

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ИЗОПРОПАНОЛЕ

А. А. Романенко^{1*}, А. А. Лизунова², А. К. Мажаренко²,
М. Ф. Керечанина², В. В. Иванов², С. В. Гапоненко¹

УДК 544.77;535.341;533.951;546.62

¹ Институт физики НАН Беларуси,

220072, Минск, Беларусь; e-mail: a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by

² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
141700, Долгопрудный Московской обл., Россия

(Поступила 29 апреля 2020)

Предложена методика приготовления и получены стабилизированные суспензии наночастиц алюминия с широким распределением по размерам в изопропанол, изучены их морфологические, физико-химические и оптические характеристики. Проведены расчет спектральных зависимостей сечения экстинкции суспензий наночастиц согласно теории Ми и сопоставление с экспериментальными данными. Изучен вопрос роста естественной оксидной оболочки наночастиц.

Ключевые слова: *наноплазмоника, наночастицы алюминия, спектры экстинкции, ультрафиолетовый спектральный диапазон, теория Ми, метод электрического взрыва проводника.*

A preparation procedure is proposed and stabilized suspensions of aluminium nanoparticles with a wide size distribution in isopropanol are obtained, their morphological, physicochemical, and optical characteristics are studied. The spectral dependences of the extinction cross-section of nanoparticle suspensions were calculated according to the Mie theory and compared with experimental data. The growth of the natural oxide shell of nanoparticles was studied.

Keywords: *nanoplasmonics, aluminium nanoparticles, extinction spectra, ultraviolet spectral range, Mie theory, method of electrical explosion of wire.*

Введение. Наноплазмоника — одно из активно развивающихся направлений исследований современной нанопотоники [1]. Плазмонные свойства алюминия обнаружены в 1959 г. [2], и данные исследования являются одними из пионерских в области наноплазмоники в целом. Однако более выраженные плазмонные свойства серебра и золота в видимой области спектра на долгие годы сделали указанные металлы основными материалами наноплазмоники [3]. В то же время для УФ диапазона, важного для многих приложений (биосенсорика, фотовольтаика и др.), эти металлы не пригодны в силу высоких оптических потерь. Для некоторых металлов, в частности алюминия, частота плазмонного резонанса находится в УФ диапазоне [4]. По этой причине, а также в связи с доступностью и дешевизной, простотой обработки и нетоксичностью, совместимостью с существующими технологиями в оптоэлектронике алюминий в последние годы активно изучается как один из наиболее перспективных плазмонных материалов в УФ диапазоне [5, 6].

В настоящее время разрабатываются и предлагаются различные подходы получения наночастиц алюминия (далее НЧ) и наноструктур [7]: методами электронно-лучевой литографии, лазерной абляции, химического синтеза и др. В данной работе предложена методика получения стабилизирован-

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF ISOPROPANOL SUSPENSIONS OF ALUMINIUM NANOPARTICLES

A. A. Ramanenka^{1*}, A. A. Lizunova², A. K. Mazharenko², M. F. Kerechanina², V. V. Ivanov², S. V. Gaponenko¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by; ² Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia)

ных суспензий НЧ, синтезированных методом электрического взрыва проводника, в изопропанол и исследованы их морфологические, физико-химические и оптические характеристики.

Эксперимент и расчет. Методика приготовления образцов. Для приготовления суспензий НЧ использован нанопорошок алюминия, изготовленный методом электрического взрыва проводника в Институте электрофизики Уральского отделения РАН [8]. В качестве стабилизатора для обеспечения агрегативной и седиментационной устойчивости НЧ в суспензиях использована лимонная кислота (ХЧ, “Химмед”, Россия), так как ее ионы обеспечивают долгосрочную стабильность НЧ Al_2O_3 в воде [9], в данной работе НЧ покрыты естественной Al_2O_3 -оболочкой. Буферный раствор приготовлен из хроматографически чистого изопропанола (LiChrosolv, Merck, Германия) с добавлением 0.05 г/л лимонной кислоты и перемешиванием в течение 60 мин на магнитной мешалке до полного растворения. Исходный нанопорошок алюминия в концентрации 0.2 г/л добавляли в буферный раствор. Для дробления агломератов НЧ исходные суспензии подвергались ультразвуковой обработке (УЗО) на диспергаторе в режиме 2 мин диспергирования через 2 мин охлаждения. Полное время УЗО 30 мин, реальное — 60 мин. Последующая ускоренная седиментация в центробежном поле проводилась при 3000 об/мин в течение 30 мин в стеклянных пробирках по 10 мл в центрифуге Sigma 3-30K (Германия), что по расчетным данным гарантировало осаждение на дно пробирки крупных НЧ и агломератов НЧ >200 нм. Отбор надосадочной жидкости проводился выше 7 мл от дна пробирки, осадок оставался на дне. Таким образом получали суспензию НЧ алюминия S30. Для получения суспензии S80 исходную суспензию после УЗО подвергали центрифугированию при 3000 об/мин в течение 80 мин, что по расчетным данным гарантировало осаждение НЧ размером >130 нм.

