



Статья

ДОЛГОСРОЧНАЯ ПЛАЗМОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Производится методом газофазной агрегации с последующим УФ-озоновой обработкой

Франческо Замбони, Арунэ Макаревичи-уте и Владимир Н. Попок *



Департамент материалов и производства, Ольборгский университет, 9220 Ольборг, Дания; frza@mp.aau.dk (ФЗ); arunemakareviciute@gmail.com (AM)

* Переписка: vp@mp.aau.dk.

Аннотация: Наночастицы металлов (НЧ) в чеканке хорошо известны благодаря явлению локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR), которое широко используется для улучшенного зондирования и обнаружения. Стабильность LSPR во времени является важным вопросом для практического применения матриц наночастиц. Некоторые металлы, в том числе медь, химически активны в условиях окружающей атмосферы, что приводит к деградации плазмонной функциональности. В этой работе сообщается о формировании матриц Cu NP с использованием газофазной агрегации магнетронного распыления, выбора размера и мягкой посадки на подложку. Этот метод позволяет получить монокристаллические НЧ высокой чистоты, тем самым улучшая химическую инертность по отношению к окружающим газам, например, кислороду. Кроме того, показано, что простой подход обработки УФ-озоном формирует оксидную оболочку, защищающую металлическое ядро от реакций с веществами из окружающей среды и стабилизирующую плазмонные свойства на период более 150 дней. Предлагаемая методология обещает повысить конкурентоспособность наноматриц Cu с наноматрицами Au и Ag в плазмонном зондировании и обнаружении.

Ключевые слова: газоагрегационное образование наночастиц; наночастицы меди; окисление меди; локализованный поверхностный плазмонный резонанс



Цитирование: Замбони, Ф.; Макаревичиуте, А.; Попок В.Н. Долговременная плазмонная стабильность наночастиц меди, полученных методом газофазной агрегации с последующей УФ-озоновой обработкой. Прил. Нано 2022, 3, 102–111. <https://doi.org/10.3390/applnano3020007>

Академический редактор: Анджело Мария Тальетти

Поступила: 17 марта 2022 г.

Принято: 24 апреля 2022 г.

Опубликовано: 3 мая 2022 г.

Примечание издателя: MDPI сохраняет нейтралитет в отношении заявлений о юрисдикции в опубликованных картах и институциональной принадлежности.



Копирайт: © 2022 авторов.

Лицензиат MDPI, Базель, Швейцария.

Эта статья находится в открытом доступе. распространяется на условиях и условия Creative Commons

Лицензия с указанием авторства (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Введение

Явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), известное для металлических наночастиц (НЧ), широко применяется в оптоэлектронике, фотовольтаике и особенно в сенсорики [1–3]. Наиболее часто используются наноструктуры золота и серебра, обеспечивающие сильный резонансный отклик в видимом спектральном диапазоне [4,5]. Хотя золотые структуры очень химически стабильны и обладают хорошей способностью к поверхностной функционализации, серебряные структуры имеют некоторые ограничения. Например, их нельзя использовать для зондирования некоторых биообъектов из-за бактерицидного действия. Кроме того, временная стабильность плазмонных свойств короче по сравнению с золотом из-за возможных реакций с компонентами окружающей атмосферы, например, с серой даже в следовых количествах [6,7]. Еще одним недостатком обоих металлов является их относительная нестабильность.

По сравнению с золотом и серебром медь может быть хорошим кандидатом на наноразмерные платформы, поскольку ее наноструктуры могут обеспечивать интенсивные плазмонные полосы в видимом спектре, и это менее дорогой материал [8,9]. Однако НЧ Cu склонны к окислению в окружающей атмосфере с образованием преимущественно Cu₂O (оксида Cu(I)) при комнатной температуре; CuO (оксид Cu(II)) обычно образуется в особых условиях, например, при повышенных температурах и высоком давлении [10,11]. Недавние исследования показали, что может образовываться двойной оболочечный слой, состоящий из обоих оксидов [12]. Было обнаружено, что кристаллические характеристики являются важным фактором, влияющим на процесс окисления; поликристаллические частицы/пленки или частицы с высоким уровнем структурных дефектов и/или примесей менее устойчивы к химии. Следовательно, методы, позволяющие получать частицы высокой чистоты и идеальной кристалличности, будут лучшими кандидатами на создание наноструктур со стабильными функциональными свойствами. Формирование таких чистых и совершенных НЧ также облегчило бы изучение динамики окисления.

Одним из таких подходов, дающим ряд преимуществ, является газозофазная агрегация наночастиц/нанокластеров в вакууме [15–17]. В частности, кластерные источники позволяют очень хорошо контролировать состав, поскольку используются сверхчистые мишени, а частицы формируются в вакууме. Условия агрегации способствуют образованию монокристаллических НЧ. Еще одним преимуществом является возможность настройки среднего размера НР путем настройки параметров агрегации. Добавление систем массовой фильтрации дает возможность еще более точного выбора массы/размера. Настройка потока кластерного луча и время осаждения, можно легко контролировать покрытие/плотность поверхности НЧ, что облегчает формирование наноразмерных матриц с необходимыми параметрами.

Для НЧ серебра, полученных методом газозофазной агрегации магнетронного распыления, показана долговременная стабильность функциональных (плазмонных) свойств [18,19]. В этих экспериментах было установлено, что стабильность LSPR составляет не менее 70–80 дней в условиях окружающей среды для НЧ со средним диаметром 13 и 28 нм. При уменьшении размера частиц до ок. При длине волны 7 нм затухание LSPR наблюдалось в более коротком временном масштабе, что указывает на то, что химические реакции с атмосферными частицами приводят к постепенной деградации металлического ядра, ответственного за плазмонное поведение. Аналогичные тенденции обнаружены для газозофазно агрегированных НЧ меди; для размеров 18–20 нм полоса LSPR сохранялась не менее 3 месяцев, а для размеров 10–13 нм полоса затухала примерно через 3 мес. 70 дней в окружающей атмосфере из-за окисления металлического ядра [20]. Распространенной процедурой защиты металлических поверхностей является нанесение покрытий [21]. Одним из простых и эффективных методов является УФ-обработка озоном, которая, как было обнаружено, обеспечивает формирование тонких слоев оксида Cu(I) поверх пленок Cu [22,23]. Недавно нами были протестированы озонирование НЧ меди, показавшие быстрое образование оксидной оболочки, защищающей металлическое ядро от дальнейшего постепенного окисления НЧ, хранящихся в условиях окружающей среды [20].

