



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



سنتز ساختار هسته - پوسته لایه نازک نانوذرات طلا و مشاهده قله های جذبی در منطقه فرابنفش

سیده ساناز انتظاری، نسترن منصور و مصطفی پورامینی*

تهران، اوین، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده فیزیک

* تهران، اوین، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده شیمی

چکیده - در این کار با استفاده از روش سانتریفیوژ و بازپخت در حضور هوا، لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا بر روی زیر لایه کوارتز تهیه شده است. نتایج اندازه گیری توسط طیف سنج فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) تشکیل پوسته اکسیدی $Au=O$ بر روی هسته طلا را نشان میدهد. نتایج طیف فرابنفش- مرئی لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا حاکی از تشکیل سه قله جذبی در طول موج 520 nm مربوط به تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات طلا، طول موج 385 nm مربوط به پوسته اکسید طلا و طول موج 240 nm مربوط به گذارهای درون ترازوی مربوط به خواص نیمه رسانایی نانو ساختار است. ساختار هسته-پوسته سنتز شده نانوذرات طلا با قله های جذبی متعدد کاندیدای خوبی برای حسگرهای زیستی، کاربردهای کاتالیستی و نیز مشاهده رخشانی مرئی است.

کلیدواژه- لایه نازک نانوذرات طلا، ساختار هسته-پوسته، طیف فوتوالکترون اشعه ایکس، پوسته اکسیدی $Au=O$ ، قله های جذبی فرابنفش

Thin layer of gold nanoparticles core-shell synthesis and ultraviolet absorption peaks observation

Seyedeh Sanaz Entezari, Nastran Mansour and Mostafa Pouramini*

Physics Department, Shahid Beheshti University, Evin, 19839, G. C., Tehran, Iran

*Chemistry Department, Shahid Beheshti University, Evin, 19839, G. C., Tehran, Iran

Abstract- In this work, thin layer of gold nanoparticles core-shell on a quartz substrate is fabricated by the centrifuge deposition of nanoparticles from a colloidal solution and subsequent thermal annealing in air at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the film reveals formation of the core-shell structure with gold core and $Au=O$ shell. Optical properties of the nanogold thin film have studied by UV-visible spectrometer. The results include three absorption peaks at 520 nm associated with gold nanoparticles surface plasmon resonance (SPR), 385 nm related to the oxide layer and 240 nm due to interband transition of semiconducting property of Au nanoparticles. The fabricated thin layer of gold nanoparticle core-shell with different absorption peaks is a good candidate material for biological sensors, catalyst applications and photoluminescence.

Keywords: gold nanoparticle thin layer, core-shell structure, X-ray photoelectron spectroscopy, $Au=O$ shell layer, ultraviolet absorption peaks

۱- مقدمه

سنتز نانوذرات فلزی به خصوص طلا، به دلیل خواص بی- نظیر اپتیکی، الکترونیکی، شیمیایی و مغناطیسی دارای اهمیت عمده است. نانوذرات فلزی نجیب به طور گسترده- ای در فتوگرافی، کاتالیست و حسگرهای زیستی، ذخیره اطلاعات و غیره به کار برده می‌شوند. خواص اپتیکی لایه نازک نانوذرات طلا به مورفولوژی سطح آن بستگی دارد؛ بنابراین باید توجه ویژه‌ای به نحوه تهیه آن داشته باشیم [۱].

برای سال‌ها، طلا از لحاظ شیمیایی غیرفعال فرض می‌شد؛ ولی اخیراً این دیدگاه با مطالعات نقض کننده‌ای- که نشان می‌داد ذرات طلا با سایز نانو که روی اکسیدهای فلزی کاهش‌پذیر قرار داشتند واکنش‌های کاتالیستی مانند اکسیداسیون کربن مونواکساید را افزایش می‌دهند- درهم شکست و تغییر کرد. اخیراً سیستم دوتایی اکسیژن- طلا توجه دوباره‌ای را به سوی خود جلب کرده است که این به دلیل نقش احتمالی است که به عنوان میانجی در تهیه و عملکرد کاتالیست‌های نانوذرات طلا لایه نشانی شده برای واکنش‌های اکسیداسیون غیرمتجانس بازی می‌کند. اکسیدهای طلا به دو فرم Au_2O_3 و Au_2O تحت شرایط ویژه‌ای تشکیل می‌شوند. نتایج تجربی و محاسبات نظری نشان می‌دهد Au_2O_3 یک نیمه‌رسانا با گاف انرژی تقریبی $0/85eV$ بوده و پایدارتر از Au_2O است [۲].

