

Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz verschiedener Nickelsulfid Nanostrukturen

R. Himstedt^{1*}, P. Rusch^{1*}, D. Hinrichs^{1*}, T. Kodanek^{1*}, J. Lauth², S. Kinge³, L. A. Siebbeles², D. Dorfs^{1*}

Institute:

¹ Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany

² Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Van der Maasweg 9, NL-2629 Delft, The Netherlands

³ Materials Research & Development, Toyota Motor Europe, Hoge Wei 33, B-1930 Zaventem, Belgium

* Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Schneiderberg 39, 30167 Hannover, Germany

Einleitung

Aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften sind plasmonische Nanopartikel seit geraumer Zeit Gegenstand intensiver Forschung und gelten zudem als vielversprechende Materialien für den Einsatz in den Bereichen der Biosensorik, des Imaging, der optischen Antennen und Wellenleiter oder für die oberflächenverstärkte RAMAN-Spektroskopie.^[1-5]

Die Bandbreite der verfügbaren Materialien reicht dabei von klassischen Edelmetallpartikeln (z. B. aus Gold oder Silber), welche eine Resonanzfrequenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen, bis zu entartet dotierten Halbleiterpartikeln aus Kupferselenid oder ITO (mit Zinn dotiertes Indiumoxid), die aufgrund ihrer im Vergleich kleineren Anzahl an freien Ladungsträgern Licht aus dem nahinfraroten Bereich absorbieren.^[6,7]

Nach wie vor werden in regelmäßigen Abständen Materialien entdeckt, welche als Nanopartikel aufgrund des Vorhandenseins einer ausreichenden Anzahl an freien Ladungsträgern eine lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz aufweisen. Ein Beispiel hierfür sind Nanopartikel verschiedener metallischer Nickelsulfid-Phasen (hier vorrangig Polydymit und Heazlewoodit), welche wie die intensiv erforschten Edelmetallpartikel eine Resonanzfrequenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen und somit potentiell als deutlich kostengünstigere Alternative zu letzteren fungieren könnten.^[8]

Im Rahmen dieses Projekts werden neben der Entwicklung und Verbesserung der Synthese dieser Nanopartikel ihre plasmonischen Eigenschaften erstmalig untersucht.

Ergebnisse

Es konnten erfolgreich sphärische Ni₃S₂ (Heazlewoodit) Nanopartikel mit einem bisher unerreichten Grad an Monodispersität hergestellt werden. Eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme der Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $5,1 \pm 0,4$ nm ist in Abbildung 1A dargestellt. Sie weisen eine ausgeprägte Extinktionsbande bei etwa 453 nm auf (siehe Abbildung 1E), welche ihrer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz zugeordnet werden kann.

Es wurden zudem Kern-Schale Nanopartikel (siehe Abbildung 1B+C) durch Ni₃S₂ Schalenwachstum auf Gold-Keimen (siehe Abbildung 1D) synthetisiert. Die Extinktionsbande der Partikel verschiebt sich mit zunehmender Schalendicke zu kürzeren Wellenlängen (siehe Abbildung 1E), da die Resonanzfrequenz des Schalenmaterials Ni₃S₂ größer ist, als die der Gold-Kerne.