В настоящей работе мы продолжаем изучать плазмонную временную стабильность НЧ меди выбранного размера, полученных методом газозофазной агрегации магнетронного распыления. Мы фокусируемся на исследованиях относительно крупных НЧ (диаметром 19 и 24 нм) и предоставляем данные по эволюции химического состава и плазмонного резонанса за период до 5 месяцев.

2. Материалы и методы

Газозофазный синтез НЧ меди осуществляли с использованием Magnetron Sputtering Cluster Apparatus, MaSCA. В коммерческом источнике нанокластеров (NC200U от Oxford Applied Research) атомы меди распылялись из чистой (99,99%) мишени аргоновой плазмой, агрегировались в кластеры с помощью газозофазного гелия и затем коллимировались в пучок. Луч поступал в электростатический квадрупольный селектор массы (EQMS), позволяющий выбирать размер НЧ путем отклонения в соответствии с соотношением масса/заряд (m/q) в электростатическом поле. Изменение разности электростатических потенциалов между электродами EQMS позволяло регулировать массу/размер НЧ, которые затем в режиме мягкой посадки наносились на подложку (кварцевую или кремниевую, в данной работе, в зависимости от следующего метода характеристики). Более подробную информацию о MaSCA и EQMS можно найти в других источниках [24,25].

В текущих экспериментах частицы фильтровались при двух разных напряжениях (700 и 1300 В). После осаждения размеры НЧ исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Эти измерения проводились в постукивающем режиме с использованием Nanolaboratory Ntegra-Aura (от NT-MDT). Использовались коммерческие кантилеверы Si с радиусом кривизны кончика 10 нм.

Были изготовлены два набора образцов для каждого напряжения фильтрации (определенного размера НР). Для конкретного размера НЧ один комплект всегда хранился в атмосфере окружающей среды при комнатной температуре. Образцы второго набора обрабатывались в лабораторном очистителе УФ-озоном (от Bioforce Nanosciences, Эймс, Айова, США) непосредственно после их извлечения из камеры осаждения. Обработку проводили по стандартной методике (помещение образца в очиститель) в течение 20 мин. Известно, что поглощение УФ-света с длиной волны 184,9 нм молекулами кислорода способствует образованию озона, а свет с длиной волны 253,7 нм приводит к разложению озона с образованием атомарного кислорода. И озон, и атомарный кислород являются

После обработки образцы хранили в тех же условиях, что и первую партию.

[illegible]

$$RE = (100\% - T_s) - (100\% - T_q), (1)$$

$$RE = (100\% - T_s) - (100\% - T_q), (1)$$

где T_s — коэффициент пропускания (в %) подложки с нанесенными НЧ, T_q — коэффициент пропускания голый кварцевый подложки. Для всех образцов проводились измерения, где T_s — коэффициент пропускания (в %)

наличие разброса по длине волны излучения в области 250-300 нм (стандартный спектр пропускания на исследованном наборе образцов различных типов) связано с особенностями спектра излучения УФ-озона

для таргетов атабабериние, брассинона, наВср) А. Пестрякова, получившее в течение 6 месяцев 10 образцов (спектры измерения) для каждого из 4-х дней. Провели 4 таргетовые измерения в день, по 10 образцов в каждый день и каждая проба считалась примерной погрешностью 3-4 градуса. Для таргетовых образцов резонансы измеряли каждые 3-4 дня в течение 10 дней, по 3-4 образца в день, по 10 образцов в день.

Длина волны оказалась ниже 1 нм.

3. Результаты и обсуждение 3.

Результаты и обсуждение

3.1. АСМ-характеристика осажденных НЧ

характеристика осажденных НЧ.

Как установлено ранее, НЧ, образуемые MaSCA, могут нести различные (одно-, двух-, трех- или

выше) заряды электронов [24]. В пучке преобладают однозарядные НЧ, но небольшие заряды электронов [24]. В пучке преобладают однозарядные НЧ, но небольшие доли также присутствуют многозарядные кластеры. Следовательно, после фильтрации на определенном уровне присутствуют и многозарядные кластеры. Поэтому после фильтрации при определенном потенциале потенциал, приложенный к электродам EQMS, НЧ с одинаковым соотношением m/q , но разной массой, приложенным к электродам EQMS, НЧ с одинаковым соотношением m/q , но разными массами (m/q , $2m/2q$, (m/q) , $3m/3q$, $4m/4q$ и т. д.), т.е. разных размеров, находятся на подложке. На подложке находятся типичные АСМ 3м/3q и т. д.), т.е. разных размеров. Типичное изображение топографии АСМ. Изображение топографии отфильтрованных НЧ показано на рисунке 1. отфильтрованных НР показано на рисунке 1.

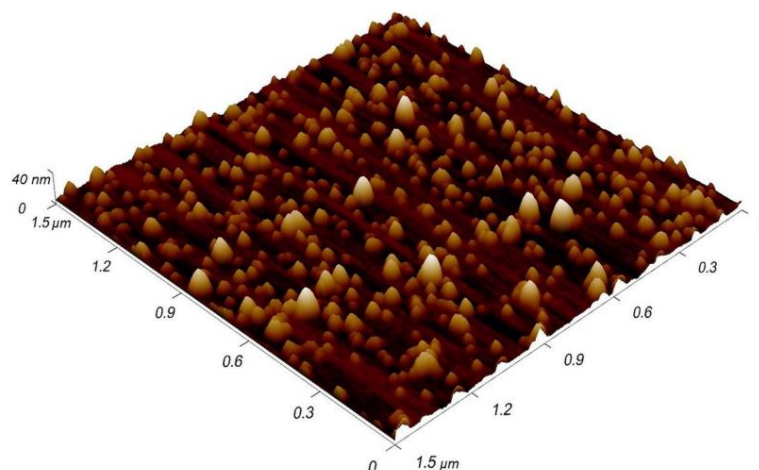


Рисунок 1. Рисунок 1. АСМ-изображение наночастиц меди с фильтровальной бумаги, нанесенных на подложку Si.

На рисунке 2 можно увидеть распределение размеров для двух разных используемых фильтровальных напряжений. в этих экспериментах. Наиболее распространенные размеры соответствуют однозарядным НЧ, а Также присутствуют гауссовы распределения двух- и трехзарядных НЧ. Они соответствуют до $\sqrt{3} 2h$, $\sqrt{3} 3h$, где h — высота наиболее распространенных однозарядных НЧ. Из

На рисунке 2 можно увидеть распределение размеров для двух разных напряжений фильтрации, использованных в этих экспериментах. Наиболее распространенные размеры соответствуют однозарядным НЧ, а также присутствуют гауссовы распределения двух- и трехзарядных НЧ. Им соответствуют $2h$, $3h$, где h – высота наиболее распространенных однозарядных НЧ. Из гистограмм можно сделать вывод, что для первого фильтрующего напряжения (панель (а)) были получены гистограммы, можно сделать вывод, что высшая вероятность для $2h$ и $3h$ для второго напряжения (б) – $24,3$ – $24,8$ нм. Общая площадь под кривыми для обоих напряжений составляет 1050 и 1030 соответственно. Для дальнейшего анализа были взяты 24 нм и 26 нм соответственно.