هدف در این کار، سنتز و بررسی خواص اپتیکی ساختار هسته-پوسته لایه نازک نانوذرات طلا بر روی زیر لایه کوارتز است. لایه نشانی توسط روش سانتریفیوژ و بازپخت نمونه‌ها در دماها و محیط‌های مختلف انجام شده است. تشکیل هسته طلا و پوسته اکسید طلا توسط طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مشخصه‌یابی شده است. طیف جذبی ساختار توسط دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی مورد مطالعه قرار گرفته و تشکیل قله های متعدد جذبی ساختار پوسته-هسته لایه نازک نانوذرات طلا گزارش شده است.

۲- بخش تجربی

در این کار، نانوذرات طلا به روش کاهش سدیم سیترات تهیه شده است [۳]. در حین تهیه کلئید نانوذرات طلا،

برای جلوگیری از تغییر غلظت محلول در هنگام جوشیدن، از تکنیک رفلکس استفاده شده است. تشکیل نانوذرات طلا با مشاهده تشدید پلاسمون سطحی در طول موج $520nm$ توسط طیف فرابنفش- مرئی مورد تایید قرار گرفته است.

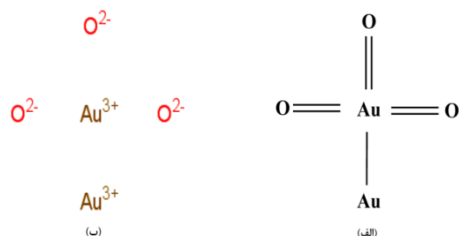
برای تهیه لایه نازک نانوذرات طلا، زیرلایه از جنس کوارتز با ابعاد $20mm \times 9mm \times 1mm$ به کار برده شده است. تمیز کردن زیرلایه طی چند مرحله انجام شده است. ابتدا زیرلایه با آب و مواد شوینده شست و شو داده شده است. سپس توسط دستگاه آلتراسونیک به ترتیب در آب ۴ بار تقطیر، اتانول، استون، کلروفرم، استون، اتانول و نهایتاً آب ۴ بار تقطیر هر کدام به مدت ۵ دقیقه تمیز شده است [۴]. جهت چربی زدایی زیر لایه از ماده دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2) به مدت ۲۰ دقیقه استفاده گردیده است. در تمام مراحل برای خشک کردن زیر لایه از دستگاه خشک کن در دمای $100^\circ C$ استفاده شده است.

جهت لایه نشانی، زیرلایه در محفظه مخصوص قرار داده شده و پس از اضافه کردن کلئید نانوذرات طلا، محفظه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت 6000 دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه گذاشته شده است. در این حالت نانوذرات طلا در اثر نیروی گریز از مرکز وارده به آنها در اثر چرخش سانتریفیوژ، به سمت زیر لایه شتاب می‌گیرند و روی آن لایه نشانی می‌شوند [۵]. سپس لایه نازک نانوذرات طلا به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه خشک کن در دمای $100^\circ C$ قرار داده شده است. بازپخت نمونه‌های لایه نازک نانوذرات طلا در کوره دیجیتالی، در دمای بهینه شده $600^\circ C$ به مدت دو ساعت و با شیب دمایی $5^\circ C$ درجه بر دقیقه در حضور هوا و نیز تحت محیط بی‌اثر گاز نیتروژن (N_2) انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

