

УДК 535.33/34

ФОРМИРОВАНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

© 2004 С. С. Охотников, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, А. А. Молев, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет

Разработан метод получения и контроля монодисперсных нанокластеров благородных металлов, адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов. Работа выполнена на примере атомов и кластеров серебра Ag_2 , Ag_3 , адсорбированных на монокристаллах $AgCl$. Для этого применялось напыление в сверхвысоком вакууме на поверхности монокристалла сепарированных в постоянном поперечном магнитном поле отдельных монодисперсных молекулярных ионов серебра. Регистрация образующихся при адсорбции электронных состояний производилась методом фотостимулированной вспышки люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Все больший интерес в современном материаловедении приобретают исследования, касаемые методов получения наночастиц, исследования их физико-химических свойств и механизмов перестройки под действием различных факторов [1—8]. Он обусловлен особыми свойствами частиц нанометрового размера, отличными от свойств аналогичных макроскопических систем [3, 7]. В настоящее время наибольших успехов в синтезе наночастиц определенной дисперсности удается достичь путем химического восстановления в различных растворах [8], эмульсиях [9], дендримерах [10]. В качестве матриц, стабилизирующих наночастицы, позволяющих исследовать физико-химические свойства последних, с наибольшим успехом используются полимеры, силикагели, матрицы инертных газов [3, 6, 11—14] и т.д.

В то же время, в научной литературе встречается крайне малое количество работ, посвященных разработке методов получения и исследования индивидуальных характеристик малоатомных кластеров, адсорбированных на поверхности реальных кристаллов.

При создании на реальной кристаллической поверхности монодисперсных нанокластеров необходимым условием является их нанесение в сверхмалых концентрациях, исключая взаимодействие адсорбируемых частиц друг с другом. Главной трудностью оказывается подбор экспериментального метода контроля, а также исследования свойств и поведения под действием раз-

личных факторов крайне низких концентраций кластеров.

Вместе с тем известно, например, что присутствие на поверхности ионно-ковалентных кристаллов атомов и малоатомных кластеров металла в самых незначительных концентрациях коренным образом меняет свойства кристалла. Так, обнаружено резкое увеличение эффективности поверхностного фотохимического процесса при наличии на свободной поверхности галогенидов серебра [15], сульфидов цинка и кадмия [16] адсорбированных атомов серебра, меди в концентрациях, составляющих миллионные доли от монослоя поверхности.

Таким образом, перечисленные выше факты определяют необходимость создания современных высокочувствительных методик создания, контроля и программируемого управления свойствами металлических малоатомных кластеров, адсорбированных на поверхности кристаллов.

В данной работе представлен метод получения и контроля монодисперсных нанокластеров благородных металлов, адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов на примере кластеров серебра Ag_n ($n = 1—4$), адсорбированных на поверхности монокристаллов $AgCl$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Осаждение отдельных ионов серебра Ag_n^+ строго определенного размера осуществлялось с помощью специально разработанного и сконструированного устройства их напы-

ления (рис. 1) в сверхвысоком вакууме. В основу устройства, генерирующего пучки кластерных ионов определенного размера, положен классический способ разделения пучков частиц Ag_n^+ в постоянном поперечном магнитном поле. Проектирование и расчет ионно-оптической системы устройства осуществлялись с помощью программы *Simion 7.0*.

В основе источника ионов лежит конструкция источника с печью для испарения металлов для двойного масс-спектрометра типа МХ-1305 [17]. Рабочий металл помещается в графитовую камеру тигля 1 (рис. 1). В камере 2 тигля располагается нагреватель 3 (спираль из тугоплавкого сплава ВР-20, диаметром 0.6 мм и длиной 50 мм). Для уменьшения тепловых потерь тигель заключен в систему экранов из тонкой танталовой фоль-