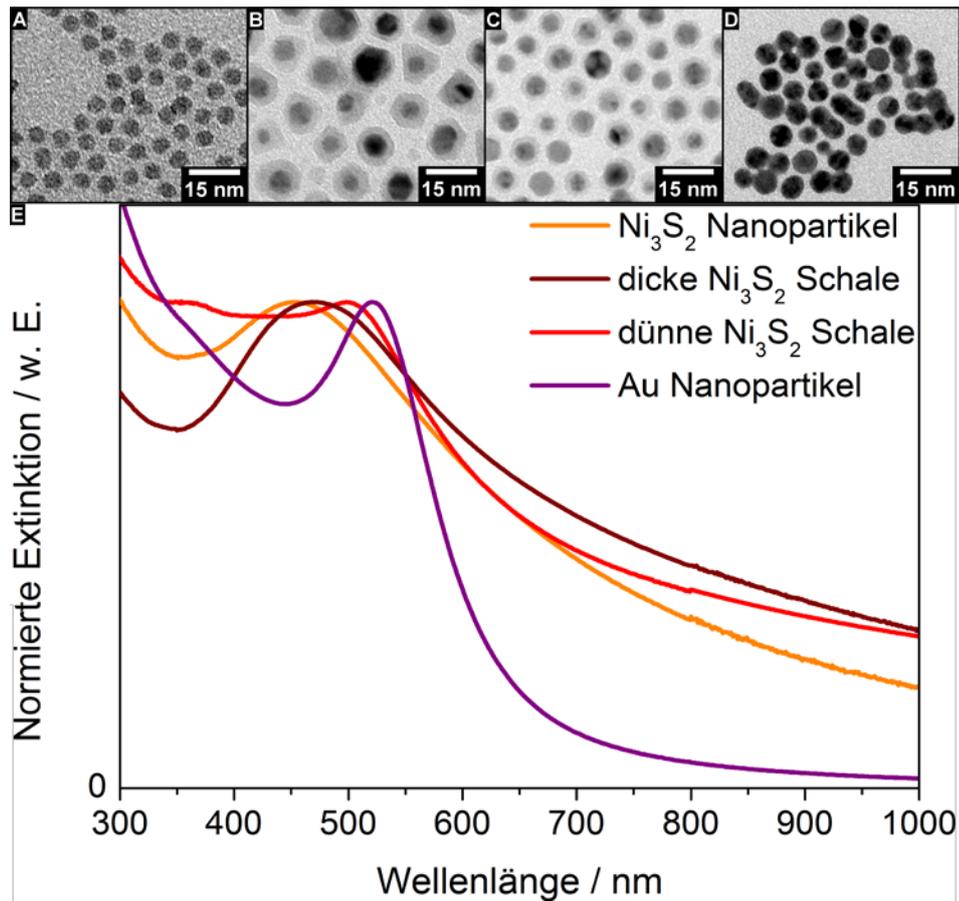


Abbildung 1: (A-D) TEM-Aufnahmen von Ni_3S_2 Nanopartikeln (A), Au- Ni_3S_2 Kern-Schale Partikeln mit einer dicken (B) beziehungsweise dünnen (C) Schale und puren Gold Keimen (D). (E) Normierte UV/vis/NIR-Extinktionsspektren der gezeigten Nanopartikel. Es ist zu erkennen, dass sich die Resonanzfrequenz der Kern-Schale Partikel mit steigender Schalendicke von der Lage der puren Gold-Keime zu dem Maximum der Ni_3S_2 -Bande hin hypsochrom verschiebt.

Zusätzlich zu den plasmonischen Ni_3S_2 Nanostrukturen wurden literaturbekannte Ni_3S_4 (Polydymit) Nanostäbchen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen (AV) hergestellt.^[9] TEM-Aufnahmen dieser Partikel sind in Abbildung 2A-C dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass auch diese Nanopartikel eine ausgeprägte Resonanz im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen (siehe Abbildung 2D).

Vergrößert sich das Aspektverhältnis der Stäbchen, so ist zudem eine steigende, breite Absorption im nahinfraroten Bereich zu erkennen, welche durch die unterschiedliche Resonanzfrequenz der Ladungsträgerdichte entlang der transversalen und der longitudinalen Achse der Nanopartikel erklärt werden kann. Da die zusätzliche lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz entlang der longitudinalen Achse jedoch stark gedämpft ist, ist im Absorptionsspektrum keine ausgeprägte Bande zu sehen.

