрытия наночастиц и заряд на поверхности. Разработка технологии получения упорядоченных структур на основе самоорганизации может быть реализована при условии контроля размеров, морфологии и структуры наночастиц, а также ансамблей из наночастиц комплексом структурных методов.

В настоящей работе изучены наночастицы Au и CdSe, которые привлекают внимание исследо-

вателей с научной и практической точек зрения. Интерес к наночастицам Au обусловлен тем, что они обладают уникальными свойствами [3–8], например могут служить основой для создания топливных элементов, наносенсоров, использоваться в качестве катализаторов и т.д. Полупроводниковые наночастицы CdSe (или квантовые точки) являются оптически активными материалами. Обладая высокой яркостью с узким спектром испускания, высокой фотостабильностью, они могут эффективно применяться в оптоэлектронике и в медицине в качестве биологических меток и сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Au получали восстановлением HAuCl_4 действием NaBH_4 в водно-органической среде. Стабилизация образующихся наночастиц осуществлялась с помощью стандартных тиольных лигандов. Для очистки от примесей и фракционирования наночастиц использовали последовательное центрифугирование дисперсий.

Наночастицы CdSe получали взаимодействием стеарата кадмия с селенидом трифенилфосфина в среде гептадекана в присутствии олеиламина и трифенилфосфинооксида в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ).

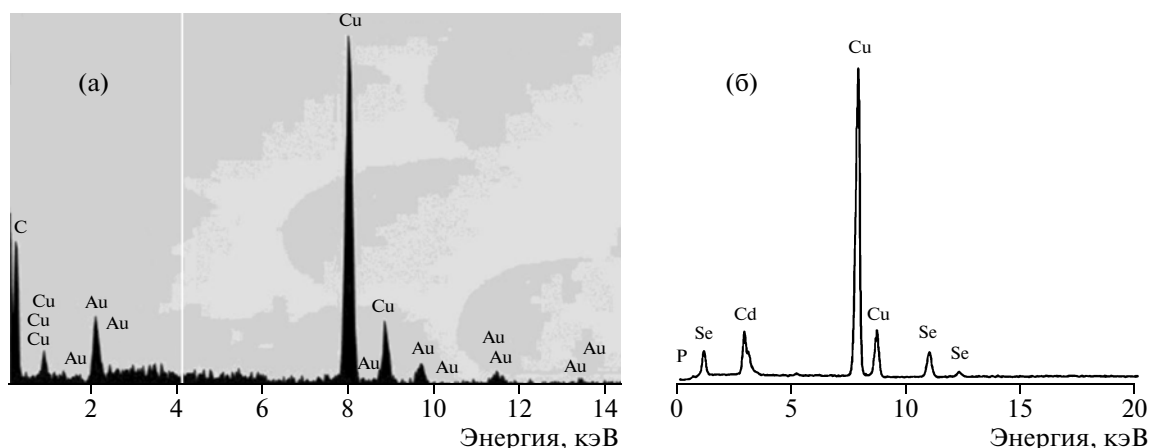


Рис. 1. Спектры характеристического рентгеновского излучения, наблюдавшиеся на образцах наночастиц Au (а) и CdSe (б).

Структурные исследования проводились комплексом методов: электронной и рентгеновской дифракции, аналитической (с применением EDX) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Образцы для исследования в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) готовили путем нанесения дисперсии наночастиц Au, разбавленной гексаном до светло-розового цвета (светло-оранжевого для CdSe), на тонкую углеродную пленку или дырчатую углеродную пленку, покрытую в свою очередь тонкой углеродной пленкой [9]. Для наблюдения атомной структуры наночастиц проводились исследования образцов Au в режиме высокого разрешения в электронных микроскопах JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ и Tecnai G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 300 кВ.

Для электронно-дифракционного анализа использовали электронограф ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 75 кВ и электронный микроскоп JEM-2000FX при 150 кВ [10].

Для проведения рентгенофазового анализа использовался рентгеновский дифрактометр Xpert Pro при фиксированной длине волны излучения $\lambda = 0.1542$ нм. Образцы для исследований готовили последовательным нанесением большого количества капель коллоидного раствора на кремниевую подложку таким образом, чтобы последующая капля наносилась на подложку после высыхания предыдущей. Суммарная толщина приготовленного образца для исследования составляла около 0.5 мм, диаметр образца около 1 мм.