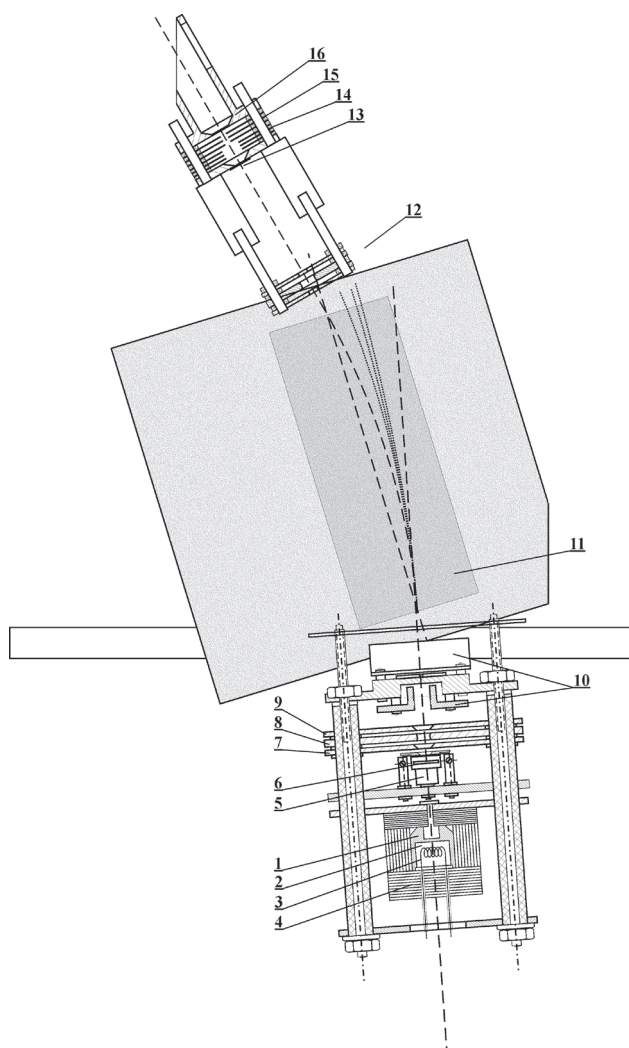


Рис. 1. Устройство масс-спектрометрического напыления кластерных ионов серебра

ги 4 (толщиной 0.25 мм и шириной 40 мм). Потребляемая нагревателем мощность в стационарном режиме при температуре плавления серебра составляет 45 Вт при температуре внешнего экрана порядка 473 К. Использование разделения испарительной камеры на две части и отсутствие соприкосновения рабочего металла с нитью нагревателя является крайне удобным, поскольку исключается возникновение интерметаллических соединений испаряемого металла и нагревателя при высоких температурах.

Первично испаренные частицы металла попадают в ионизационную камеру 5, где происходит их бомбардировка медленными электронами, генерируемыми пушкой 6 (энергия электронов 100 эВ, электронный ток 10 мА). Вытягивание пучка ионизованных частиц осуществляется электродом 7, а фокусировка и ускорение с помощью линз 8 и 9. Окончательное формирование параллельного пучка молекулярных ионов осуществляется системой подфокусировки 10, способной производить необходимые отклонения его в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Пучок попадает в сепаратор 11, представляющий собой систему плоских магнитов с ярмом и полюсными наконечниками. В сепараторе создается магнитное поле с индукцией 0.3 Тл. Варьирование энергией неразделенного пучка позволяет пропускать через одну траекторию наборы кластерных ионов нужного размера. Выходящий из сепаратора пучок ионов необходимого размера линзой 12 фокусируется на приемной щель 13 тормозящей системы, а затем направляется в систему двух тормозящих и фокусирующих линз 14 и 15, а затем в щель основного тормозящего электрода 16. Потеряв практически всю кинетическую энергию ионы серебра попадают на поверхность исследуемого монокристалла. Торможение пучка оказывается необходимым для исключения разрушения поверхности кристалла налетающими кластерными ионами с последующим возможным неконтролируемым образованием на поверхности кластеров собственного металла.

Разработанное устройство позволяло получать хорошо разрешенные потоки ионизованных кластеров серебра с плотностью 10^7 — 10^8 $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Такое количество оказалось

вполне удовлетворительным, поскольку при больших потоках оказалось невозможным исключение объединения напыляемых кластеров в крупные частицы.

