

K18

**Adam TRACZ, Dorota WOSTEK-WOJCIECHOWSKA,
Iwona KUCIŃSKA i Jeremiasz K. JESZKA**

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk,
90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112.*

Wytwarzanie i właściwości monowarstw nanocząstek Au w warstwie powierzchniowej polimeru

Streszczenie

Przedstawiono oryginalną metodę wytwarzania kompozytów polimerowych zawierających nanocząstki metalu bez użycia stabilizatorów. Opracowana metoda jest dwuetapowa. W pierwszym etapie wytwarzane są nanocząstki metalu na odpowiednim podłożu, przez napylenie warstwy w próżni. Następnie, w wyniku wygrzewania w odpowiednich warunkach, warstwa metalu (w tym przypadku złota) ulega reorganizacji z wytworzeniem monowarstw nanocząstek, których rozmiary (10 – 30 nm) mogą być kontrolowane przez dobór czasu i temperatury wygrzewania oraz grubości warstwy początkowej. Drugim etapem jest przeniesienie nanocząstek do powierzchniowej warstwy polimeru przez dociśnięcie do podłoża, na którym znajdują się nanocząstki, próbki polimeru w podwyższonej temperaturze lub wylanie na nie filmu z roztworu. Po oderwaniu polimeru od podłoża nanocząstki pozostają uwięzione w matrycy polimerowej, jednak ich powierzchnia jest częściowo odsłonięta. Dzięki zagłębieniu w matrycy warstwa nanocząstek jest silnie związana z podłożem, stabilna i stosunkowo odporna na uszkodzenie. Jednocześnie powierzchnia złota jest „czysta” i dostępna dla reakcji wiązania grup aktywnych np. biologicznie, poprzez grupy tiolowe.

Wstęp

Materiały, w których czynnikiem aktywnym są nanocząstki metali, budzą od dłuższego czasu znaczne zainteresowanie. Obecność nanocząstek pozwala uzyskać nowe interesujące własności optyczne, elektryczne i niekiedy biokompatybilność. Własności optyczne zależą silnie od wielkości i kształtu nanocząstek oraz ich rozmieszczenia w dielektrycznej matrycy. Wprowadzanie nanocząstek do matrycy można uzyskać na kilka sposobów. Najprostszą metodą jest wytworzenie nanocząstek metalu lub półprzewodnika w osobnym procesie, a następnie ich zmieszanie z polimerem np. mechaniczne lub przez sporządzenie roztworu zawierającego oba składniki i odparowanie rozpuszczalnika [1–3].

Inna metoda polega na wytworzeniu nanocząstek w matrycy polimerowej przez rozkład odpowiedniego prekursora. Proces może być prowadzony w podwyższonej temperaturze (rozkład termiczny) [4-5] lub nawet poniżej temperatury zeszklenia matrycy w temperaturze pokojowej (rozkład chemiczny) [6].

Układy oparte na nanocząstkach są badane również pod kątem zastosowań w analityce medycznej. Atrakcyjnym materiałem jest tu złoto, ze względu na swą odporność chemiczną oraz charakterystyczne maksimum absorpcji nanocząstek Au w zakresie widzialnym, związane ze wzbudzeniem plazmonów powierzchniowych [7-9]. Położenie tego pasma zależy od rozmiarów i kształtu nanocząstek oraz stałej dielektrycznej otoczenia, a więc przesuwa się pod wpływem zaadsorbowanych substancji. Efekt ten może być wykorzystany do wytworzenia sensorów [10-13].

Istotne jest w takich przypadkach, by nanocząstki były trwale związane z podłożem, a jednocześnie by ich powierzchnia była częściowo dostępna i mogła oddziaływać z otoczeniem. Jest to trudne do uzyskania tradycyjnymi metodami, ponieważ przy otrzymywaniu nanocząstek, aby zapobiec ich agregacji, stosuje się zwykle wiążące się z powierzchnią metalu ligandy (stabilizatory koloidu).

W niniejszym komunikacie przedstawiamy nową metodę wytwarzania kompozytów polimerowych zawierających nanocząstki metalu zanurzone częściowo w matrycy polimerowej, bez użycia stabilizatorów.