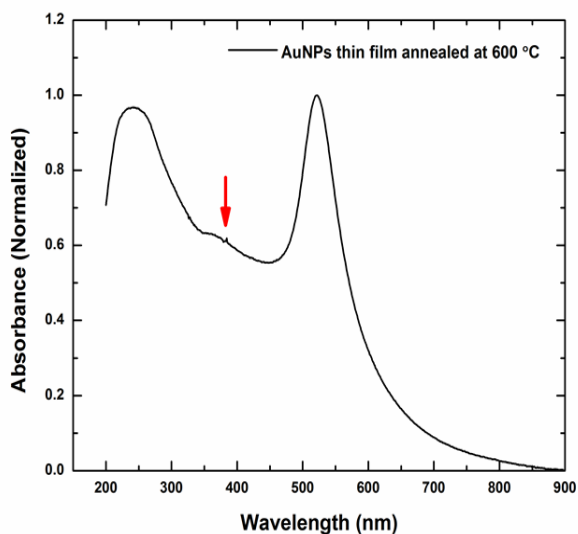
شکل ۱ طیف خروجی طیف سنج فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) نمونه بازپخت شده در حضور هوا را نشان داده است. این شکل پس از تصحیح جابجایی کربنی، حضور قله های دوگانه هسته طلا در حدود $84 eV$ و $87 eV$ را تایید می‌کند؛ ولی برای تعیین دقیق ترکیب تشکیل شده در پوسته باید نتیجه خروجی دستگاه طیف سنج فوتوالکترون اشعه ایکس (شکل ۱) مورد تحلیل دقیق‌تری قرار گیرد. این تحلیل با بدست آوردن زیرنمودارهای

اعداد اکسایش متناظر با هر اتم در این ترکیب، در شکل ۳ دیده می‌شود.



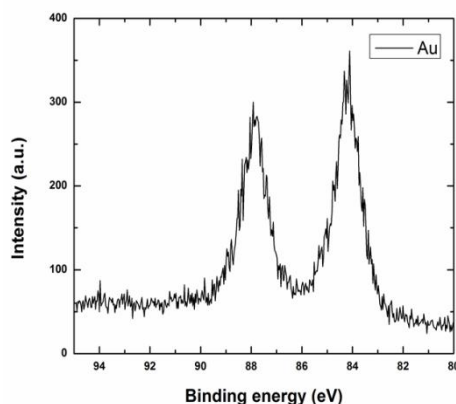
شکل ۳: الف) ساختار ترکیب پوسته (ب) عدد اکسایش هر اتم در ترکیب پوسته

به عبارت دیگر پوسته ساختار دارای پیوند سطحی دوگانه طلا با اکسیژن ($A=O$) است. لازم به ذکر است که در بررسی طیف نمونه لایه نازک بازپخت شده در گاز نیتروژن، پوسته سطحی تشکیل نشده است. شکل ۴ طیف جذبی فرابنفش- مرئی لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، در طیف جذبی لایه نازک نانوذرات طلا سه قله جذبی ظاهر می‌شود که به ترتیب در طول موج مرئی 520 nm ، طول موج بنفش 385 nm و طول موج فرابنفش 240 nm مشاهده شده است. قله اولی در طول موج 520 nm و ناشی از تشدید پلاسمون سطحی (SPR) شناخته شده نانوذرات طلا است. مقدار قله جذبی تشدید پلاسمون سطحی با غلظت نانوذرات لایه نشانی شده متناسب است [۱].