Устройство напыления размещалось в вакуумном оптическом криостате, где исследуемый монокристалл охлаждался до температуры жидкого азота. Вакуумная откачка до давления 10^{-8} мм рт. ст. осуществлялась с помощью турбомолекулярного насоса ТМН-500.

В качестве метода контроля и исследования свойств адсорбированных монодисперсных кластеров применялся метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) [18—20]. Фотостимулированная вспышка люминесценции возникает для люминесцирующих кристаллов при их облучении длинноволновым светом после некоторого темнового интервала после затухания стационарной люминесценции (рис. 2а). Она обусловлена тем, что после затухания стационарной фотолюминесценции кристалл еще остается в возбужденном состоянии, и часть электронов локализованы на глубоких ловушках, а эквивалентное количество дырок в случае, например, механизма Шена-Класенса [21, 22] оказывается на центрах свечения. Тогда стимуляция кристалла светом с энергией, необходимой для ионизации глубоких центров локализации электронов приведет к освобождению электронов (рис. 2б), которые, рекомбинируя с дырками, вызывают вспышку люминесценции. Фотостимулированная вспышка люминес-

ценции быстро разгорается, а затем затухает. величиной характеризующей вспышку люминесценции является полная высвеченная светосумма S , определяемая выражением

$$S = \int_0^{t'} I(t) dt,$$

где $I(t)$ — зависимость интенсивности вспышки люминесценции от времени, а t' — время ее полного затухания. Светосумма пропорциональна количеству электронов, переведенных в зону проводимости, а, следовательно, концентрации исследуемых примесных состояний. Отношение амплитуды вспышки A к ее светосумме S (коэффициент кинетики $K = A/S$) характеризует скорость затухания вспышки, определяемую вероятностью поглощения стимулирующих квантов, несет информацию об эффективном сечении центров, отвечающих исследуемым энергетическим состояниям. Кроме того, регистрируется энергия оптической ионизации электронной ловушки, проявляющей себя в ФСВЛ.

Следует заметить, что в течение темновой паузы из-за существования каналов безызлучательной деградации энергии возбуждения, запасенной в виде локализованных зарядов, запасенная светосумма уменьшается. Уменьшается и величина ФСВЛ. Поэтому при применении метода ФСВЛ всегда принимались меры к выдерживанию как строго постоянными интенсивности ультрафиолетового света, возбуждающего люминесценцию,

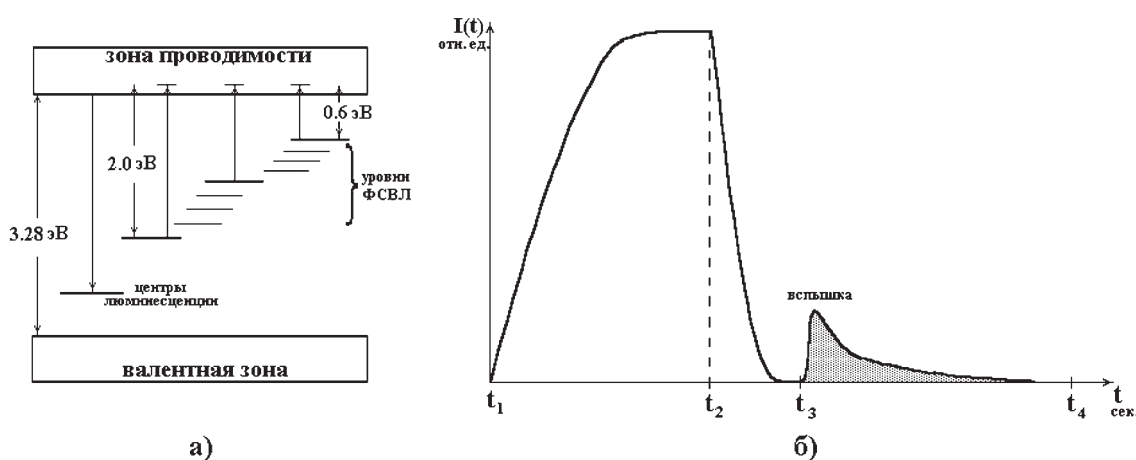


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней, участвующих в ФСВЛ (а); временная зависимость интенсивности стационарной люминесценции и ее вспышки (б)

так и темнового промежутка времени после прекращения возбуждения, а кроме того, времени возбуждения и стимуляции излучения.