Измерения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения осуществлены на автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре “АМУР-К” с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗ при

фиксированной длине волны излучения $\lambda = 0.1542$ нм ($\text{CuK}\alpha$ -линия острофокусной трубки с медным анодом и монохроматором из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло 0.2×8 мм, область углов рассеяния соответствовала диапазону значений модуля волнового вектора $0.1 < s < 2.5$ нм⁻¹ ($s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ – угол рассеяния). Образцы, содержащие наночастицы, помещали в стеклянные капилляры диаметром 1 мм со стенками 10 мкм. Время измерений составляло 3000 с. Экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка, после чего вводилась поправка на коллимационные искажения. Из данных рассеяния образцами вычитали рассеяние капилляром с чистым растворителем для компенсации рассеяния от стенок кюветы, воздуха и остаточной интенсивности первичного пучка. Процедура измерений проводилась согласно сертифицированной методике, утвержденной для установки “АМУР-К” [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлен спектр характеристического рентгеновского излучения, наблюдавшийся от образца с наночастицами Au. В спектре присутствуют пики углерода, меди и золота.

Отсутствие пика Cl указывает на полноту реакции восстановления HAuCl_4 , а отсутствие пика S свидетельствует о высокой степени отмытки от ПАВ.

Спектр рентгеновского излучения, наблюдавшийся от образца, содержащего наночастицы CdSe, показан на рис. 1б. В спектре присутствуют пики характеристического рентгеновского излучения: слабый пик фосфора, пики селена и кадмия и сильные пики меди.

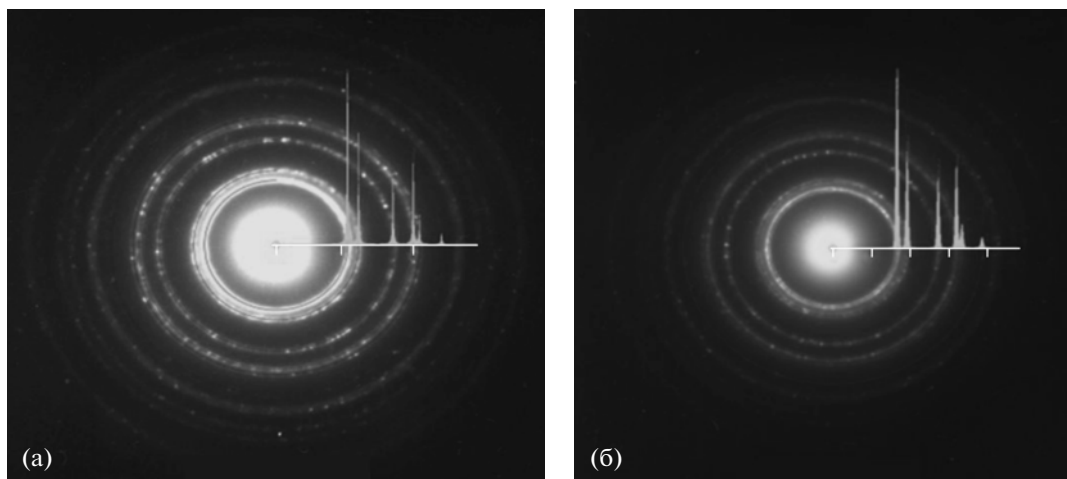


Рис. 2. Картины электронной дифракции от наночастиц Au при разных углах наклона держателя образца: 0° (а), 45° (б).

Наличие пиков углерода и меди (рис. 1) связано с тем, что исследования проводились на углеродных пленках, лежащих на медных сетках, и в держателе просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000FX с медным гнездом для образца.

Результат расчетов катионного соотношения методом нестандартного анализа выявил, что катионный состав продуктов близок к требуемому стехиометрическому соотношению Cd : Se = 1 : 1.

На рис. 2 представлены картины электронной дифракции от наночастиц Au при разных углах наклона держателя образца (0° и 45°) с нанесенными профилями интенсивности дифракционных отражений, рассчитанными по программе JEMS.¹

Электроннограммы на рис. 2а представляют собой набор дифракционных колец со случайно расположенными точечными рефлексами повышенной интенсивности. Последнее обусловлено наличием в образце небольшого числа кристаллов более крупного размера в выбранном поле зрения (~ 0.5 мкм) селекторной диафрагмы. Полученные дифракционные картины соответствуют электроннограммам от поликристалла с изотропным распределением ориентаций кристаллов (что соответствует отсутствию текстуры). Сопоставление набора межплоскостных расстояний, определенных из дифракционной картины, с табличными значениями для золота с гранецентрированной кубической решеткой (Международная база данных – Inorganic Crystal Structure Database: ICSD № 81925, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 4.078$ Å) показало их полное соответствие.