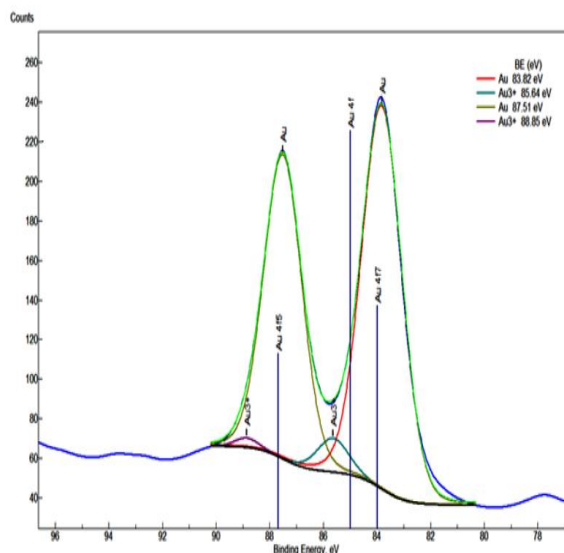
شکل ۴: طیف جذبی فرابنفش- مرئی لایه نازک پوسته - هسته نانو-ذرات طلا بر روی زیرلایه کوارتز که در حضور هوا بازپخت شده است.

سازنده طیف امکان پذیر است و میتوان عدد اکسایش نانوذرات طلا در هسته و پوسته نمونه بازپخت شده در هوا را تعیین نمود.



شکل ۱: طیف فوتوالکترون اشعه ایکس نمونه بازپخت شده در حضور هوا

شکل ۲ نتیجه تحلیل طیف فوتوالکترون اشعه ایکس نمونه بازپخت شده در حضور هوا را نشان داده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌شود در ساختار سنتز شده، نانوذرات طلا با عدد اکسایش صفر (Au^0) و نیز عدد اکسایش سه بار مثبت (Au^{3+}) موجود است. تحلیل طیف حاکی از تشکیل هسته-پوسته نانوذرات طلا است که در آن عدد اکسایش صفر مربوط به هسته و عدد اکسایش سه مربوط به پوسته ساختار است.



شکل ۲: تحلیل طیف فوتوالکترون اشعه ایکس نمونه بازپخت شده لایه نازک هسته - پوسته نانوذرات در حضور هوا

عدد اکسایش سه، ترکیب اکسید طلا به فرم Au_2O_3 را برای پوسته پیشنهاد می‌نماید. ساختار این ترکیب و نیز

زیستی است. سورفکتانت‌ها (مواد فعال در سطح) و موکول‌های پوشش داده شده بر شدت و پهنای قله جذبی درون ترازوی اثر می‌گذارند و می‌توان از این پدیده برای کاربردهای حسگر زیستی استفاده کرد [۸].

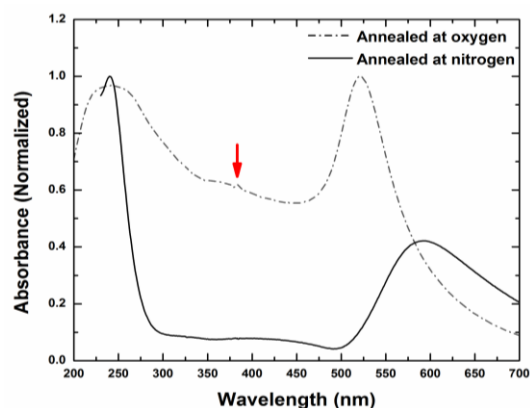
۴- نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی، با استفاده از روش لایه نشانی سانتریفیوژ و بازپخت در محیط هوا موفق به ساخت لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا بر روی زیرلایه کوارتز شده است. تشکیل نانوساختار با هسته طلا و پوسته اکسید طلا توسط آنالیز طیف فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) تایید شده است. نتایج طیف فرابنفش-مرئی لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا حاکی از تشکیل سه قله جذبی به ترتیب در طول موج مرئی ۵۲۰ nm مربوط به تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات طلا، در طول موج بنفش ۳۸۵ nm مربوط به پوسته اکسید طلا و طول موج فرابنفش ۲۴۰ nm ناشی از گذارهای درون ترازوی مربوط به خواص نیمه رسانایی نانو ساختار است. ساختار هسته-پوسته سنتز شده نانوذرات طلا با قله های جذبی متعدد کاندیدای خوبی برای حسگرهای زیستی، کاربردهای کاتالیستی و نیز مشاهده رخشانی مرئی است.