Методика измерений. Измерения среднего гидродинамического диаметра и дзета-потенциала НЧ в суспензиях S30 и S80 проводились на анализаторе размеров частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определялась морфология НЧ в суспензиях. Статистический анализ численного распределения НЧ по размерам проводился по результатам обработки ПЭМ-изображений для более 550 НЧ для каждой из суспензий, на гистограммах откладывался общий диаметр НЧ, включая толщину Al_2O_3 -оболочки. ПЭМ-исследования проводились на микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1.4 Å по линиям; несколько капель суспензий наносились на специальную медную сетку с тонкой аморфной углеродной пленкой до полного высыхания на воздухе. Для определения массовой концентрации НЧ в суспензиях измерялся объем суспензии, затем суспензия высушивалась на воздухе и измерялась масса оставшихся на стенках емкости сухих НЧ.

Спектральные зависимости оптической плотности суспензий НЧ алюминия в буферном растворе измерялись на спектрофотометре Cary 500 Scan (Varian, Австралия-США) в кварцевых кюветках CV10Q3500FS (Thorlabs, США) с длиной оптического пути 1 см. Измерения проводились с коррекцией на базовую линию “100 % пропускание” и с вычитанием поглощения растворителя.

Методика расчетов. Спектральные зависимости сечений экстинкции, поглощения и рассеяния света для сферических НЧ алюминия типа ядро—оболочка с ядром из алюминия и диэлектрической Al_2O_3 -оболочкой, находящихся в диэлектрической среде, рассчитывались в рамках теории Ми с модификацией коэффициентов Ми для случая НЧ с диэлектрической оболочкой [10]. В расчетах использовались следующие показатели преломления n на $\lambda = 300$ нм: $n(Al_2O_3) = 1.81$ [11], $n(\text{изопропанол}) = 1.41$ [12]. Дисперсия $n(Al_2O_3)$ и $n(\text{изопропанол})$ программой расчета не учитывалась, диэлектрическая функция алюминия задавалась в соответствии с [13]. Влияние содержания лимонной кислоты с концентрацией 0.05 г/л на показатель преломления буферного раствора считалось пренебрежимо малым, и во всех расчетах в качестве показателя преломления окружающей НЧ среды использовалось n (изопропанол).

Результаты и их обсуждение. Метод электрического взрыва проводника позволяет получать сферические НЧ с естественной пассивацией поверхности (Al_2O_3 -оболочкой) и широким распределением НЧ по размерам [8]. Согласно ПЭМ-данным, для исходного нанопорошка алюминия (исходной суспензии) все НЧ имеют сферическую форму и структуру типа ядро—оболочка (рис. 1, а), средний размер НЧ 75 нм, диапазон размеров 6—300 нм. На рис. 1, б видна кристаллическая структура ядра НЧ алюминия и аморфная оболочка Al_2O_3 .

Для сужения распределения по размерам и выделения узкой фракции НЧ из исходной суспензии проводилось центрифугирование при 3000 об/мин в течение 30 мин (суспензия S30) и 80 мин (суспензия S80). На рис. 1, в и г представлены характерные ПЭМ-изображения НЧ в суспензиях S30 и S80, на рис. 2 — соответствующие гистограммы распределения по размерам, в табл. 1 — основные

физико-химические характеристики полученных суспензий. Как видно, центрифугирование позволяет уменьшить средний размер НЧ в суспензиях с 75 нм до 59 и 48 нм для суспензий S30 и S80. При увеличении времени центрифугирования в 2.7 раза средний диаметр НЧ уменьшается на 19 %, а средний гидродинамический диаметр НЧ на 14 %. Для суспензии S30 диаметр 95 % НЧ <120 нм, для суспензии S80 <95 нм.