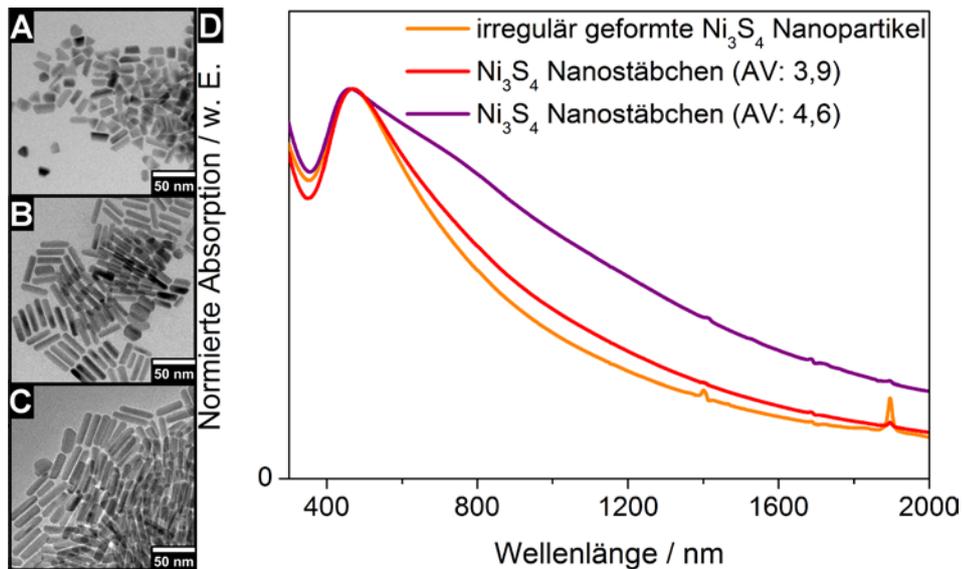


Abbildung 2: (A-C) TEM-Aufnahmen von irregulär geformten Ni_3S_4 Nanopartikeln (A) sowie Ni_3S_4 Nanostäbchen mit einem AV von 3,9 (B) beziehungsweise 4,6 (C). (D) Normierte UV/vis/NIR-Absorptionsspektren der entsprechenden Partikel. Mit wachsendem Aspektverhältnis nimmt die Absorption der Nanostäbchen im nahinfraroten Bereich deutlich zu.

Zusammenfassung

Es konnten erfolgreich plasmonische Nanostrukturen aus zwei unterschiedlichen Nickelsulfid-Phasen hergestellt werden, welche lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Damit konnte das Forschungsgebiet der Materialien mit Resonanzfrequenzen in diesem Bereich, welches bisher vornehmlich von Edelmetallpartikeln dominiert wurde, durch deutlich kostengünstigere Materialien erweitert werden.

Die hier präsentierten Forschungsergebnisse und zusätzliche Messdaten sind verfügbar in Form von Quelle [8].

References

- [1] Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 442–453.
- [2] Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I.; El-Sayed, M. A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1568.
- [3] Mühlischlegel, P.; Eisler, H. J.; Martin, O. J. F.; Hecht, B.; Pohl, D. W. Resonant Optical Antennas *Science* **2005**, *308*, 1607–1609.
- [4] Krenn, J. R. Nanoparticle waveguides: Watching energy transfer *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 210–211.
- [5] Tian, Z. Q.; Ren, B.; Li, J. F.; Yang, Z. L. Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy *Chem. Commun.* **2007**, *34*, 3514–3534.
- [6] Dorfs, D.; Härtling, T.; Miszta, K.; Bigall, N. C.; Kim, M. R.; Genovese, A.; Falqui, A.; Povia, M.; Manna, L. Reverse Tunability of the Near-Infrared Valence Band Plasmon Resonance in Cu_{2-x}Se Nanocrystals *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11175–11180.
- [7] Kanehara, M.; Koike, H.; Yoshinaga, T.; Teranishi, T. Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the Near-IR Region *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17736–17737.
- [8] Himstedt, R.; Rusch, P.; Hinrichs, D.; Kodanek, T.; Lauth, J.; Kinge, S.; Siebbeles, L. A.; Dorfs, D. Localized Surface Plasmon Resonances of Various Nickel Sulfide Nanostructures and Au- Ni_3S_2 Core-Shell Nanoparticles *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7371–7377.
- [9] Liu, Q.; Diaz, A.; Prosvirin, Z.; Luo, Z.; Batteas, D. Shape-controlled Synthesis of Nanopyramids and Nanoprisms of Nickel Sulfide (Ni_3S_4) *Nanoscale* **2014**, *6*, 8935–8942.