Для каждой длины волны стимулирующего света можно измерить всю светосумму вспышки S , пропорциональную концентрации ловушек, с которых производится выброс электронов в зону проводимости. Зависимость светосуммы от длины волны стимулирующего излучения $S(\lambda)$ при учете распределения энергии по длинам волн этого излучения и спектральной зависимости чувствительности фотоумножителя, регистрирующего вспышку, отражает распределение плотности примесных состояний в запрещенной зоне. Это позволяет при соответствующем подборе условий эксперимента, подготовке поверхности кристалла путем вычитания из спектров стимуляции вспышки люминесценции после создания на поверхности монодисперсных кластеров первоначальные спектры ФСВЛ, выделить примесные центры определенной структуры. Следовательно, становится принципиально возможным определить спектр оптической ионизации малоатомных адсорбированных кластеров определенного размера.

Регистрация ФСВЛ в основной полосе люминесценции возможна при стимуляции квантами с энергией в интервале 0.6—2.0 эВ. Ограничение спектра вспышки энергией стимуляции 2.0 эВ вызвано, с одной стороны, тем, что имеются экспериментальные труд-

ности при отделении полосы вспышки люминесценции от излучения стимулирующих квантов при этой энергии, а с другой — спектральной характеристикой ФЭУ.

На принципиальную возможность использования метода ФСВЛ для подобных целей указывалось еще в работе [23]. Однако уникальные по чувствительности особенности этого метода выявлены сравнительно недавно [24, 25]. В этих работах показаны принципиальные возможности исследования атомов серебра, адсорбированных на поверхности монокристалла AgCl в концентрациях, достигающих миллионной доли монослоя поверхности. Этот факт имеет важное значение при исследовании свойств отдельных, не взаимодействующих частиц, когда практически исключено их самопроизвольное объединение.

Стационарная фотолюминесценция возбуждалась излучением ртутной лампы ДРК-120 с $\lambda_{\max} = 365$ нм (рис. 3). Стимуляция фотостимулированной вспышки люминесценции осуществлялась светом лампы накаливания СИ400, прошедшим через монохроматор УМ-2. Слабые световые потоки люминесценции и ее вспышки, проходя через дифракционный монохроматор МДР-23, регистрировались с помощью высокочувствительного фотометра на базе ФЭУ-79, работающего в режиме счета отдельных фотонов. ФЭУ охлаждался до температуры 233 К с помощью полупроводникового холодильника. Управление световыми потоками, сбор экспериментальной информации, ее обработка выполнялись с помощью ЭВМ. Применение метода счета фотонов дает возможность исследовать исключительно малые концентрации примесных состояний, что крайне важно в случае адсорбированных атомов. Используемая спектральная ширина щелей по всему спектру не превышала 30 нм.

У кристаллов AgCl при температуре жидкого азота наблюдается стационарная люминесценция в основной полосе с $\lambda_{\max} = 490$ нм, возбуждаемая светом ртутной лампы ДРК-120 с $\lambda_{\max} = 365$ нм. Свечение в этой полосе происходит по механизму Шена-Класенса [26]. Регистрация ФСВЛ в основной полосе люминесценции возможна при стимуляции квантами с энергией в интервале 0.6—2.0 эВ. С коротковолновой стороны этот



Рис. 3. Блок-схема автоматического спектрального комплекса для исследования механизма люминесценции ионно-ковалентных кристаллов

интервал ограничен близостью к основной полосе люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе апробация методики получения и контроля монодисперсных малоатомных кластеров благородных металлов осуществлялась на примере атомов Ag, а также двух- и трехатомных кластеров серебра Ag_2 и Ag_3 , адсорбированных на поверхности (110) монокристалла AgCl.