Metodyka

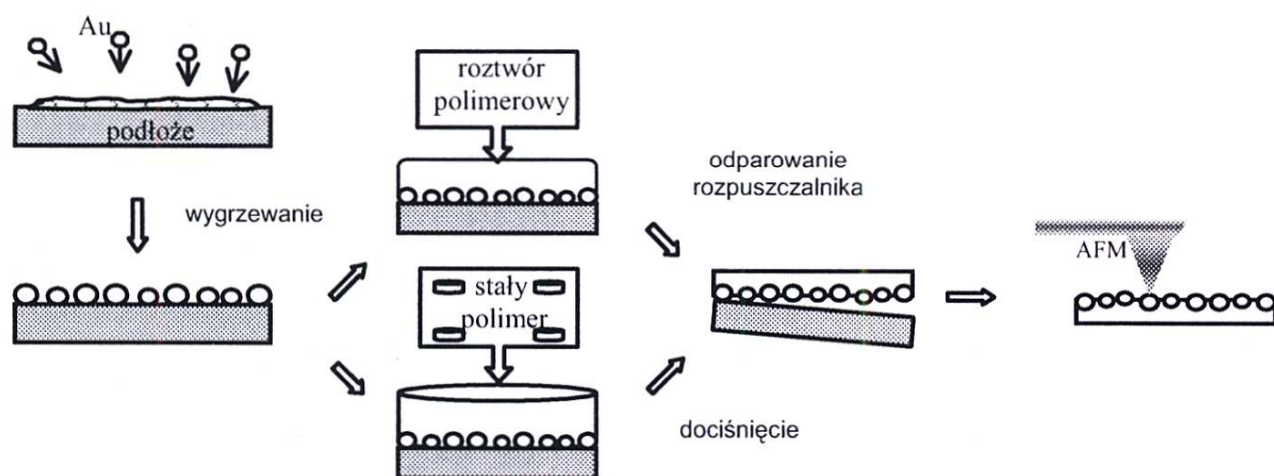
Opracowana metoda jest dwuetapowa. W pierwszym etapie wytwarzane są nanocząstki metalu na odpowiednim podłożu, przez napylenie warstwy w próżni. Następnie, w wyniku wygrzewania w odpowiednich warunkach (200 – 600 °C), warstwa metalu (w naszym przypadku złota) ulega reorganizacji z wytworzeniem oddzielonych od siebie nanocząstek. Ich rozmiary mogą być kontrolowane przez dobór czasu i temperatury wygrzewania oraz grubości warstwy początkowej (10 – 30 nm).

Drugim etapem jest przeniesienie nanocząstek do warstwy powierzchniowej polimeru przez dociśnięcie do podłoża, na którym znajdują się nanocząstki, próbki polimeru w podwyższonej temperaturze lub wylanie na nie filmu z roztworu. Po zdjęciu warstwy polimeru nanocząstki zostają oderwane od podłoża i pozostają uwięzione w matrycy polimerowej, jednak ich powierzchnia pozostaje częściowo odsłonięta (rys. 1).

Naparowania warstw złota prowadzono w próżni ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) w napylarce BOC Edwards AUTO 306. Szybkość depozycji wynosiła 0.01 – 0.03 nm/s. Średnią grubość warstwy mierzono w trakcie napyłania przy pomocy sondy piezoelektrycznej. Jako podłoża stosowano wysokozorientowany grafit pirolityczny (HOPG) firmy Union Carbide, mikę potasową (SPI Supplies Division of

Structure Probe), płytki kwarcowe (Assistant) oraz płytki krzemowe typu p. Wyrzewanie warstw prowadzono w specjalnie skonstruowanym piecu. Morfologię warstw badano metodami mikroskopii sił atomowych (AFM) używając mikroskopu Nanoscope IIIa, firmy Digital Instruments oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą mikroskopu JEOL JSM 6700F. Badania UV-Vis przeprowadzono używając spektrofotometru Hewlett Packard 8453.

Jako matrycy polimerowej użyto poli(metakrylan metylu) (PMMA) (BDH Chemicals Ltd.).

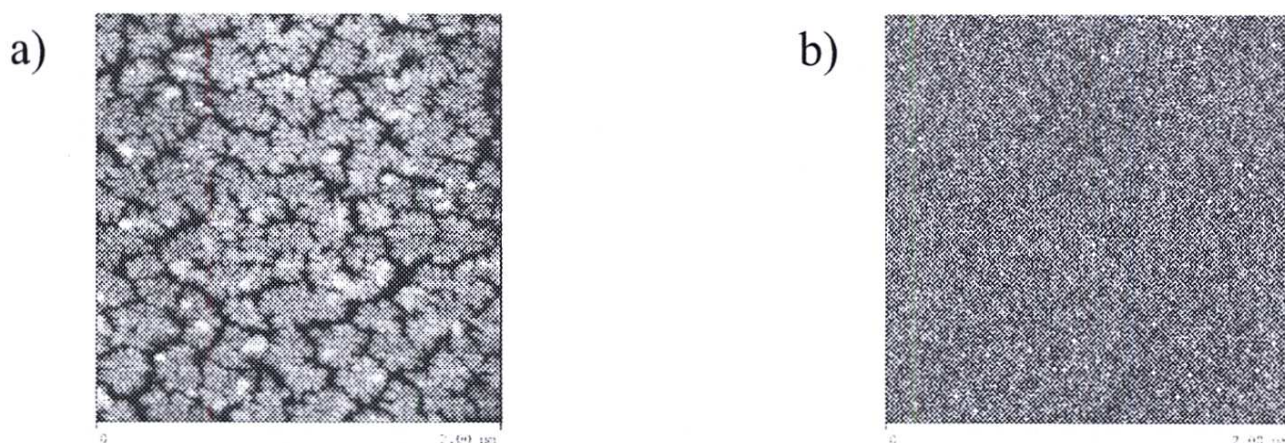


Rys. 1. Schemat metody wytwarzania kompozytów

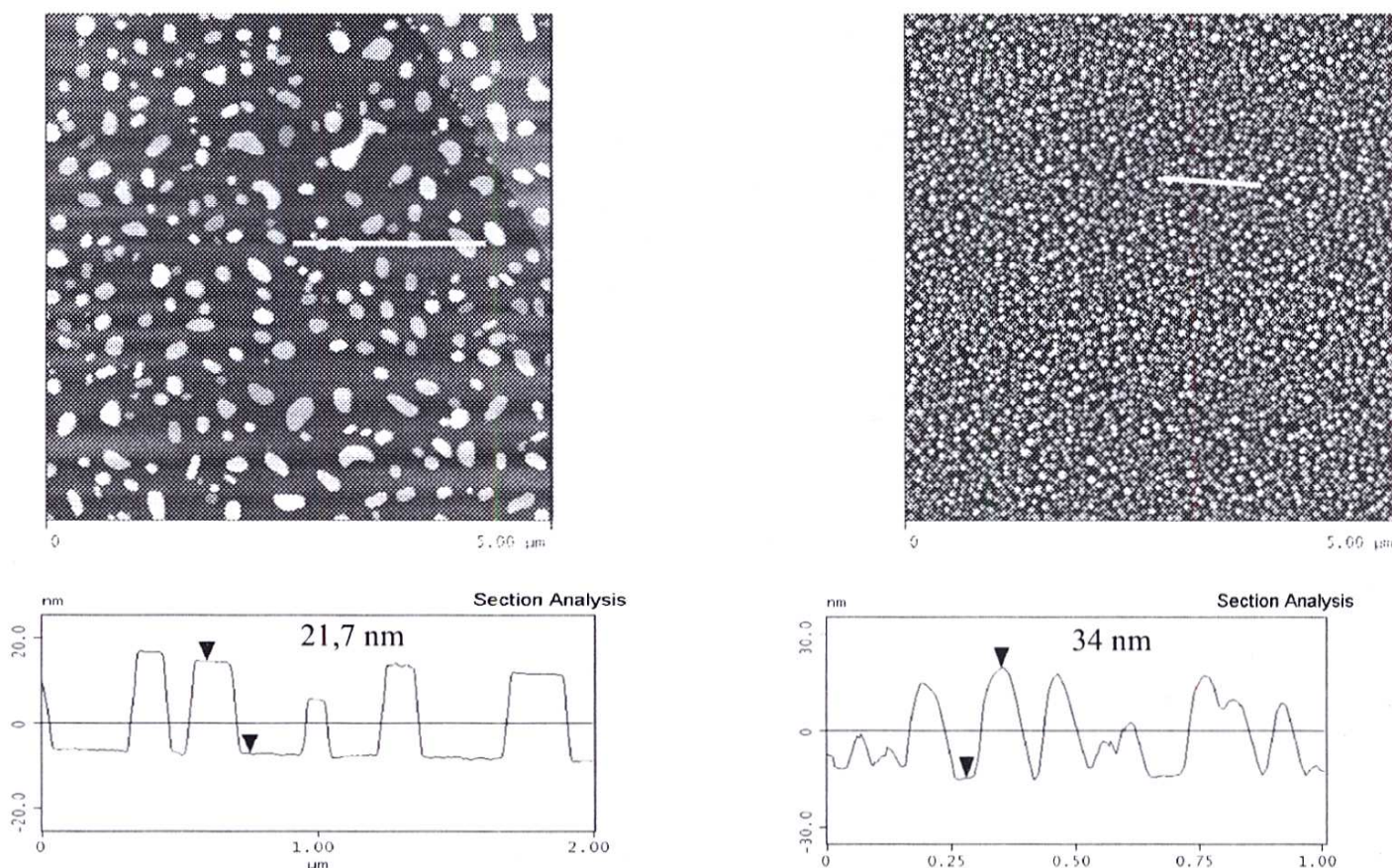
Wyniki

Morfologia napyłonej cienkiej warstwy złota zależy od jej grubości i od materiału podłoża. Na rys. 2 przedstawiono obrazy AFM warstw o podobnej średniej grubości na graficie (a) i mice (b). Widać istotny wpływ podłoża na morfologię filmu. Efekt ten wynika z różnej ruchliwości zaadsorbowanych atomów i klasterów złota na różnych podłożach.

Na rys. 3. przedstawiono nanocząstki złota powstałe w wyniku wygrzewania warstwy metalu na graficie i na mice.



Rys. 2. Obraz AFM 6 nm warstwy złota na graficie (a) i mice (b)



Rys. 3. Nanocząstki otrzymane przez wygrzanie 6 nm warstwy Au na graficie (15 min. w 400°C) (a) i 10 nm warstwy Au na micy (15 min. w 500°C) (b). Obrazy AFM i profile wysokości wzdłuż linii widocznych na obrazach

Wymiary poprzeczne nanocząstek złota przedstawione na obrazach z AFM są znacznie zawyżone z powodu dużej, w stosunku do rozmiarów nanocząstek, krzywizny sondy AFM (ok. 10 nm). Wymiary te wyznaczone z innych pomiarów (SEM) mają podobną wartość jak wysokość nanocząstek.

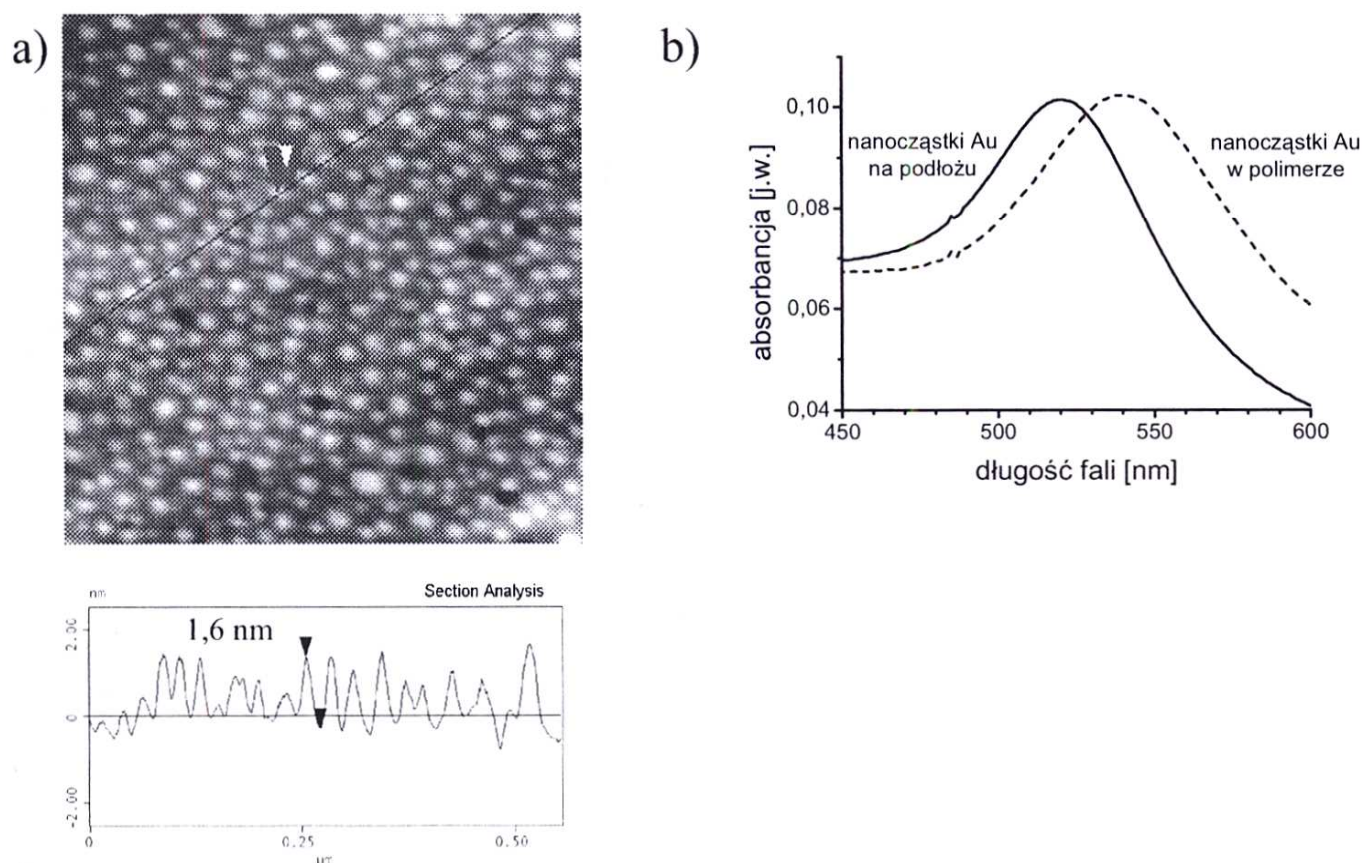
Rys. 4a przedstawia zdjęcie AFM powierzchni filmu PMMA z zagłębionymi w nim nanocząstkami. O tym, że nanocząstki są częściowo zagłębione świadczy ich znacznie mniejsza, w porównaniu z cząstkami na podłożu, wysokość, a także nieco mniejsze wymiary poprzeczne oraz większa odległość pomiędzy cząstkami, widoczne na zdjęciach SEM.

Uzyskane monowarstwy nanocząstek w matrycy polimerowej wykazują charakterystyczne maksimum absorpcji w zakresie widzialnym związane ze wzbudzeniem plazmonów powierzchniowych (rys. 4b). Położenie tego pasma silnie zależy od stałej dielektrycznej otoczenia (w tym wypadku przede wszystkim polimeru). Zaobserwowano przesuwanie się maksimum absorpcji pod wpływem zaadsorbowanych substancji np. tioli, co świadczy o dostępności powierzchni nanocząstek dla reakcji wiązania grup biologicznie aktywnych.

Podsumowanie

Przedstawiono prostą i uniwersalną metodę otrzymywania nanokompozytów złoto/polimer, w których monowarstwa nanocząstek złota jest częściowo zagłę-

biona i zakotwiczona w polimerze. Wielkość, a niekiedy i kształt nanocząstek może być kontrolowany warunkami procesów naporowywania warstwy metalu i wygrzewania. Otrzymane nanocząstki złota są „czyste” tzn. z ich powierzchnią nie są związane stabilizatory, dzięki czemu trole, a za ich pośrednictwem inne potrzebne grupy funkcyjne, mogą być przyłączane do powierzchni nanocząstek. Proces ten może być monitorowany dzięki przesuwaniu się maksimum absorpcji plazmonów. Efekt ten stwarza możliwość użycia tego typu materiałów w sensorach, oferując lepszą stabilność nanocząstek w porównaniu z warstwami naporowywanymi lub naniesionymi z roztworu.



Rys. 4. Kompozyt PMMA/złoto otrzymany metoda wylania filmu polimerowego na podłoże zawierające nanocząstki. a) obraz AFM i profil wysokości wzdłuż linii widocznej na obrazie, b) widmo UV-Vis

Podziękowania

Autorzy dziękują mgr. Pawłowi Miśkiewiczowi z Katedry Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej za napylenie warstw złota oraz Vincentowi Colliere z Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS w Tuluzie za wykonanie obrazów SEM.

Literatura

1. Caseri W., *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705, (2000).
2. Rajalakshmi M., Arora A.K. *Solid State Commun.*, **110**, 75, (1999).
3. Liu F.-K., Hsieh S.-Y., Ko F.-H., Chu T.-C., *Coll. Surf. A*, **231**, 31, (2003).
4. Pomogailo A.D., *Russ. Chem. Rev.*, **66**, 679, (1997).

5. Kryszewski M., Bąk G.W., *Acta Physica Polonica A*, **92**, 1163, (1997).
6. Wostek-Wojciechowska D., Jeszka J.K., Amiens C., Chaudret B., Lecante P., *J. Coll. Interface Sci.*, wysłane do edytora.
7. Daniel, M. C.; Astruc, D., *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
8. Warmack J., Humphrey S.L., *Phys. Rev. B*, **34**, 2246, (1986).
9. Okamoto T.; Yamaguchi I., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10321, (2003).
10. Kelly K.L., Coronado L., Zhao L.L., Schatz G.C., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668, (2003).
11. Meriaudeau F., Downey T., Wig A., Passian A., Bunick M., Ferrell T.L., *Sensors and Actuators B*, **54**, 106, (1999).
12. Meriaudeau F., Wig A., Passian A., Downey T., Buncick M., Ferrell T.L., *Sensors and Actuators B*, **69**, 51, (2000).
13. Okamoto T., Yamaguchi I., Kobayashi T., *Opt. Lett.*, **25**, 372, (2000).