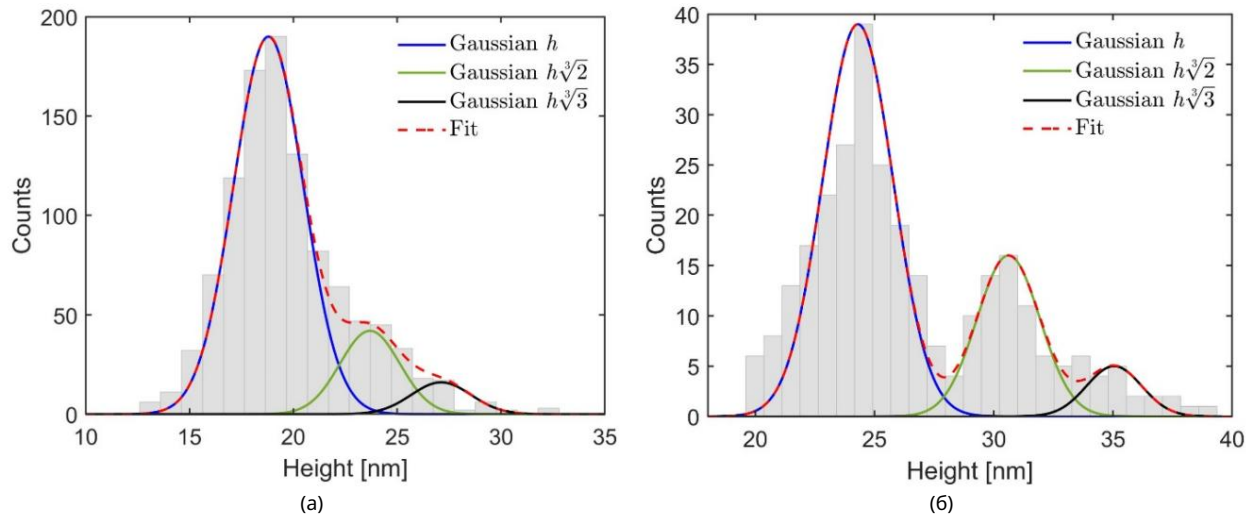


Рисунок 2. Высоты кластеров, полученные с помощью АСМ для фильтрации при (а) низком и (б) высоком потенциалах. Применены к рис. 2. Высоты кластеров, полученные с помощью АСМ для фильтрации при (а) низком и (б) высоком потенциалах. СМК. Гауссовы распределения для наиболее распространенной высоты h , соответствующей однозарядной частицы, а $2h$, $3h$, соответствующие двух- и трехзарядным частицам соответственно, частицы, а те $3/2h$, $3/3h$, соответствующие двух- и трехзарядным частицам соответственно, присутствуют вместе с общим, обозначенным как годный. присутствуют вместе с общим, обозначенным как годный.

3.2. Эволюция рентгеновских фотоэлектронов и вх-спектров во времени

Эволюция химического состава как наиболее распространенного, так и в условиях времени. Эволюция представлена НЧ, полученными с помощью РЭАС и вх-спектроскопии. Тенденции экспонированных НЧ при размерах 19 и 24 нм оказались очень похожими. Поэтому мы отображаем только спектры НЧ 19 и 24 нм, полученные для более мелких частиц размером 19 нм. На рисунке 3 спектры перед и после осаждения. Представлены НЧ, хранившиеся в атмосферном воздухе в течение разных периодов после осаждения.

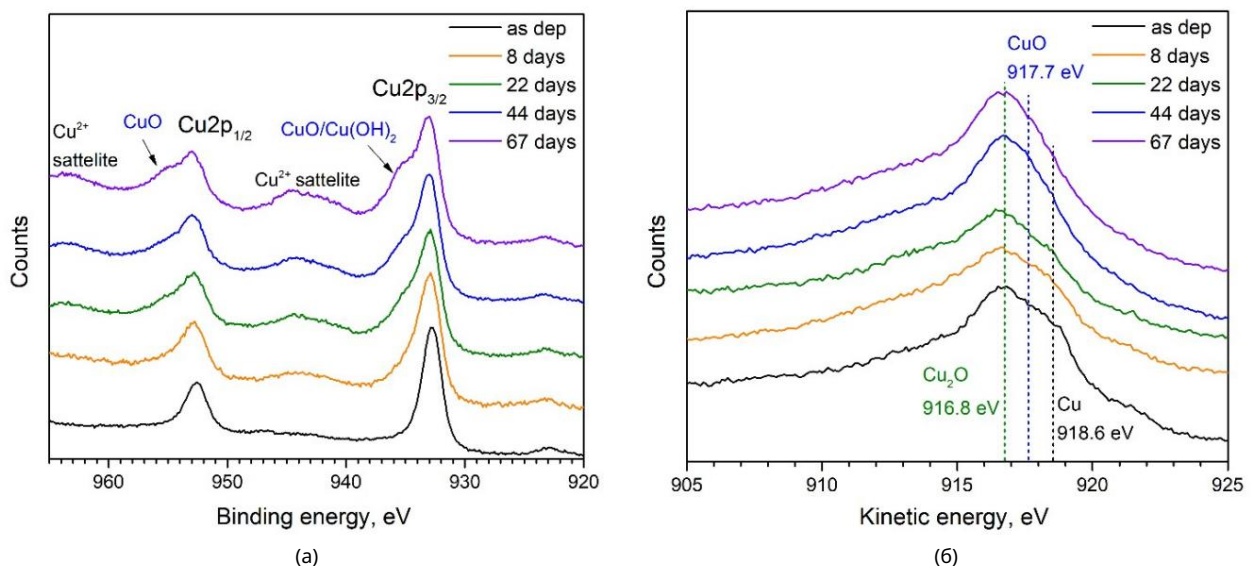


Рисунок 3. Временная эволюция спектров РЭАС (а) и вх-СЭС (б) НЧ меди, хранившихся в условиях окружающей среды. Характеристические пики, относящиеся к состояниям $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$, сателлитам Cu^{2+} , а также полосы, связанные с состояниями $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и оксид $\text{Cu}(\text{II})$ показаны на панели (а). Вертикальные пунктирные линии на панели (б) показывают, что $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и оксид $\text{Cu}(\text{II})$ указаны на панели (а). Вертикальные пунктирные линии на панели (б) показывают энергии для оксидов $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$, а также для металлической Cu . энергии для оксидов $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$, а также для металлической Cu .