مراجع

- [1] H.S. Desarkar , P. Kumbhakar , A.K. Mitra., *Linear optical absorption and photoluminescence emission properties of gold nanoparticles prepared by laser ablation*, **Appl Phys** 108 (2012) 81-89.
- [2] Hongqing Shi, Ryoji Asahi and Catherine Stampfl, *Properties of the gold oxides Au₂O₃ and Au₂O: First-principles investigation* **PHYSICAL REVIEW B** 75 (2007) 205125.
- [3] G. Frens, *Nature*, 1973, 241, 20-22.
- [4] YI Zao, ZHANG Jian-bo, NIU Gao, CHEN Yan, LUO Jiang-shan, WU Wei-dong, YI You-gen, TANG Yong-jian, *In-situ growth of silver nanostructure on quartz glass substrates*, **J. Cent. South Univ** 19 (2012) 312-318.
- [5] S. G. Dorofeev, N. N. Kononov, A. A. Ishchenko, R. B. Vasil'ev, M. A. Goldschtrakh, K. V. Zaitseva, V. V. Koltashev, V. G. Plotnichenko, and O. V. Tikhonovich, *Optical and Structural Properties of Thin Films Precipitated from the Sol of Silicon Nanoparticles*, **semiconductors** 11 (2009) 43.
- [6] Jakub Siegel, Olexiy Lyutakov, Vladimír Rybka, Zdeňka Kolská, Václav Švorčík, *Properties of gold nanostructures sputtered on glass*, **Nanoscale Research Letters** 6 (2011) 96.
- [7] P. P. Edwards, C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, *Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals*, **Chem. Eur. J.** 8 (2009) 29.
- [8] A. Pinchuk, G. V. Plessen, U. Kreibig, *Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles*, **J. Phys. D Appl. Phys.** 37 (2004) 3133-3139.

مشاهده طیف جذبی لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا حاکی از قله جذب در طول موج ۳۸۵ nm است که در شکل ۴ با فلش قرمز رنگ مشخص گردیده شده است. وجود این جذب از این لحاظ اهمیت دارد که برانگیختن قطعه ساخته شده در حوالی این طول موج، منجر به مشاهده رخشانی قوی در ناحیه مرئی می‌شود که از لحاظ اپتیکی کاربرد گسترده‌ای دارد. برای روشن شدن منشأ جذب در طول موج ۳۸۵ nm، این طیف با طیف جذبی فرابنفش-مرئی لایه نازک نانوذرات طلا که در محیط گاز نیتروژن بازپخت گردیده، مقایسه شده است (شکل ۵).



شکل ۵: طیف جذبی فرابنفش-مرئی لایه نازک نانوذرات طلا که تحت محیط بی‌اثر گاز نیتروژن بازپخت شده است (خط توپر) و مقایسه آن با طیف جذبی لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلا.

همانطور که در شکل ۵ مشخص است، در نمونه‌ای که در غیاب اکسیژن بازپخت شده است جذب در ۳۸۵ nm ظاهر نمی‌گردد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این قله جذبی مربوط به تشکیل پوسته اکسید طلا است.

در شکل ۴ قله جذبی در ناحیه فرابنفش و در طول موج ۲۴۰ nm مربوط به گذارهای درون ترازوی (گذار الکترون از تراز اشغال شده d به یک تراز خالی در باند رسانش بالای تراز فرمی) در نانوذرات طلا است که نشان می‌دهد لایه نازک نانوذرات طلا دارای خواص نیمه رسانایی است [۶]. نتایج محاسبات نظری نشان داده شده است که گذار درون ترازوی به طور قابل ملاحظه‌ای در طیف جذبی نانوذرات طلا و نقره در طول موج‌های فرابنفش سهم دارد [۷]. ظهور این جذب قوی و باریک در ناحیه فرابنفش یک مشاهده مهم در این کار است و حتی در سطح بین‌المللی به ندرت در مطالعات قبلی گزارش شده است [۱]. علاوه بر خواص نیمه رسانایی، کاربرد مهم دیگر قطعه لایه نازک هسته-پوسته نانوذرات طلای ساخته شده در حسگرهای