¹ JEMS – Программное обеспечение для электронной микроскопии (Java electron microscopy software).

Анализ дифракционных картин не выявил присутствия посторонних фаз. Визуально наблюдается заметный эффект уширения дифракционных колец, обусловленный тем, что рассеивающие области имеют малые размеры. Величина уширения Δr связана с размером рассеивающей области t формулой Шеррера: $\Delta r t = L \lambda$, где L – расстояние образец–фотопластинка, λ – длина волны падающих на образец электронов. Исходя из этого соотношения и измеренного среднего значения уширения $\Delta r = 0.004$ нм, величина среднего размера наночастиц Au составила ~ 7 нм.

Для подтверждения отсутствия текстуры проведены эксперименты, когда образцы наклонялись в держателе микроскопа на большие углы. На рис. 2 видно, что картины электронной дифракции, на которых присутствуют дифракционные кольца всех отражений, не изменяются.

На рис. 3 представлена картина электронной дифракции, полученная от образца с наночастицами CdSe при перпендикулярном положении образца по отношению к падающему пучку электронов. Анализ межплоскостных расстояний выявил, что особенностью этой дифракционной картины является присутствие на ней колец, соответствующих только межплоскостным расстояниям гексагональной кристаллической решетки (ICSD № 41578, пр. гр. $P6_3mc$, $a = 4.298$, $c = 7.008$ Å) с нулевым значением третьего индекса ($hk0$). Это указывает на то, что в образце наночастиц CdSe присутствует ярко выраженная текстура с осью $[001]$ вдоль направления падающего пучка электронов. При такой ориентации могут возбуждаться только разрешенные в решетке вюрцита отражения $hk0$, так как отражения с $l \neq 0$ не попадают на сферу отражения. Таким образом, наночастицы CdSe ориентированы направлением $[001]$ перпендикулярно поверхности пленки и направле-

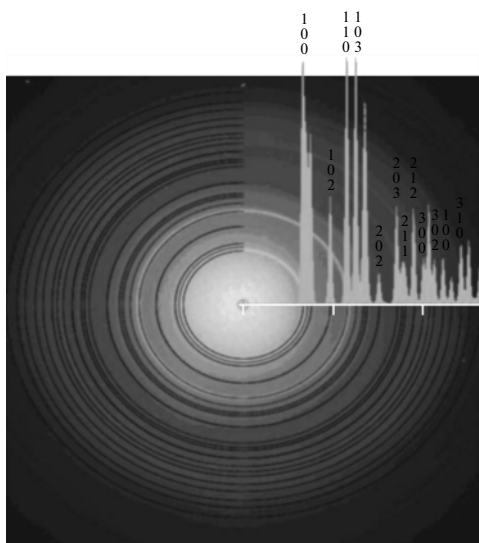


Рис. 3. Картина электронной дифракции от наночастиц CdSe.

ния $\langle hk0 \rangle$ равномерно ориентированы вдоль поверхности пленки, о чем свидетельствует однородность интенсивности дифракционных колец при перпендикулярном падении пучка электронов. Из оцененного среднего значения уширения дифракционных колец $\Delta r = 0.2$ мм величина среднего размера наночастиц Cdse составила ~ 10 нм.

На рис. 4а представлена рентгенограмма образца с наночастицами Au. На ней наблюдаются пики от гранецентрированной кубической решетки (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром $a = 4.078$ Å. Поскольку на рентгенограмме присутствуют дифракционные пики всех отражений и интенсивности рефлексов соответствуют табличным данным для поликристалла, можно заключить, что в образцах отсутствует текстура. Оценка среднего

размера наночастиц по полуширине рентгеновских пиков дает величину около 8 нм.