Для только что осажденных НЧ (рис. 3а) два характерных пика при $932,6$ эВ и $952,4$ эВ относятся к состояниям $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$ соответственно. Пик $\text{Cu}2p_{3/2}$ можно использовать для идентификации металлической меди. Однако Cu_2O имеет почти такую же энергию связи $932,4$ эВ [26,27], поэтому невозможно определить вклады металлических Cu и $\text{Cu}(\text{I})$.

Для осажденных НЧ (рис. 3а) два характерных пика при 932,6 эВ и 952,4 эВ. отнесены к состояниям $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$ соответственно. Можно использовать пик $\text{Cu}2p_{3/2}$ для идентификации металлической меди. Однако Cu_2O имеет почти такую же энергию связи. 932,4 эВ [26,27], таким образом, невозможно разрешить вклады металлических Cu и Оксид Cu(I) в РФЭС-спектрах. Однако из AES, представленного на рисунке 3б, можно см. пик при 916,8 эВ, указывающий на присутствие оксида Cu(I), и плечо около 918,6 эВ, что представляет собой кинетическую энергию, соответствующую металлической Cu [26]. Таким образом, мы можем сделать вывод о некоторое окисление НЧ меди при кратковременном (около 20–30 мин) воздействии окружающего воздуха который необходим для переноса образца из камеры осаждения в камеру XPS/AES. Выдерживание образца в окружающей атмосфере в течение более длительного времени приводит к эволюции спектров, которые можно увидеть на рис. 3. Из литературы известно [27,28], что появление плеч при 934,7 и 954,5 эВ в РФЭС-спектрах можно отнести к дигидроксид меди, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и оксид Cu(II) соответственно. Слабые спутниковые диапазоны для Cu(II) также характерны Cu^{2+} около 941 и 963 эВ, интенсивность которых увеличивается со временем. образование оксидов [27]. Таким образом, наблюдая за изменениями, представленными на рисунке 3а, можно сделать вывод о постепенном окислении НЧ в условиях окружающей среды в масштабах времени, указанных в панель. Этот вывод также подтверждается Оже-спектрами (рис. 3б), показывающими постепенное увеличение сигнала оксида Cu(II) и устранение пика Cu. Окисление идет при расход металлической меди и увеличение толщины оксидной оболочки постепенно экранируют ядро окончательно отключает регистрацию Cu, потому что глубина анализа для XPS/AES всего около 2 нм.

Спектры XPS и AES озонированных НЧ меди, представленные на рисунке 4, выглядят совсем по-разному. от показанных на рисунке 3 для необработанных. Во время УФ-озоновой обработки смесь атомарного кислорода и озона приводит к интенсивному окислению НЧ меди. В наших предыдущих исследованиях было обнаружено образование оболочки толщиной около 2–3 нм с преобладанием вклад CuO [20]. Это число хорошо согласуется с экспериментами по УФ-озону. обработка тонких пленок меди, при которой толщина оксида составила ок. 2,5 нм в течение 20 мин.

озонирования [23]. Преобладающий рост CuO также характерен для текущего эксперимента, поскольку спектры XPS и AES озонированных НЧ меди, представленные на рисунке 4а, которые показывают сильные пики, относящиеся к CuO и спутники Cu^{2+} . Однако спектры AES на рисунке 4б также указывают на некоторый вклад Cu_2O . К сожалению, количественное соотношение оксидов Cu(II)/Cu(I) дать вряд ли возможно. окислы во всей оболочке из-за ограничения глубины метода РФЭС. Мы не можем увидеть во всей оболочке из-за ограничения глубины метода РФЭС. Мы не можем увидеть состав раковины ниже ок. 2 нм под поверхностью. Анализируя спектры, полученные в разное время и представленные на обеих панелях рисунка 4, можно заключить, что существенных изменений нет, т.е. химический состав внешней части оболочки стабилен. Таким образом, темпы изменения химического состава внешней части раковины стабилен. Таким образом, оксидная оболочка, образующаяся при озонировании, служит защитным покрытием ядра, которое остается металлическим, как это следует из оптических измерений, представленных в следующем разделе.

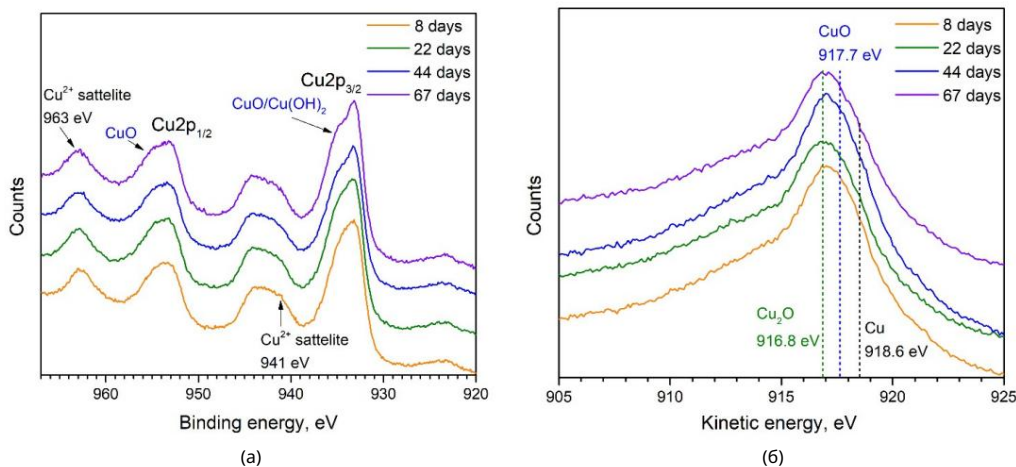


Рисунок 4. Временная эволюция спектров РФЭС (а) и ОЭС (б) обработанных УФ-озоном наночастиц меди, которые затем выдерживаются в условиях окружающей среды. Обозначения различных характеристических пиков такие же, как на рисунке 3.

3.3. Спектры вымирания НЧ

Изучена временная эволюция плазмонных свойств НЧ Cu, подвергнутых воздействию окружающего воздуха, с учетом длины волны плазмонного резонанса, экстраполированной из спектров экстинкции. Для этого на рисунке 5 представлены спектры, измеренные для каждой серии образцов через несколько выбранных дней после осаждения. Изменение плазмонных полос.