Перед напылением ионов Ag^+ , Ag_2^+ и Ag_3^+ поверхность монокристалла AgCl обрабатывалась в глубоком вакууме атомарным хлором. На рис. 4 кривая 1 представлен спектр стимуляции вспышки люминесценции монокристалла AgCl, подвергнутого воздействию хлора. Такая операция позволяла, воздействуя на поверхность кристалла, эффективно избавляться от присутствия на ней серебряных адсорбированных частиц атомно-молекулярной дисперсности биографического характера. Спектр стимуляции ФСВЛ значительно снижался по интенсивности, а характерный максимум светосуммы в области 1.7–2.0 эВ, имеющий серебряную природу [24, 15], исчезал.

На такую подготовленную поверхность и наносились ионы Ag^+ , Ag_2^+ , Ag_3^+ , которые при создании избытка свободных электронов, захватывая их, превращались в адсорбированные атомы и кластеры серебра. Таким образом, во вспышке участвуют атомы Ag и кластеры Ag_2 , Ag_3 серебра и получаемая информация имеет отношение именно к нейтральным кластерам. Кривая 2 рис. 4 представляет собой спектр стимуляции ФСВЛ монокристалла AgCl, подвергнутого напылению ионов Ag^+ в количестве $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Видно, что появление на поверхности кристалла этого количества атомов серебра резко меняет спектр ФСВЛ. Появляется новая полоса с максимумом при 1.9 эВ. Повторное воздействие на этот образец атомарного хлора полностью убирает ее. Эффективное сечение при этом не меняется и всегда остается минимальным.

Кривые 3 и 4 соответствуют спектрам стимуляции ФСВЛ после напыления Ag_2^+ и Ag_3^+ соответственно. Следует отметить, что количество напыляемых частиц составляло 10^8 см^{-2} . Видно, что димерам серебра соответствуют электронные состояния с энерги-

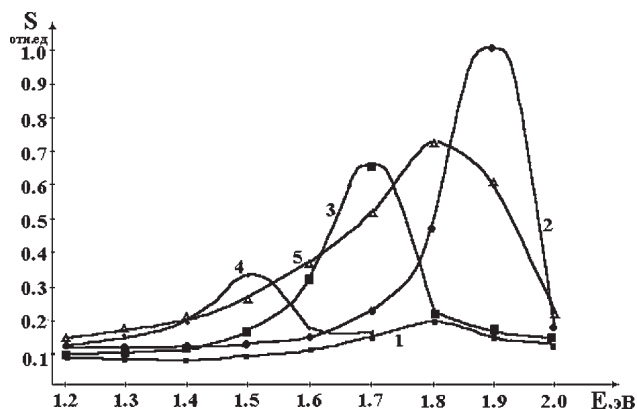


Рис. 4. Спектры светосуммы ФСВЛ: 1 — после воздействия на монокристалл AgCl атомарного хлора; 2 — после напыления Ag^+ в количестве $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$; 3 — после напыления Ag_2^+ в количестве 10^8 см^{-2} ; 4 — после напыления Ag_3^+ в количестве 10^8 см^{-2} ; 5 — после напыления Ag^+ в количестве $7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$

ей оптической ионизации 1.7 эВ. Эффективные сечения образующихся центров имеют большие по сравнению с атомами значения. Адсорбированным трехатомным частицам соответствуют электронные ловушки с потенциалом оптической ионизации 1.5 эВ. Эффективные сечения этих центров оказались выше по сравнению с ловушками, связанными с атомами и димерами серебра. Отсутствие увеличения светосуммы в области энергий стимуляции 1.9 и 1.7 эВ также подтверждает возможность получения предложенным методом монодисперсных адсорбированных нанокластеров поверхности центров, отличных от адсорбированных атомов.