На рис. 4б представлена рентгенограмма образца CdSe, на которой наблюдаются пики от решетки вюрцита с параметрами $a = 4.212$, $c = 7.017$ Å, немного отличающимися от табличных данных. Оценка среднего размера наночастиц по полуширине рентгеновских пиков дает величину около 12 нм, согласующуюся с данными электронно-дифракционного анализа. Вид рентгенограммы показывает аномальное соотношение интенсивностей рентгеновских пиков, например очень сильную интенсивность пика 002 в сравнении с другими пиками. Это указывает на присутствие в образцах преимущественной ориентации кристаллитов, т.е. текстуры.

С целью уменьшения текстурирования образец механически перемешивали на подложке и проводили вторичную рентгеновскую съемку. Однако вид полученной вторичной рентгенограммы не отличался от первичной. Текстурированное состояние сохранялось и при дальнейших попытках перемешивания.

На рис. 5а представлено электронно-микроскопическое изображение образца Au, полученное в электронном микроскопе JEM-2000FX при 150 кВ в режиме светлого поля, когда через объективную диафрагму пропускается только прямо проходящий пучок. Видно, что наночастицы имеют форму, близкую к сферической. Вид электронно-микроскопического контраста на изображениях многих наночастиц в виде областей с разной интенсивностью в пределах одной наночастицы указывает на то, что эти наночастицы имеют блочную структуру. Основные расстояния между частицами и схематическое обозначение тиольных лигандов ($R-SH$), покрывающих наночастицы, показаны на вставке к рис. 5а.

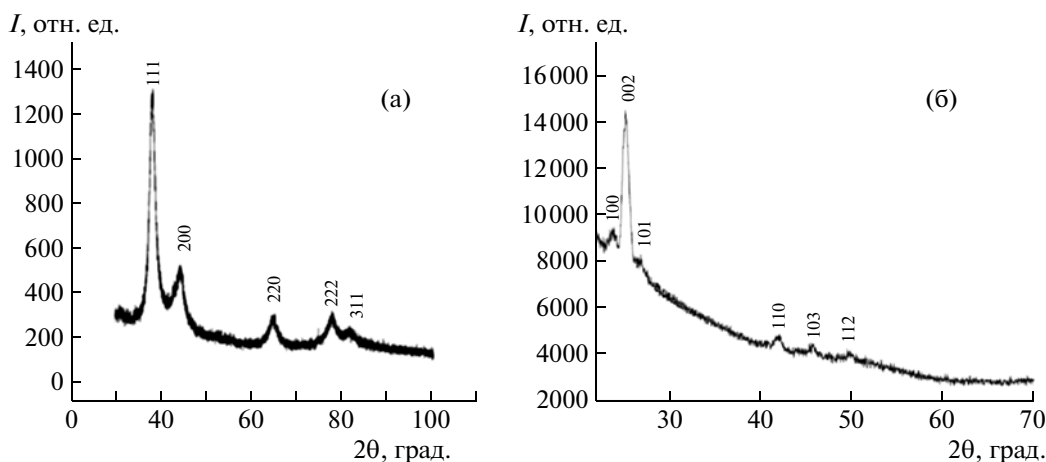


Рис. 4. Рентгенограммы образцов наночастиц Au (а) и CdSe (б).

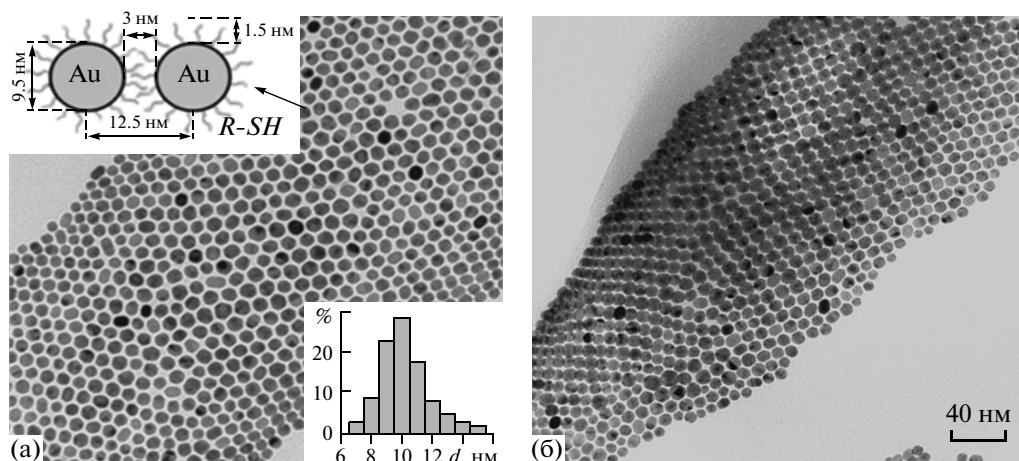


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц Au при разных углах наклона держателя образца: 0° (а), 45° (б). На вставке показаны основные расстояния между частицами и схематические обозначения *R-SH*-лигандов, покрывающих наночастицы, и гистограмма распределения наночастиц Au по размерам.