3.3. Спектры вымирания НЧ

Представлена временная эволюция плазмонных свойств НЧ Cu, подвергнутых воздействию окружающего воздуха. изучено с учетом длины волны плазмонного резонанса, экстраполированной из угасания спектры. С этой целью спектры, измеренные для каждого набора образцов в течение нескольких выбранных дней. После осаждения представлены на рисунке 5. Изменение плазмонных полос необработанной Cu Видны НЧ (панели (а) и (б)) и озонированные НЧ меди (панели (в) и (г)).

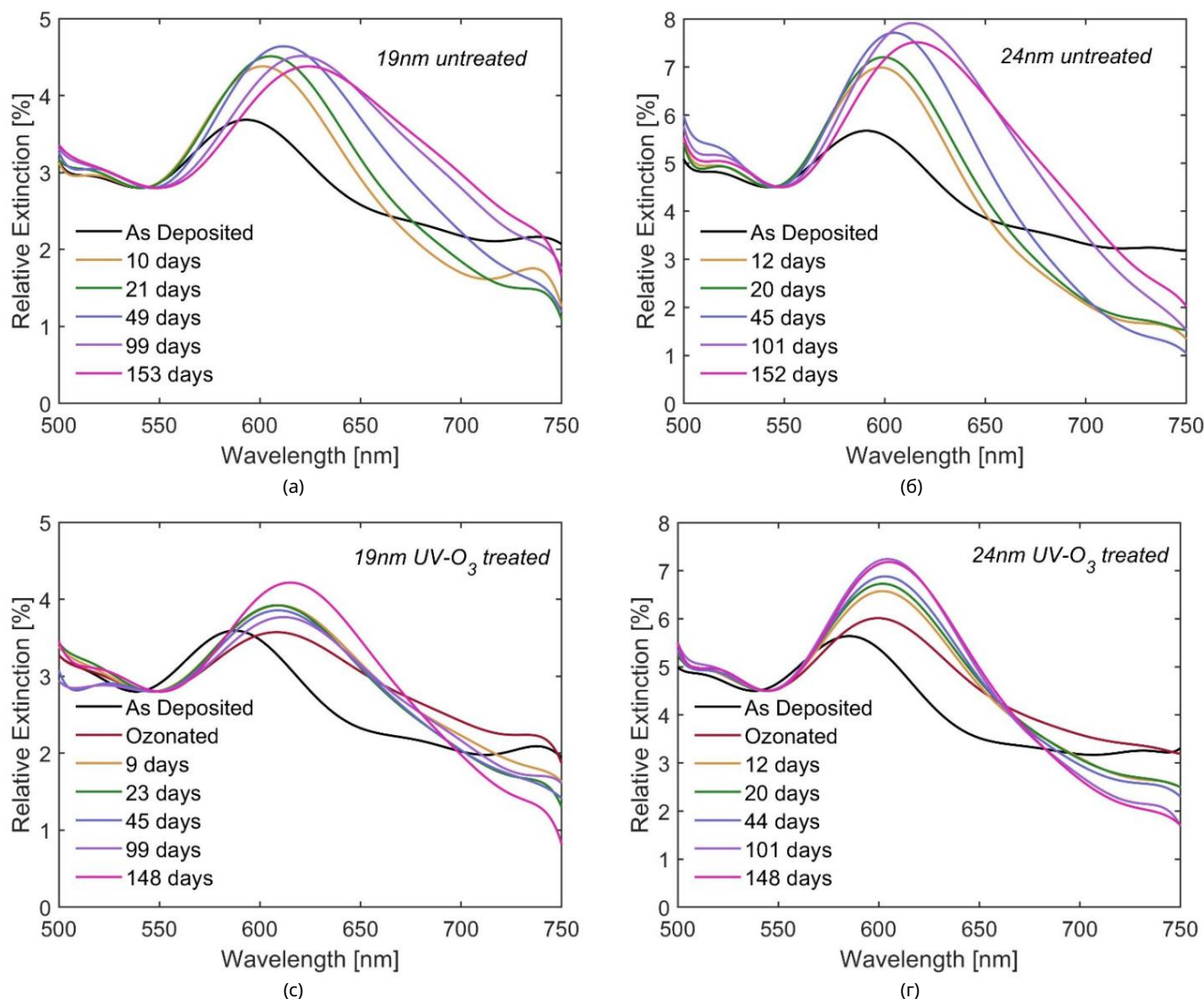


Рисунок 5. Относительные спектры поглощения необработанных НЧ (а) 19 нм и (б) 24 нм, а также УФ-озона. Рисунок 5. Относительные спектры поглощения необработанных НЧ 19 нм (а) и 24 нм, а также УФ-обработанные (с) НЧ размером 19 нм и (д) 24 нм, измеренные в выбранные дни после осаждения. Оба необработанных озонированных НЧ (с) 19 нм и (д) 24 нм измерены в выбранные дни после осаждения. и обработанные образцы хранились в окружающей атмосфере при комнатной температуре между измерениями. Как необработанные, так и обработанные образцы хранились в окружающей атмосфере при комнатной температуре между измерениями.

Для необработанных НЧ интенсивность плазмонных полос постепенно увеличивается. Для необработанных НЧ интенсивность плазмонных полос постепенно увеличивается. Для достижения максимума примерно через 50 дней для НЧ 19 нм и 100 дней для 24 нм (см. рис. 5а, б). Затем наблюдается небольшое снижение. Резонансная длина волны испытывает красное смещение со временем, достигая значений 616 и 623 нм через 5 месяцев для 19 и 24 нм соответственно. С другой стороны, озонирование приводит к резкому образованию НЧ значительное красное смещение до значений 608 и 600 нм для НЧ 19 и 24 нм соответственно (см. рис. 5в, г). После этого интенсивность полос постепенно возрастает, но резонансная длина волны изменяется незначительно (незначительно увеличивается). Чтобы лучше понять время Эволюция плазмонных полос и причины этого, относительный сдвиг длины волны LSPR (по отношению к эталонному спектру) λ показан в зависимости от времени t на рисунке 6.

Постепенное красное смещение резонансной длины волны, представленное на рисунке 6а, хорошо коррелирует с постепенным окислением НЧ в окружающем воздухе, наблюдаемым по спектрам XPS/AES.

$$C = \frac{1}{\epsilon} \quad (2)$$

где r — радиус частицы, а ε_{Cu} — диэлектрическая функция Cu. Увеличение ε_m в эволюции плазменных полос и причины этого, относительный сдвиг LSPR $\Delta\lambda_{LSPR}/\lambda_{LSPR}$ знаменатель влияет на условие Фрелиха $\text{Re}[\varepsilon_{Cu}] = -2\varepsilon_m$, что приводит к сдвигу длины волны (относительно эталонного спектра) λ , который изображен в зависимости от времени t на рисунке 6. резонанс на более длинные волны [31].