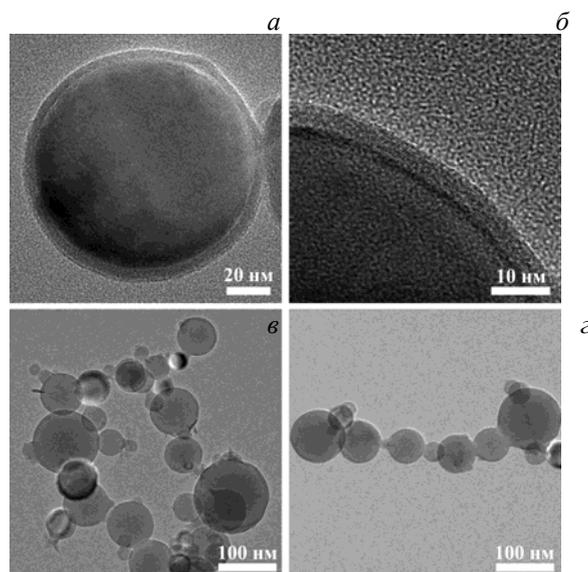


Рис. 1. Характерные ПЭМ-изображения НЧ алюминия: *а* — одиночная НЧ алюминия, *б* — ПЭМ-изображение высокого разрешения одиночной НЧ алюминия, *в* — НЧ в суспензии S30, *г* — НЧ в суспензии S80

Т а б л и ц а 1. Физико-химические характеристики суспензий НЧ S30 и S80

Суспензия	Время центрифугирования, мин	Средний гидродинамический размер НЧ, нм	Средний размер НЧ (ПЭМ), нм	Дзета-потенциал, мВ	Концентрация, г/л	Срок годности*, ч
S30	30	183	59	-29	0.02	800
S80	80	157	48	-16	0.01	800

*Срок годности — время, в течение которого средний гидродинамический диаметр НЧ в растворе остается постоянным (в пределах погрешности измерений).

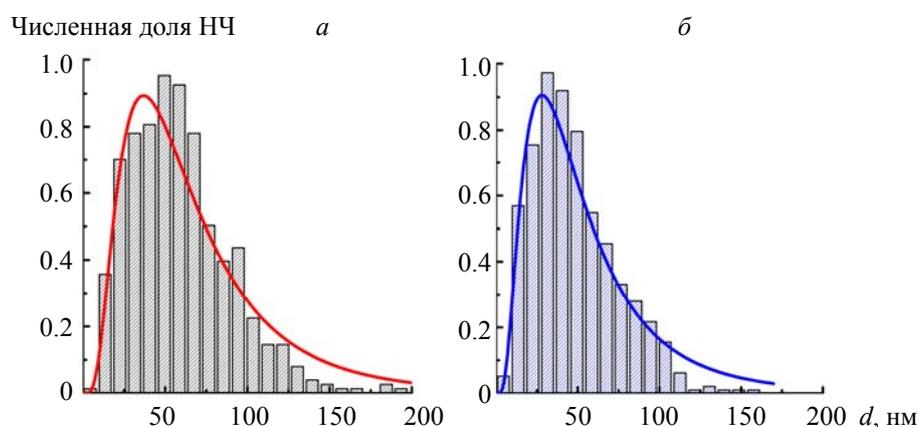


Рис. 2. Экспериментальные гистограммы распределений по размерам НЧ алюминия в суспензиях S30 (*а*) и S80 (*б*); сплошные линии — аппроксимирующие кривые логарифмически нормальных функций

Изучен вопрос роста оксидной оболочки на поверхности НЧ. Установлено, что средняя толщина Al_2O_3 -оболочки, рассчитанная по результатам обработки ПЭМ-изображений более чем 160 одиночных НЧ, составляет 3.2 ± 0.1 нм (вариация встречаемой толщины оболочки 2.1—4.7 нм) для образца нанопорошка, хранившегося в течение 1 года при комнатной температуре (исходного порошка НЧ), что хорошо согласуется с данными [6, 14]. В случае хранения сухого порошка НЧ в течение 60 дней при 80 °С толщина оболочки заметно не изменилась. Для моделирования роста Al_2O_3 -оболочки нанопорошок алюминия наносился тонким слоем на дно чашки Петри и помещался в печь, нагретую до 290 °С, на 12 ч. Для данного порошка НЧ средняя толщина оболочки увеличилась на 1 нм и составила 4.3 ± 0.2 нм (толщина 2.4—7.3 нм). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что толщина Al_2O_3 -оболочки НЧ неизменна при длительном хранении в атмосферных условиях. Естественная оксидная оболочка НЧ не является серьезным препятствием для приложений, а в ряде случаев, например в случае плазмонного усиления люминесценции, даже полезна для предотвращения тушения люминесценции вблизи металла, так как именно диэлектрический слой толщиной несколько нанометров эффективно предотвращает рост безызлучательных процессов вблизи металла [15, 16].