Полученные в результате напыления молекулярных ионов серебра строго определенного размера изменения в спектрах ФСВЛ можно интерпретировать как появление на поверхности AgCl невзаимодействующих между собой монодисперсных малоатомных кластеров серебра. Концентрации таких кластеров крайне малы. В то же время, например, увеличение числа наносимых ионов Ag^+ резко размывает спектр ФСВЛ в длинноволновую область (кривая 5). Это свидетельствует о появлении на поверхности центров разной дисперсности. К аналогичным изменениям приводит и воздействие УФ-излучения. Следует обратить особое внимание на крайне низкие концентрации наносимых частиц. Увеличение их концентраций уже на порядок приводит к значительным

изменениям по всему спектру стимуляции вспышки, что свидетельствует о появлении на поверхности кластеров разной дисперсности. Размываются спектры стимуляции и при увеличении времени напыления двух- и трехатомных кластеров. Вместе с тем этот факт также свидетельствует о значительных преимуществах, по сравнению с другими классическими методами спектроскопии примесных состояний в смысле чувствительности, метода ФСВЛ. Именно столь высокая чувствительность позволяет исследовать свойства адсорбированных на реальной кристаллической поверхности монодисперсных металлических кластеров и регистрировать стадию зарождения частиц другой дисперсности.

Таким образом, можно считать достаточно обоснованным способ получения и контроля монодисперсных кластеров серебра на поверхности монокристалла AgCl. Аналогичным образом становится принципиально возможным получение нанокластеров благородных металлов на поверхности других ионно-ковалентных кристаллов.

Работа поддержана грантами Минобрзаования РФ по фундаментальным исследованиям (№ E02-3.3-211) и CRDF для молодых кандидатов наук в рамках проекта REC-10 (№ YI-P-10-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Eds. by A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. J.N. Arrowsmith Ltd, Bristol. 1998.
2. Nanoparticles and Nanostructured Films. Ed. by J.H. Fendler. Wiley-VCH, New York. 1998.
3. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука (1986).
4. Ершов Б.Г. // Изв. АН. Сер. хим. — 1999. № 1. С. 1—15.
5. Gleiter H. // Acta Mater. — 2000. Т. 48. № 1. Р. 345—353.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва. М.: Химия. 2000.
7. Сергеев Г.Б. // Успехи химии. — 2001. № 10. С. 915—933.
8. Wang S., Xin H. // J. Phys. Chem. B. — 2000. Т. 104. Р. 5681—5687.
9. Lee M.-H., Oh S.-G., Yi S.-C. // J. Colloid Interf. Sci. — 2000. V. 226. P. 65—71.
10. Esumi K., Hsoya T., Suzuki A. etc. // J. Colloid Interf. Sci. — 2000. V. 226. P. 346—352.
11. Ozin G.A. // Faraday Discuss. Chem. Soc. — 1980. V. 14. P. 7—14.
12. Mitchell S., Farell J., Kenney-Wallace G. etc. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. V. 102. P. 7702—7708.
13. Brewer L., King B. // J. Chem. Phys. — 1970. V. 59. P. 718—722.
14. Yamaguchi W., Yoshimura K., Maruyama Y., Igarashi K. etc. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 311. P. 415—421.
15. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С. // Физ. Мысль России. — 2002. № 1/2. С. 77—83.
16. Леонова Л.Ю., Клюев В.Г., Волошина Т.В., Латышев А.Н. // Журн. научн. и прикл. фотогр. — 2001. Т. 46, № 5. С. 54—58.
17. Галь Р.Н., Кирьяков Н.В., Маркин М.И. и др. // Приборы и техн. эксп. — 1979. № 5. С. 177—179.
18. Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: 1964.
19. Латышев А.Н., Кушнин М.А., Бокарев В.В. // Оптика и спектр. — 1982. № 2. С. 364—366.
20. Кушнин М.А., Латышев А.Н., Шунина В.А. // Деп. в ВИНТИ № 1848-82. М., 1983. — 36 с.
21. Klasens H.A., Wise M.E. // Journ. Opt. Soc. Amer. — 1948. V. 38. С. 226—234.
22. Schon M. // Zs., f. Phys. — 1942. V. 119. P. 463—471.
23. Фок М.В. // Физика и техника полупроводников. — 1964. № 6. С. 1009—1014.
24. Latyshev A.N. // J. Inf. Recording. — 1996. V. 22. С. 39—345.
25. Латышев А.Н., Клюев В.Г., Крячко В.В., Охотников С.С. // Журн. научн. и прикл. фотогр. — 2003. № 4. С. 25—30.
26. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. // Журн. научн. и прикл. фотогр. — 2003. № 5. С. 47—50.