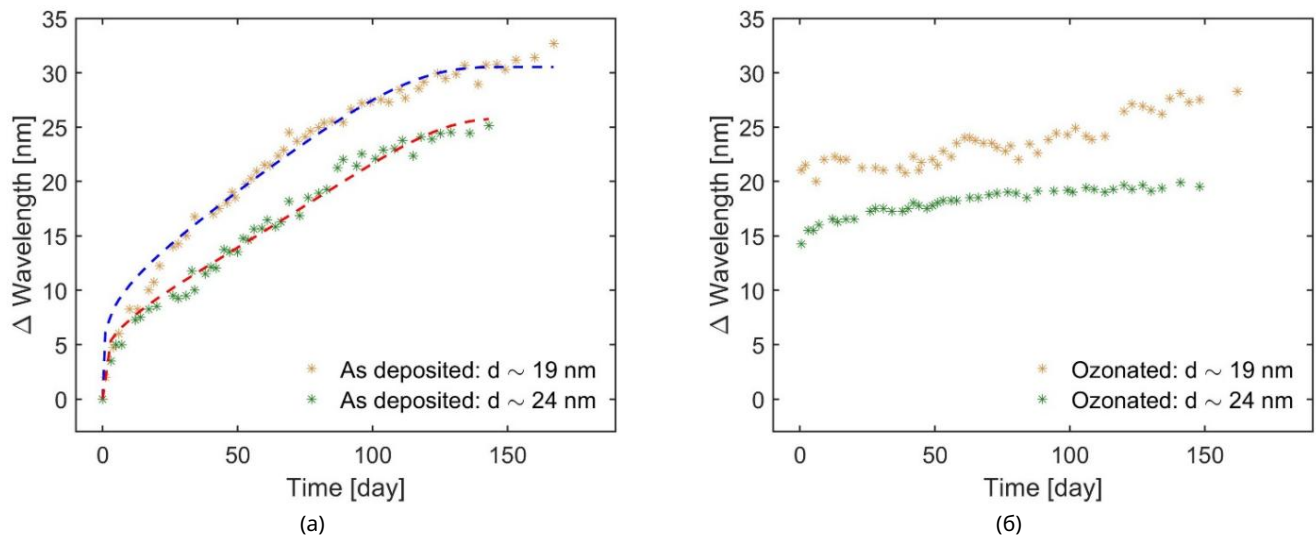


Рисунок 6. Изменение во времени резонансной длины волны для (а) необработанного и (б) обработанного УФ-озоном НЧ меди. Пунктирные линии на (а) показывают соответствие модели, представленной в тексте. Линейные НЧ меди. Пунктирные линии на (а) показывают соответствие модели, представленной в тексте. Линейный коэффициент регрессии R2 рассчитан как 0,97 и 0,98 для НЧ размером 19 и 24 нм соответственно. коэффициент регрессии R2 рассчитан как 0,97 и 0,98 для НЧ размером 19 и 24 нм соответственно.

Для анализа зависимости от времени, представленной на рисунке 6а, мы использовали модель разлуки. Постепенное красное смещение резонансной длины волны, представленное на рисунке 6а, коррелирует хорошо со смещением длины волны в диэлектрической оболочке, найденной в [32]. Длина волны СВЧ-ФС/АЭС. Можно рассуждать как о функциях $f(\omega)$ и $g(\omega)$, и затем использовать дифференциальное уравнение.

среды, окружающей НЧ, ε_m . Перед окислением мы должны взвесить вклад воздуха с $\varepsilon = 1$ и кварцевой подложки с $\varepsilon = 3,8$ в образование так называемого

постоянная эффективной среды ϵ_m [29]. Однако после окисления вклад воздуха становится где ΔA_{max} — максимальный наблюдаемый сдвиг, l — характерная длина распада минора, a — длина оксидов, имеющих высокие ϵ (7,6 для SiO_2 и 18 для электромагнитное поле, генерируемое при плазменном резонансе (в наших расчетах 10 нм). К CuO [30]) доминирует. ϵ_m существенно возрастает, что приводит к изменению резонанса оценен толщину оболочки, используя классическую теорию окисления металлов, разработанную Каберой в условиях, по аналитическому выражению для сечения гашения [31]: и Мотта [33]. Согласно этой теории, подкрепленной многочисленными экспериментальными

случаями, оксид металла подчиняется логарифмическому закону роста во

$$\text{Секст} = \frac{24 \cdot \pi \cdot \rho_{\text{Cu}} \cdot \lambda}{\lambda \cdot \left(\text{Re}[\varepsilon_{\text{Cu}}] + 2\varepsilon_m \right)^2 + \text{Im}[\varepsilon_{\text{Cu}}]^2}, \quad (2)$$

(4)

Для $\delta\text{-Fe}$ – процессически толщина, при которой окисел оксидов Fe₂O₃ и Fe₃O₄ прекращается при комнатной температуре прибулментации, влияю на условие Фрелиха [Ref. 31], а δ – 2 см, приводя к сдвигу резонанса в сторону увеличения толщине [32]. активации его диффузии через уже. Для анализа зависимости от времени, представленной на рисунке 6а, мы использовали разработанную модель по направлению к поверхности образуется оксидный слой с образованием SiO₂. Объединение уравнений (3) и (4) для анализа, которое не согласуется с экспериментальными данными [32]. Сдвиги, малые, показаны, SPR может быть 6а. рассчитывается как функция толщины, обогачен с использованием следующего уравнения. для SPR обработанных толщиной, обогачен с использованием следующего уравнения. На основании

данных РФЭС и АЭС предполагается, что быстро образующаяся оксидная оболочка, преимущественно (3) состоит из CuO , в значительной степени $\lambda = \lambda_{\text{max}} / 6$ — возможность последующего окисления в условиях окружающей среды, которое обычно происходит через образование другого оксида Cu_2O , где λ_{max} — максимальный наблюдаемый сдвиг, a — характерная длина затухания. Следовательно, небольшое увеличение Δ , λ , видимое на рисунке 6б, можно объяснить значительным электромагнитным полем, генерируемым при плазмонном резонансе (10 нм в наших расчетах). К эс-замедляется процесс окисления, т. е. за счет лишь очень небольшого увеличения толщины оболочки. Для оценки толщины оболочки использовалась классическая теория окисления металлов, разработанная Кабрерой Мотта [33]. Согласно этой теории, подкреплённая многочисленными экспериментальными случаями оксид металла подчиняется логарифмическому закону роста во времени.

$$A = \frac{\text{step response}}{A \ln \tau} \quad (4)$$

(4)

где d_c — критическая толщина, при которой рост оксида прекращается или почти прекращается при комнатной температуре (хорошее приближение — 10 нм [33]), а A — константа, пропорциональная энергии образования катиона Cu и энергии активации его диффузии через уже по направлению к поверхности образуется оксидный слой с образованием Cu_2O . Объединение уравнений (3) и (4) обеспечивает хорошее согласие аппроксимации с экспериментальными данными, как показано на рисунке 6а.