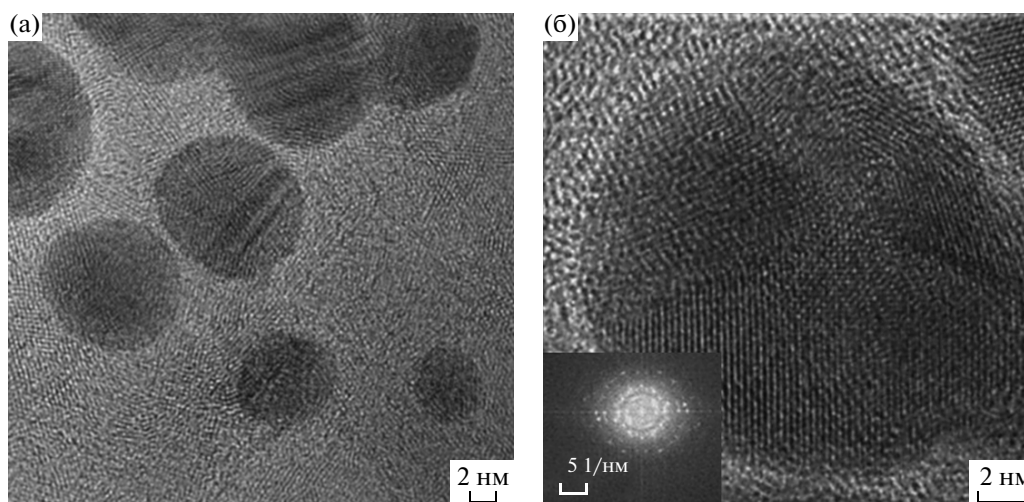


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения группы наночастиц Au (а) и отдельной наночастицы (б); на вставке показан фурье-образ изображения.

Из рис. 5а видно, что при осаждении наночастиц Au на подложку наблюдается их самоорганизация в плотноупакованные ансамбли, в которых наночастицы, располагаясь упорядоченным образом, формируют “сверхрешетку” с наличием оси симметрии шестого порядка. Полученные изображения показывают, что на самоорганизацию практически не влияет наличие небольшого разброса размеров наночастиц.

Для подтверждения сфероидальной формы наночастиц образец в ПЭМ наклоняли на угол 45° относительно пучка электронов. Наблюдаемая в ПЭМ форма наночастиц не менялась при наклоне образца, что подтверждает их преимущественно сферический характер (рис. 5).

Гистограмма распределения наночастиц Au по размерам, для которой было обчислено более 400 наночастиц, также показана на вставке к рис. 5а. Из гистограммы следует, что размер подавляющего числа наночастиц находится в интервале 7–15 нм и их средний размер равен ~10 нм. Как видно из вставки на рис. 5а, в образце присутствует также малое количество (менее 4%) частиц с большим размером 14–15 нм, что согласуется с присутствием на картинах электронной дифракции (рис. 2) рефлексов повышенной интенсивности.

Для наблюдения атомной структуры наночастиц проводились электронно-микроскопические исследования образцов Au в режиме высокого разрешения. На рис. 6 показаны изображения

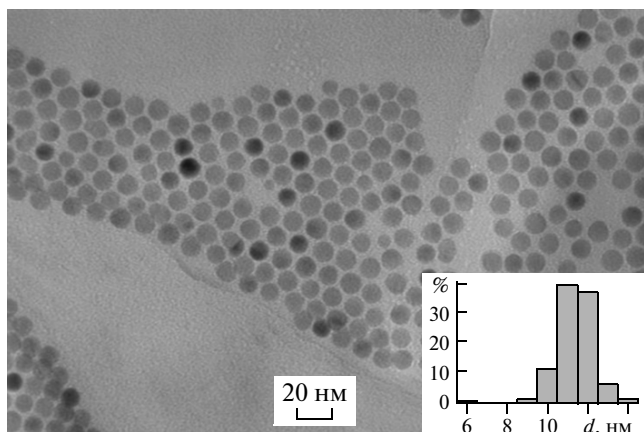


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение образца наночастиц CdSe. На вставке приведена гистограмма распределения наночастиц по размерам.