Рассчитаны спектральные зависимости сечения экстинкции для суспензий НЧ S30 и S80 в диапазоне 190—800 нм. Для этого в рамках формализма Ми для частиц с диэлектрической оболочкой рассчитаны спектральные зависимости сечений экстинкции, рассеяния и поглощения света НЧ общим диаметром 10—200 нм с шагом 10 нм (рис. 3). Толщина Al_2O_3 -оболочки в расчетах принималась 3.2 нм согласно полученным экспериментальным данным. На основании спектров экстинкции для НЧ отдельных размеров рассчитан спектр экстинкции ансамбля НЧ (рис. 4, а) с учетом весовых коэффициентов согласно полученным распределениям по размерам в суспензиях НЧ S30 и S80 (рис. 2).

Анализ спектральных зависимостей сечений для НЧ отдельных размеров (рис. 3, часть данных для других диаметров НЧ не представлена) показывает, что для небольших НЧ общим диаметром 10—20 нм в спектральных зависимостях сечения экстинкции преобладает поглощение света (рис. 3, а), для НЧ диаметром 30 нм вклады рассеяния и поглощения света сравниваются, и в дальнейшем для более крупных НЧ рассеяние света преобладает и практически полностью определяет спектральную зависимость сечения экстинкции (рис. 3, б и в). Необходимо отметить, что общей тенденцией

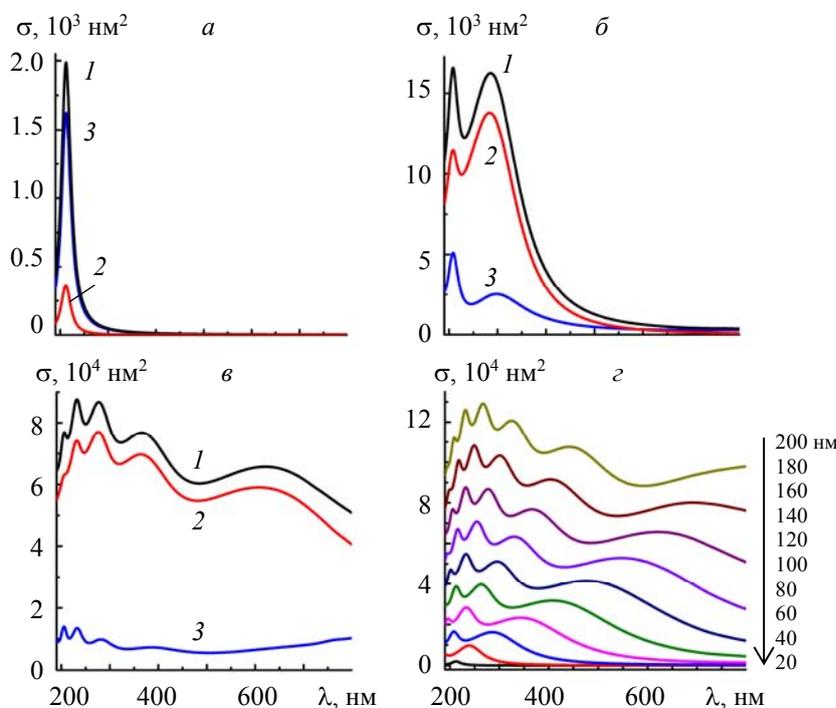


Рис. 3. Рассчитанные спектральные зависимости сечений экстинкции (1), рассеяния (2) и поглощения света (3) для НЧ типа ядро—оболочка в изопропанолe с Al_2O_3 -оболочкой толщиной 3.2 нм и общими диаметрами 20 (а), 60 (б) и 160 нм (в); г — спектральные зависимости сечения экстинкции для НЧ алюминия общим диаметром 20—200 нм

для спектральных зависимостей сечений экстинкции, рассеяния и поглощения света НЧ с ростом диаметра НЧ является монотонный рост сечений, сдвиг максимума в длинноволновую область спектра и его уширение, а также, начиная с определенных размеров, проявление в спектрах наряду с дипольной модой плазмонных колебаний мод более высокой мультипольности (квадрупольной, октупольной и т. д., рис. 3, *з*), для которых характерны те же закономерности, что и для дипольной моды колебаний. Аналогичные зависимости для алюминиевых НЧ получены в [17, 18] методами численного моделирования (FDTD и DDA).