Для НЧ, обработанных УФ-озоном, мы не можем применить тот же модельный подход. На основании данных РФЭС и АЭС предполагается, что быстро образующаяся оксидная оболочка, состоящая преимущественно из CuO , в значительной степени блокирует возможность последующего окисления в условиях окружающей среды, которое обычно происходит через образование другого оксида Cu_2O . Следовательно, небольшое увеличение λ , наблюдаемое на рис. 6б, можно объяснить значительно замедленным процессом окисления, т. е. лишь очень небольшим увеличением толщины оболочки.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эволюции плазмонных свойств необработанных НЧ меди в течение примерно 5 месяцев, что указывает как на постепенное изменение интенсивности полосы, так и на непрерывное красное смещение резонансной длины волны. С другой стороны, первоначальное образование оксидной фазы, вызванное обработкой УФ-озоном, эффективно улучшает стабильность резонансной длины волны в течение как минимум 5 месяцев.

4. Выводы

В течение примерно 5 месяцев систематически изучалась эволюция химического состава и плазмонных свойств НЧ меди, полученных методом газовой кластерной агрегации и нанесенных на подложки. Установлено, что НЧ, хранящиеся в атмосферных условиях при комнатной температуре, подвергаются постепенному окислению с преимущественным образованием оксида $Cu(I)$. Со временем признаки присутствия оксида $Cu(II)$ и диоксида меди наблюдаются также в спектрах РФЭС и ОЭС, что позволяет предположить превращение оксида $Cu(I)$ в $Cu(II)$. Эта динамика окисления хорошо согласуется с литературными данными. Окисление влияет на плазмонные свойства таким образом, что резонансная частота постепенно смещается в красную сторону, а интенсивность увеличивается, достигает насыщения, а затем начинает слегка уменьшаться. Обнаружено, что эволюция красного смещения хорошо соответствует модели, учитывающей рост оксидной фазы в соответствии с теорией окисления металлов, предложенной Кабрерой и Моттом [33]. Обнаружено, что плазмонные полосы все еще остаются сильными через 150–160 дней после осаждения для обоих средних размеров частиц 19 и 24 нм, использованных в экспериментах, что указывает на то, что металлические ядра сохраняются, несмотря на окисление.

Обработка НЧ УФ-озоном непосредственно после осаждения приводит к образованию оксидных оболочек с преобладающим вкладом оксида $Cu(II)$. Эти оболочки защищают НЧ от последующего окисления при хранении в окружающей атмосфере.

Плазмонные свойства гораздо более стабильны во времени по сравнению с необработанными НЧ. Интенсивность полосы увеличивается, достигая насыщения примерно через 20 минут. 40–60 дней. В дальнейшем наблюдаются небольшие колебания без существенного снижения. Резонансная длина волны имеет очень небольшое (несколько нм) красное смещение. Таким образом, обработка УФ-озоном может использоваться как простой метод стабилизации и сохранения плазмонных свойств наночастиц меди в течение нескольких месяцев, что облегчает коммерческое применение для плазмонного обнаружения и зондирования. Тем не менее, необходимы дополнительные исследования для тестирования наночастиц меди, обработанных УФ-озоном, в конкретных методах, основанных на плазмонах, таких как рамановская спектроскопия с усилением поверхности или фотогальваника.

Вклад автора: Концептуализация, ВНП; методология, ФЗ и ВНП; исследование, ФЗ и АМ; написание — подготовка оригинальных проектов, ФЗ и ВНП; написание-рецензирование и редактирование ФЗ, АМ и ВНП; визуализация, ФЗ и ВНП; руководство, ВНП Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

Финансирование: Данное исследование не получило внешнего финансирования.