высокого разрешения наночастиц Au в условиях дефокусировки объективной линзы, близкой к шерцеровской. Видно, что наночастицы имеют доменную структуру. Размер доменов составляет 6–8 нм, эти данные хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

Из изображений также видно, что наночастицы имеют сложную микроструктуру. Например, наночастица на рис. 6б имеет примерно 11 блоков с разной ориентацией. Изображения блоков накладываются друг на друга, что затрудняет их интерпретацию. Можно предположить, что если блоки достигают поверхности наночастицы, то они могут иметь плоскую границу. Однако вопрос внешней формы наночастицы (огранки) требует дополнительных исследований (например, методом высокоразрешающей электронной микроскопии при разных углах наклона). Остаются нерешенными вопросы, связанные с возможным наличием двойников или дефектов в наночастицах.

По изображениям были определены значения межплоскостных расстояний, которые совпали со значениями, определенными другими дифракционными методами. Фурье преобразование изображения высокого разрешения наночастиц Au показано на вставке рис. 6б. Оно подтверждает, что наночастица состоит из нескольких доменов.

Электронно-микроскопическое изображение образца CdSe представлено на рис. 7. Наночастицы имеют форму, близкую к сферической. Гистограмма распределения наночастиц CdSe по размерам показана на вставке рис. 7, для ее построения было обчислено более 400 наночастиц. Из нее следует, что размер подавляющего числа наночастиц находится в интервале 9–14 нм и их средний размер ~12 нм. Из вставки рис. 7 видно, что в образце присутствует также малое количество (ме-

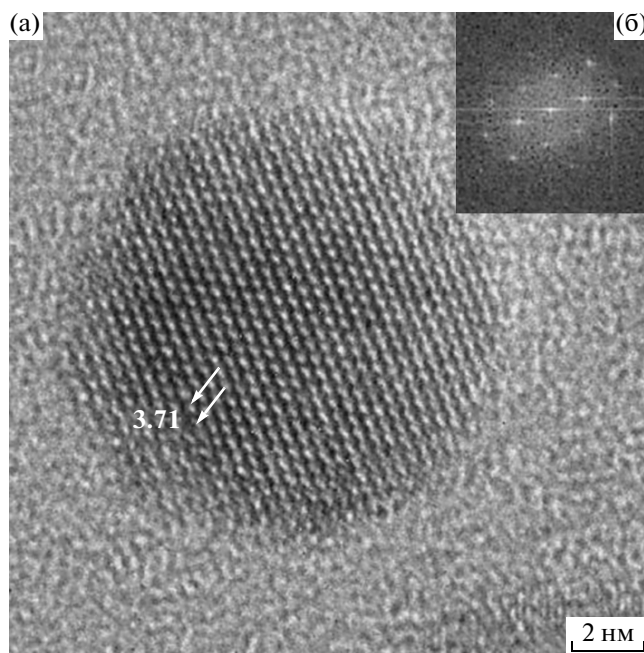


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения наночастицы CdSe в зоне [001] (а); фурье-образ изображения (б).

нее 1%) частиц с размером ~6 нм. При осаждении наночастиц CdSe на подложку наблюдается их самоорганизация в плотноупакованные ансамбли, в которых наночастицы, располагаясь упорядоченным образом, формируют “сверхрешетку” с осью симметрии шестого порядка.

Для наблюдения атомной структуры наночастиц проводились электронно-микроскопические исследования образцов CdSe в режиме высокого разрешения. На рис. 8 показано изображение наночастицы CdSe в условиях шерцеровской фокусировки объективной линзы.

Из этого изображения следует, что наночастица имеет форму, близкую к сферической, и ее кристаллическая структура, по крайней мере, в средней части, не содержит дефектов и является однодоменной. Однако для более однозначных выводов требуется проведение дополнительных структурных исследований с наклоном образцов на большие углы. Отметим, что в [2] для CdSe найдены наночастицы в форме цилиндров при среднем размере 6–7 нм.