Расчитанные с учетом весовых коэффициентов для НЧ отдельных размеров спектральные зависимости сечения экстинкции суспензий НЧ S30 и S80 (рис. 4, *а*) демонстрируют одиночные максимумы в УФ области (232 нм для S30 и 227 нм для S80) вместо многомодовой структуры спектра для отдельных крупных НЧ, присутствующих в обеих суспензиях. При этом спектр для суспензии S80 закономерно сужается и смещается в коротковолновую область относительно спектра суспензии S30 в соответствии с увеличением времени центрифугирования для суспензии S80.

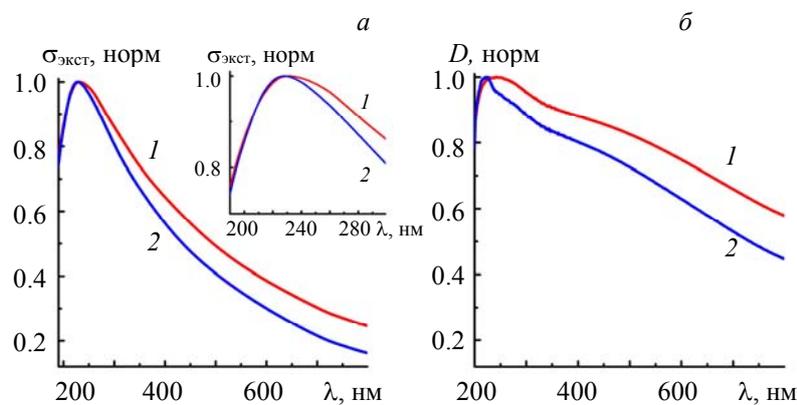


Рис. 4. Расчитанные спектральные зависимости сечения экстинкции (*а*) и экспериментальные спектральные зависимости оптической плотности (*б*) для суспензий НЧ S30 (1) и S80 (2) в буферном растворе; на вставке — участки в области максимума в увеличенном масштабе

Измерены спектральные зависимости оптической плотности суспензий НЧ S30 и S80 (рис. 4, *б*), соответствующие расчетным зависимостям сечения экстинкции суспензий. Наблюдается достаточно хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными. Вместе с тем имеется ряд расхождений. Во-первых, положения максимумов расчетных и экспериментальных спектров не совпадают: для суспензии S30 — 242 нм вместо расчетных 232 нм, для суспензии S80 — 222 нм вместо расчетных 227 нм, что может быть связано с отклонением формы НЧ от сферической, разбросом толщин Al_2O_3 -оболочки как для отдельной НЧ, так и по ансамблю, невозможностью учесть дисперсию показателей преломления оболочки НЧ и окружающей среды и др. Во-вторых, в области 350—800 нм в экспериментальных спектрах наблюдается плечо, которое может быть вызвано небольшой долей агрегированных НЧ алюминия в растворе.

Полученные экспериментальные спектральные зависимости экстинкции суспензий НЧ согласуются с имеющимися данными для НЧ, синтезированных методом лазерной абляции в жидкости [19—24] или химическим методом [25]. Во всех случаях максимумы, соответствующие плазмонным резонансам суспензий НЧ, располагались в УФ диапазоне в области 200—300 нм и определялись морфологическими и размерными характеристиками НЧ в суспензиях. Теоретического расчета либо численного моделирования спектральных зависимостей экстинкции суспензий НЧ алюминия в [19—25] не проводилось.

Заключение. Предложена методика приготовления и получены стабилизированные лимонной кислотой суспензии наночастиц алюминия, синтезированных методом электрического взрыва проводника, с широким распределением по размерам от 6 до 200 нм. Продемонстрирована возможность уменьшения среднего диаметра наночастиц в суспензиях с 59 до 48 нм увеличением времени центрифугирования с 30 до 80 мин при 3000 об/мин. Показано, что суспензии сохраняют свои характеристики в течение 1 месяца после приготовления. Установлено, что естественная оксидная оболочка

наночастиц имеет в среднем толщину 3.2 нм и сохраняется неизменной в атмосферных условиях в течение 1 года и более. Рассчитанные в рамках теории Ми спектральные зависимости сечения экстинкции суспензий наночастиц достаточно хорошо согласуются с экспериментальными спектральными зависимостями оптической плотности и характеризуются одиночным максимумом в УФ области вместо многомодовой структуры спектров, характерных для отдельных наночастиц. Полученные суспензии наночастиц алюминия перспективны для задач плазмонного усиления люминесценции и комбинационного рассеяния света в УФ области спектра, фотокатализа и др.