Конфликты интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Рекомендации

1. Мюррей, Вашингтон; Барнс, У.Л. Плазмонные материалы. Адв. Матер. 2007, 19, 3771–3782. [\[Перекрестная ссылка\]](#) 2.
Стратакис, Э.; Кимакис, Э. Плазмонные органические фотоэлектрические устройства на основе наночастиц. Матер. Сегодня 2013 г., 16, 133–146. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
3. Лангер Дж.; Новиков С.М.; Лиз-Марзан, Л.М. Зондирование с использованием плазмонных наноструктур и наночастиц. Нанотехнологии 2015, 26, 322001. [\[CrossRef\]](#)
4. Амэндола, В.; Пилот Р.; Фраскони, М.; Мараго, ОМ; Яти, М.А. Поверхностный плазмонный резонанс в наночастицах золота: обзор. Дж. Физ. Конденсируется. Материя 2017, 29, 203002. [\[CrossRef\]](#)
5. Рысenga, М.; Кобли, СМ; Цзэн, Дж.; Ли, В.; Моран, Швейцария; Чжан, К.; Цинь, Д.; Ся, Ю. Управление синтезом и сборкой наноструктур серебра для плазмонных применений. хим. Ред. 2011, 111, 3669–3712. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
6. Цао, В.; Эльсаед-Али, Х.Э. Стабильность наночастиц серебра, полученных методом электронно-лучевой литографии. Матер. Летт. 2009, 63, 2263–2266. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
7. Скудери, М.; Эспозито, М.; Тодиско, Ф.; Симеоне, Д.; Тарантини, И.; Де Марко, Л.; Де Джорджи, М.; Никотра, Г.; Карбоне, Л.; Санвитто, Д.; и другие. Наномасштабное исследование процесса потускнения наночастиц серебра, полученных с помощью электронно-лучевой литографии, для плазмонных применений. Дж. Физ. хим. С 2016, 120, 24314–24323. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
8. Чан, Г.Х.; Чжао, Дж.; Хикс, Э.М.; Шац, ГК; Ван Дуйн, Р.П. Плазмонические свойства наночастиц меди, изготовленных Наносферная литография. Нано Летт. 2007, 7, 1947–1952. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
9. Стебунов Ю.В.; Якубовский, Д.И.; Федянин, Д.Ю.; Арсенин А.В.; Волков В.С. Повышенная чувствительность плазмонных биосенсоров на основе меди. Ленгмюр 2018, 34, 4681–4687. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
10. Гаттинони, К.; Михаэлидис, А. Атомистические детали поверхности оксидов и поверхностного окисления: пример меди и ее оксидов. Серфинг. наук. Республика 2015, 70, 424–447. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
11. Ким, Дж. Х.; Эрман, С.Х.; Гермер Т.А. Влияние оксидного покрытия частиц на рассеяние света субмикронными металлическими частицами на Кремниевые пластины. Прил. Физ. Летт. 2004, 84, 1278–1280. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
12. Бойд, Р.Д.; Пильч, И.; Гарбрехт, М.; Хальварссон, М.; Хельмерссон, У. Слой двойной оксидной оболочки, сформированный на металлической наночастице, как показано с помощью трансмиссионной электронной микроскопии с коррекцией аберраций (сканирующей). Матер. Рез. Экспресс 2014, 1, 025016. [\[CrossRef\]](#)
13. Платцман И.; Бренер, Р.; Хайк, Х.; Танненбаум, Р. Окисление тонких пленок поликристаллической меди в условиях окружающей среды. Дж. Физ. хим. С 2008, 112, 1101–1108. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
14. Леон, JД; Фряуф, Д.М.; Кормиа, Род-Айленд; Чжан, МХМ; Сэмюэлс, К.; Уильямс, РС; Кобаяши Н. П. Рефлектометрия-эллипсометрия позволяет выявить толщину, скорость роста и фазовый состав при окислении меди. Приложение ACS. Матер. Интерфейсы 2016, 8, 22337–22344. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
15. Де Хир В.А. Физика простых металлических кластеров: экспериментальные аспекты и простые модели. Преподобный Мод. Физ. 1993, 65, 611–676. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
16. Биннс К. Нанокластеры, осажденные на поверхности. Серфинг. наук. Республика 2001, 44, 1–49. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
17. Попок В.Н.; Килиан О. Газофазный синтез функциональных наноматериалов. Прил. Нано 2020, 1, 25–58. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
18. Новиков С.М.; Попок В.Н.; Евлюхин А.Б.; Ханиф, М.; Морген, П.; Фьютовски Дж.; Берманн, Дж.; Рубан, Х.-Г.; Божевольный, С.И. Высокостабильные монокристаллические кластеры серебра для плазмонных применений. Ленгмюр 2017, 33, 6062–6070. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
19. Ларсен М. Стабильность локализованного поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц. Магистерская диссертация, Ольборгский университет, Ольборг, Дания, 2019 г.
20. Попок В.Н.; Новиков С.М.; Лебединский Ю.Ю.; Маркеев А.М.; Андреев А.А.; Транкин, И.Н.; Арсенин А.В.; Волков В.С. Газоагрегированные наночастицы меди с долговременной стабильностью плазмонного резонанса. Плазманика 2021, 16, 333–340. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
21. Ким И.; Ким, Ю.; Ву, К.; Рю, ЭХ; Йон, Кентукки; Цао, Г.; Мун, Дж. Синтез устойчивых к окислению медных наночастиц ядро-оболочка. РСК Адв. 2013, 3, 15169–15177. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
22. Бок, С.; Лим, Г.Х.; Лим, Б. Обработка УФ/озоном для улучшения адгезии интерфейса медь/эпоксидная смола. Дж. Индийский инж. хим. 2017, 46, 199–202. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
23. Соловей В.Р.; Якубовский, Д.И.; Ермолаев Г.А.; Лебединский Ю.Ю.; Маркеев А.М.; Воронов А.А.; Замбони, Ф.; Попок В.Н.; Арсенин А.В.; Волков В.С.; и другие. УФ/озоновая обработка и медная плазманика на открытом воздухе. Дж. Физ. Конф. Сер. 2021, 2015, 012148. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
24. Попок В.Н.; Гуревич Л. Зарядовые состояния наночастиц серебра выбранного размера, полученных магнетронным распылением. Дж. Нанопарт. Рез. 2019, 21, 171. [\[CrossRef\]](#)
25. Хартманн, Х.; Попок В.Н.; Барк, И.; Фон Эйхнаузен, В.; Мейвес-Броер, К.-Х. Конструкция и возможности экспериментальной установки на основе магнетронного распыления для формирования и осаждения металлических кластеров выбранного размера на сверхчистые поверхности. Преподобный учёный. Инструмент. 2012, 83, 073304. [\[CrossRef\]](#)
26. Поулстон, С.; Парлетт, премьер-министр; Стоун, П.; Боукер, М. Поверхностное окисление и восстановление CuO и Cu₂O, изученное с помощью XPS и XAES. Серфинг. Интерфейс Анал. 1996, 24, 811–820. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
27. Бизингер, МС; Лау, LWM; Герсон, Арканзас; Смарт, RSC. Определение химического состояния поверхности в XPS-анализе переходных металлов, оксидов и гидроксидов первого ряда: Sc, Ti, V, Cu и Zn. Прил. Серфинг. наук. 2010, 257, 887–898. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
28. Сусман, доктор медицины; Фельдман, Ю.; Бендилов Т.А.; Васкевич А.; Рубинштейн, И. Исследование твердофазного окисления и образования пустот Киркендалла в медных наночастицах с помощью плазмонной спектроскопии в реальном времени. Наномасштаб 2017, 9, 12573–12589. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
29. Карри, А.; Нуш, Г.; Чилкотти, А.; Вакс, А. Влияние подложки на зависимость показателя преломления плазмонного резонанса для отдельных наночастиц серебра, наблюдаемую с помощью темнопольной микроспектроскопии. Опция Экспресс 2005, 13, 2668. [\[CrossRef\]](#)

-
30. Хейнс, В.М.; Лиде, ДР; Бруно, Т.Дж. (ред.) Справочник CRC по химии и физике; CRC Press: Бока-Ратон, Флорида, США, 2013.
31. Майер С.А. Локализованные поверхностные плазмоны. В плазмонике: основы и приложения; Спрингер: Нью-Йорк, штат Нью-Йорк, США, 2007 г.; стр. 53–64. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
32. Малинский, доктор медицинских наук; Келли, КЛ; Шац, ГК; Ван Дуйн, Зависимость длины цепи RP и способности восприятия локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра, химически модифицированных самоорганизующимися монослоями алкантиола. Варенье. хим. Соц. 2001, 123, 1471–1482. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
33. Кабрера, Н.; Мотт Н. Ф. Теория окисления металлов. Реп. прог. Физ. 1949, 12, 163–184. [\[Перекрестная ссылка\]](#)