По изображениям были определены значения межплоскостных расстояний, которые совпали со значениями, определенными дифракционными методами. Анализ ориентации наночастицы CdSe по картине оптической дифракции (вставка на рис. 8), полученной с помощью фурье-преобразования изображения высокого разрешения (рис. 8), показал наличие оси симметрии шестого порядка, т.е. наночастица ориентирована кри-

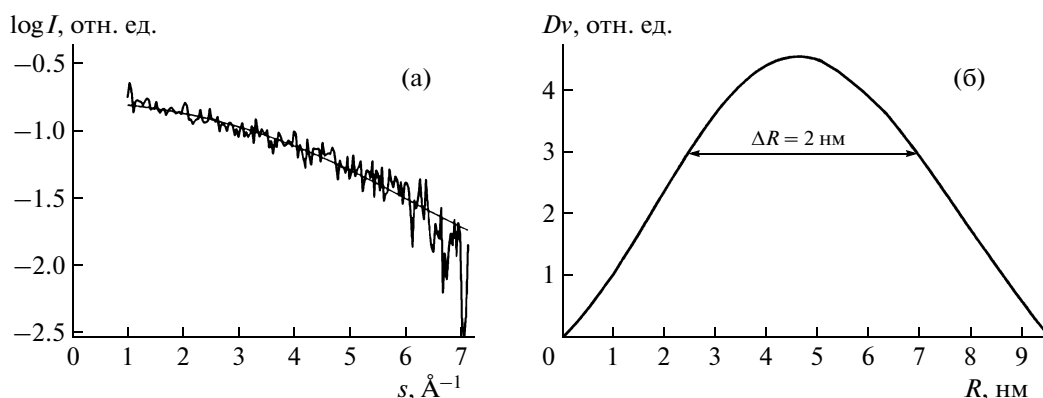


Рис. 9. Кривые рассеяния в координатах логарифм интенсивности—модуль вектора рассеяния s от образца наночастиц Au (а); объемное распределение по размерам (радиусам сфер) наночастиц Au (б).

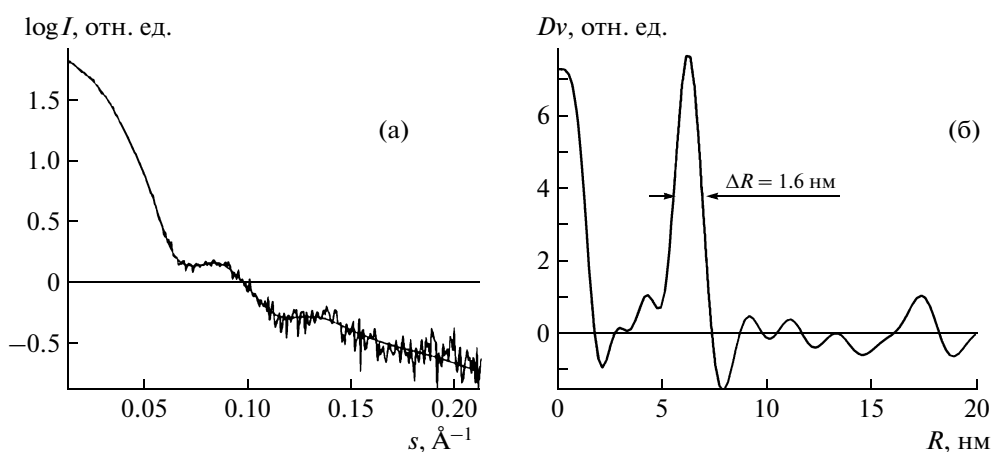


Рис. 10. Кривые рассеяния в координатах логарифм интенсивности—модуль вектора рассеяния s от образца наночастиц CdSe (а); объемное распределение по размерам (радиусам сфер) наночастиц CdSe (б).

сталлографическим направлением [001] вдоль направления пучка электронов и перпендикулярно плоскости углеродной пленки. Это согласуется с электронно-дифракционными данными, указывающими на такую же ориентацию наночастиц.

На рис. 9а представлены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от образца Au в координатах логарифм интенсивности—модуль вектора рассеяния s (в обратных ангстремах). На рис. 9б показана функция распределения наночастиц образца Au по $D_V(R)$, рассчитанная по модели монодисперсных сферических наночастиц. Средний размер наночастиц составил 9 нм при полидисперсности ± 2 нм.

Кривые рассеяния от образца CdSe представлены на рис. 10а.

