

**ҒТАМР 29.05.81**

**Д.Джумамухамбетов, Н.Г.Садыкова**

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті  
Атырау қ., Қазақстан Республикасы

Dzhumamuhambetov@inbox.ru, nurgul.sadykova.95@bk.ru

### **МЕТАЛЛ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

#### **Аңдатпа**

Мақалада металл нанобөлшектерінің оптикалық қасиеттері қарастырылған. Мақалада наножүйедегі металдардың оптикалық қасиеттері және нанонысандардың өлшемі азайған кезде өлшемдік эффектілер пайда болатыны зерттелген. Наноқұрылымдар өлшемін зерттеген кезде кванттық өлшемдік эффект қарастырылған. Өлшемдері әртүрлі нанонысандар үшін қасиеттеріне қарай кванттық эффектілердің әсерін плазмотрондық резонанс бойынша зерттелген. Газофазалық синтез әдісін қолданып сұйықталған коллоидты ерітінділердің жұтылу спектрлері анықталды.

**Негізгі сөздер:** нанобөлшек, сұйықталған коллоидты ерітінділер, жұтылу, плазмон, плазмотронный резонанс, оптика.

Әдетте [1,2], металл нанобөлшектердің бояулануы мөлдір диэлектрлік матрицадағы бөлшектердің сұйылтылған ерітінділерде көрінеді. Классикалық оптикаға сәйкес коллоидты ерітіндінің жұтылу спектрі дисперстік фазадағы бөлшектердің өлшеміне тәуелді емес, егер олардың өлшемі  $D$  құлайтын жарықтың толқын ұзындығынан  $\lambda$  әлдеқайда аз:  $D \ll \lambda$ . Нанобөлшектер үшін  $10 < D < 100$  нм, ал көрінетін жарық үшін  $400 < \lambda < 700$  нм құрайды. Сондықтан, ерітінділерде металл нанобөлшектерінің жұтылуы классикалық оптика аясында әрдайым сипатталмайды. Жұтылу спектрлері резонансты жұтылу плазмон жолақтарын қамтиды. Металдағы еркін электрондардың ұжымдық тербелістеріне жауап беретін квази бөлшекті плазмон деп атайды. Қарапайым жақындықта беттік плазмонның қозғалтқыштығы металдың диэлектрлік өткізгіштігімен және қоршаған ортамен анықталады, ал бөлшектер өлшемі электронды тығыздықтың меншікті тербеліс жиілігін анықтайды. Құлайтын сәуле жиілігі меншікті жиілікпен сәйкес болған кезде резонансты жұтылудың туындауына әкелуі мүмкін (сурет 1).

t

t+T/2



беттік зарядтар

Сурет 1.

Мұндай жағдайда плазмондық резонанс пайда болады. Диэлектриклік матрицадағы металдардың сұйылтылған коллоидты ерітінділерінің оптикалық қасиеттерін бейнелеу тұтас орта жақындығында жүргізіледі. Металл нанобөлшектері үшін тиімді диэлектрлік тұрақтысы болжамға сәйкес есептелуі мүмкін, бөлшектер өлшемі бөлшектер арасындағы орта қашықтықтан әлдеқайда аз және кластерлердің дипольдік моменттері арасындағы электромагниттік әсерлесуді елемеуге болады. Егер металл көлемінің коллоидты ерітіндікөлеміне қатынасы шамамен  $10^2$  аспаса, онда ескермеу орынды. Сонда жүйенің жұтылуы жекелеген кластердің жұтылу қосындысы ретінде есептелуі мүмкін. Анықтама бойынша, коллоидты ерітінділердің жұтылу коэффициенті коллоидты ерітіндінің бірлік көлеміндегі жұтылумен анықталады, яғни жұтылу коэффициенті толтыру факторына пропорционал, ал жүйенің жұтылу жиіліктік тәуелділігі кластердің "орташаланған" бірлік жұтылумен көрсетілуі мүмкін. Егер барлық кластерлердің пішіні бірдей болса, онда сұйықталған коллоидты ерітіндінің классикалық жұтылу коэффициентін мына формула бойынша есептейді:

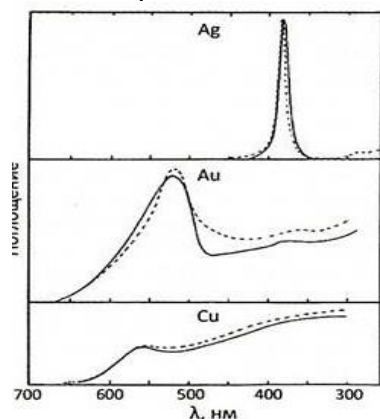
$$\alpha(\omega) = 9f\epsilon_h^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{c} \left( -Im \left\{ \frac{1}{2\epsilon_h + \epsilon} \right\} \right),$$

мұнда  $\epsilon_h$  – матрицаның диэлектрлік өтімділігі,  $\epsilon$  – көлемдік металдың диэлектрлік өтімділігі;  $I_m$  – жақшаның ішіндегі жалған бөлігі;  $f$  – толтыру факторы.

Беттік плазмонның тербеліс жиілігі бөлшектер мен матрицаның диэлектрлік өткізгіштігінің мәндерімен анықталады. Металл қосылулар жағдайында диэлектрлік өткізгіштіктің нақты бөлігі теріс, бұл нанобөлшектердің бояуын негіздейтін резонанстық сіңірудің пайда болуына әкелуі мүмкін:  $2\epsilon_h + \epsilon_1(\omega) = 0$ .

Алайда, нақты кластерлік жүйелердің геометриялық пішінінің біртектіліксіздігі (және қырлаудың болуы) жұтылу спектрлерінің теориялық сипаттамасының дұрыстығына айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Осыған байланысты сфералық аппроксимацияның дұрыстығын қарастыру қажет. Көп жағдайда газдық агрегация түріндегі әдіспен алынған металл нанокластерлерін электронды-микроскопиялық зерттеулер жүргізу қажет.

Қатты Аг-дағы Си, Аг және Аи (  $D \sim 10$  нм ) ірі кластерлерінің сұйылтылған коллоидтық ерітінділердің (  $f < 10^{-2}$  ) эксперименталды спектрлері және осы наножүйелердің біртекті сфералық-симметриялық бөлшектердің спектрлері 2-суретте келтірілген.

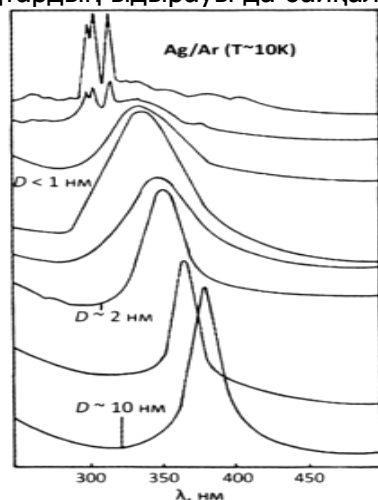


Сурет 2.

Барлық үш металл үшін теориялық және эксперименттік спектрлердің қанағаттанарлық сәйкестігі нанобөлшектердің мөлшерін бағалау үшін мұндай аппроксимацияның жалпы қолданылуын көрсетеді. Мысалы, Аг нанобөлшектеріндегі плазмонның резонанстық жиілігі ( $\hbar\omega=3,25\text{эВ}$ ) бөлшектердің концентрациясы мен өлшемінің бағаларындағы елеулі шашырауына қарамастан, максимумның есептелген жағдайына ( $\hbar\omega=3,25\text{эВ}$ ) сәйкес келеді. Осылайша,  $D - 10$  нм және кіші анизотропиясы бар үлкен кластерлер үшін пішіннің әсері елемеуге болады [3].

Металдың химиялық табиғатының резонанстық жұтылу максимумының қарқындылығы мен жартысына айтарлықтай әсерін атап кеткен жөн. Мәселен, күміс кластерлері үшін бөлме температурасында да құрамында металл бар наножүйелер спектрінде жақсы көрінетін тар резонанстық жолақ байқалады, ал мыс спектрінде тек жуылған шыңы бар. Беттік плазмондарда жұтылу тар жолағы натрий мен калийде де анықталған, алайда жоғары реакциялық қабілеттілікке және сілтілі металдарды балқытудың төмен температурасына байланысты электрондық микроскопия әдісімен кластерлердің мөлшерін нақты анықтау өте қиын. Бұдан басқа, электрондық микроскопия әдісімен кластерлер мөлшерін бағалау дәлдігі контрастпен анықталады, ол өз кезегінде элементтің атомдық нөміріне байланысты болады. Сонымен, құрамында металл бар наножүйелердің оптикалық қасиеттеріне өлшемдік әсердің әсерін эксперименталды зерттеу айтарлықтай қиындайды және қазіргі таңда күміс пен құрамында алтын бар нанокөміртектер ғана жеткілікті толық зерттелген. Нақты наножүйелердің плазмонда жұтылу максимумдарының жартылай ширині нанобөлшектердің біртекті еместігімен анықталады. Жұтылу спектрі бойынша есептелген бөлшектер көлемі – орташаланған.

Өлшемдік эффектін зерттеуде біртекті нанокластерлерді синтездеу мәселесі өте өткір. Негізгі әдіс – бұл газофазалық синтез. Газ фазасында алынған сұйылтылған Ag кластерлерін жұтылу спектрлері кейіннен қатты Ag-ға енгізумен үлкен энергия аймағына ("көк жылжу") беттік плазмондардың жұтылу жолағының айтарлықтай ығысуы және нанобөлшектердің мөлшерін азайтумен резонанстық шыңының кеңеюі болады (сурет.3). Өлшем әсері, сондай-ақ өлшемді одан әрі азайту кезінде сызықтардың ыдырауы да байқалады [4].



Сурет 3.

Беттік плазмонның резонанстық жиілігінің жағдайы тәжірибеден байқалғандай нанобөлшектердің диаметріне кері пропорционал. Плазмондық жұтылу жолағының жағдайы мен ені:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + a\frac{1}{D} = \Gamma_0 + b\frac{1}{D}$$

мұнда  $\hbar\omega_0$  және  $\Gamma_0$  металдың диэлектрлік өтімділігіне және матрицаға тәуелді; **a** және **b** химиялық табиғатына тәуелді.

$1 < D < 10$  нм диапазонында күмістің монодисперсті сфералық нанокластерлерінің коллоидты ерітінділерінің спектрлерін талдаудан плазмондық жұтылудың жағдайы мен жартылай ені шыңы мен бөлшектердің диаметрі **D** арасындағы эмпирикалық байланыс орнатылған:

$$\hbar\omega = 3,21 + 0,59\frac{1}{D} = 0,04 + 0,59\frac{1}{D}$$

мұнда  $[\hbar\omega] = [\Gamma] = \text{эВ}$ ,  $[D] = \text{нм}$ .

Өлшемдік әсердің пайда болуы матрицаның химиялық қасиеттеріне де байланысты. Өзара әрекеттесу бөлшектер-матрица жүйенің қасиеттеріне әсер етеді; өзара әрекеттесу дәрежесін өзгерте отырып, сызықты емес оптикалық қасиеттері бар жаңа материалдар жасауға болады [5].

### Әдебиеттер тізімі:

1. Klimov V.I. Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties. Dekker: New York, 2004, 484.

2. Talapin D.V., Lee J. -S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. Chem. Rev., 2010, 110, 389–458.

3. Роко М.К., Уильяме Р.С., Аливисатос П. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Мир, Москва, 2002, 296.

4. Получение и исследование наноструктур: лабораторный практикум по нанотехнологиям / ред. А. С. Сигов. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, С.146

5. Джумамухамбетов Д., Садыкова Н.Г. Нанотехнологияның физикалық негіздері. АТМУ хабаршысы, №1 (52), 2019 ж., 126-128 б.

### **Аннотация**

В статье рассмотрены оптические свойства наночастиц металлов. В статье изучены оптические свойства металлов в наносистемах и измерительные эффекты при уменьшении размеров наночастиц. При исследовании размеров наноструктур предусмотрен квантовый размерный эффект. Для наночастиц различных размеров в зависимости от свойств изучался эффект квантовых эффектов по плазмотронному резонансу. С использованием метода газофазного синтеза определены спектры поглощения разбавленных коллоидных растворов.

**Ключевые слова:** наночастица, коллоидные растворы, поглощение, плазмон, плазмотронный резонанс, оптика.

### **Abstract**

The article considers optical properties of metal nanoparticles. The article studied the optical properties of metals in nanosystems and measuring effects when reducing the size of nanoparticles. When examining the dimensions of nanostructures, a quantum dimensional effect is provided. For nanoparticles of different sizes, the effect of quantum effects on plasmatron resonance was studied depending on properties. Absorption spectra of colloidal solutions were determined using the gas-phase synthesis method.

**Key words:** nanoparticles, colloidal solutions, absorption, plasmon, plasmatron resonance, optics.