Авторы выражают благодарность Д. В. Гузатову (Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Беларусь) за предоставленный программный код расчета спектральных зависимостей сечений экстинкции, рассеяния и поглощения света по теории Ми для наночастиц с оболочкой и за полезные замечания при обсуждении статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф19РМ-020) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-53-04011). А. А. Лизунова выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку проведения ПЭМ-исследований (гос. задание № 075-00337-20-03, идентификатор проекта FSMG-2020-0007).

- [1] **S. V. Gaponenko.** Introduction to Nanophotonics, Cambridge, Cambridge University Press (2010) 166—195
- [2] **C. J. Powell, J. B. Swan.** Phys. Rev., **115**, N 4 (1959) 869—875
- [3] **G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva.** Adv. Mater., **25**, N 24 (2013) 3264—3294
- [4] **D. Gérard, S. K. Gray.** J. Phys. D: Appl. Phys., **48**, N 18 (2015) 184001 (1—14)
- [5] **A. Moscatelli.** Nature Nanotechn., **7** (2012) 778
- [6] **M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, N. J. Halas.** ACS Nano, **8**, N 1 (2014) 834—840
- [7] **J. Martin, J. Plain.** J. Phys. D: Appl. Phys., **48**, N 18 (2015) 184002 (1—17)
- [8] **Ю. А. Котов.** Рос. нанотехнологии, **4**, № 1-2 (2009) 40—49
- [9] **A. A. Lizunova, E. G. Kalinina, I. V. Beketov, V. V. Ivanov.** Meas. Technol., **57**, N 8 (2014) 848—854
- [10] **S. V. Gaponenko, P.-M. Adam, D. V. Guzatov, A. O. Muravitskaya.** Sci. Reports, **9** (2019) 7138 (1—14)
- [11] **I. H. Malitson.** J. Opt. Soc. Am., **52**, N 12 (1962) 1377—1379
- [12] **E. Sani, A. Dell’Oro.** Opt. Mat., **60** (2016) 137—141
- [13] Handbook of Optical Materials, Ed. M. J. Weber, Boca Raton, CRC Press (2002) 325—327
- [14] **C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, I. Zoric.** Nano Lett., **8**, N 5 (2008) 1461—1471
- [15] **D. V. Guzatov, S. V. Vaschenko, V. V. Stankevich, A. Ya. Lunevich, Y. F. Glukhov, S. V. Gaponenko.** J. Phys. Chem. C, **116**, N 19 (2012) 10723—10733
- [16] **S. V. Vaschenko, A. A. Ramanenka, D. V. Guzatov, V. V. Stankevich, A. Ya. Lunevich, Y. F. Glukhov, I. F. Sveklo, S. V. Gaponenko.** J. Nanophoton., **6**, N 1 (2012) 061710 (1—11)
- [17] **J. Katyal, R. K. Soni.** J. Mod. Opt., **60**, N 20 (2013) 1717—1728
- [18] **J. Hu, L. Chen, Z. Lian, M. Cao, H. Li, W. Sun, N. Tong, H. Zeng.** J. Phys. Chem. C, **116**, N 29 (2012) 15584—15590
- [19] **H. Mozaffari, M. H. Mahdih.** Opt. Laser Technol., **126** (2020) 106083 (1—9)
- [20] **R. M. Altuwirqi, B. Baatiah, E. Nugali, Z. Hashim, H. Al-Jawhari.** J. Nanomat., **2020** (2020) 1327868 (1—5)
- [21] **A. Baladi, R. S. Mamoory.** Appl. Surf. Sci., **256**, N 24 (2010) 7559—7564
- [22] **G. K. Podagatlapalli, S. Hamad, S. Sreedhar, S. P. Tewari, S. V. Rao.** Chem. Phys. Lett., **530** (2012) 93—97
- [23] **R. Kuladeep, L. Jyothi, P. Prakash, S. M. Shekhar, M. D. Prasad, D. N. Rao.** J. Appl. Phys., **114** (2013) 243101 (1—9)
- [24] **R. Singh, R. K. Soni.** Appl. Phys. A, **116** (2014) 689—701
- [25] **J. Proust, S. Schuermans, J. Martin, D. Gérard, T. Maurer, J. Plain.** CLEO: Applications and Technology 2013 Technical Digest, 9–14 June 2013, San Jose, Optical Society of America (2013) JT4A.58