На рис. 10б показана функция распределения наночастиц образца CdSe по радиусам $D_V(R)$, рассчитанная по модели монодисперсных сферических наночастиц. Средний размер наночастиц составил 12 нм при полидисперсности ± 1.6 нм.

Сопоставление среднего размера наночастиц Au, полученного разными методами (таблица), показывает, что такие не прямые методы определения среднего размера наночастиц, как рентгеновская и электронная дифракция, оценивающие его по полуширине дифракционных пиков, занижают его значение в сравнении с прямым методом определения размера по электронно-микроскопическим изображениям. Это можно объяснить тем, что полуширина дифракционных пиков определяется областью когерентного рассеивания наночастиц, которая заведомо меньше размера наночастиц из-за блочной структуры наночастиц, деформации кристаллической решетки наночастиц, наличия некоторого поверхностного слоя и т.д. Однако следует отметить, что данные для Au, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеивания и просвечивающей электронной микроскопии, хорошо согласуются. Для среднего размера наночастиц CdSe наблюдается хорошее совпадение для всех использованных методов.

Сопоставление данных о размерах наночастиц, полученных разными методами

Метод исследования	Средний размер наночастиц, нм	
	Au	CdSe
Просвечивающая электронная микроскопия	10 (домены 6–8)	12
Малоугловое рентгеновское рассеивание	9	12
Электронно-дифракционный анализ	7	10
Рентгенофазовый анализ	8	12

Отметим также, что образцы с наночастицами CdSe имели заметно меньшую степень дисперсности, кристаллическая структура наночастиц не содержала дефектов решетки (доменов, двойников).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что комплекс структурных методов, взаимно дополняющих друг друга, позволяет достаточно полно охарактеризовать упорядоченные ансамбли наночастиц Au и CdSe. Полученные однофазные образцы наночастиц Au и CdSe имеют форму, близкую к сферической. Размер подавляющего числа наночастиц Au находится в интервале 7–15 нм, их средний размер равен 10 нм. Частицы с большим размером 14–15 нм составляют менее 4%. Наночастицы имеют доменную структуру. Размер доменов составляет 6–8 нм. При осаждении наночастиц Au на подложку наблюдается их самоорганизация в плотноупакованные ансамбли, в которых наночастицы, располагаясь упорядоченным образом, формируют “сверхрешетку” с наличием оси симметрии шестого порядка. На самоорганизацию наночастиц Au не влияет наличие небольшого разброса размеров наночастиц.

Размер большинства наночастиц CdSe находится в интервале 9–14 нм и их средний размер 12 нм, в образце присутствует также малое коли-

чество (менее 1%) частиц размером ~6 нм. При осаждении наночастиц на углеродную подложку наблюдается самоорганизация наночастиц в плотноупакованную 2D-структуру с присутствием ярко выраженной текстуры с осью [001] перпендикулярно плоскости углеродной подложки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИКРАН и при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-3695.2011.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collier C.P., Vossmeier T., Heath J.R. // *Rev. Phys. Chem.* 1998. V. 49. P. 371.
2. Alivisatos A.P. // *Science*. 1996. V. 271. P. 933.
3. *Physics and chemistry of metal cluster compounds* / Ed. de Jongh L.J. Dordrechters: Plenum Publishers, 1994. 416 s.
4. *Clusters and colloids from theory of applications* / Ed. Schmid G. Weinheim: Wiley-VCH, 1994. 555 p.
5. *Nanoparticles and nanostructured films* / Ed. Fendler J.H. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 289 p.
6. *Fine particles: synthesis, characterizations and mechanisms of growth* / Ed. Sugimoto T. New York: Marcel Dekker, 2000. 738 p.
7. *Nanoscale materials* // Eds. Liz-Marzan L.M., Kamat P.V. Boston: Plenum Publishers, 2003. 500 p.
8. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / Eds. Toshima N. et all. New York: Marcel Dekker, 2004. P. 1869.
9. Николайчик В.И., Ковальчук М.В., Запорожец М.А. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2011. Т. 75. № 9. С. 1332.
10. ГОСТ Р 8.696-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Межплоскостные расстояния в кристаллах и распределение интенсивностей в дифракционных картинах. Методика выполнения измерений с помощью электронного дифрактометра.
11. ГОСТ Р 8.698-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Размерные параметры наночастиц и тонких пленок. Методика выполнения измерений с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра.