

УДК 539.216.2

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiO_2 -КСЕРОГЕЛЕЙ И ТОНКИХ ПЛЕНОК, ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**А. А. АЛЕКСЕЕНКО, М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ,
О. Д. АСЕНЧИК, Е. Г. СТАРОДУБЦЕВ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Ключевые слова: ксерогель, золь-гель пленка, вещества-допанты, термообработка, водород, наночастицы, плазмонный резонанс, флуоресцеин.

Введение

В настоящее время наноматериалы являются продуктом современной нанотехнологии, которая позволяет получать новые вещества с уникальным сочетанием свойств, что, в свою очередь, открывает достаточно широкие перспективы их последующего прикладного применения. В качестве одного из технологических приемов структурирования веществ на наноуровне была выбрана обработка объемных материалов в контролируемой газовой среде, что позволяло модифицировать как поверхность, так и весь обрабатываемый объект (пленку, порошок, монолитный образец), реализовывая в обрабатываемых веществах процедуру «выращивания» наночастиц. Получаемые отдельно локализованные наночастицы (и содержащие их коллоидные растворы) в настоящее время достаточно широко применяются в медицинских исследованиях в качестве биологически активных сенсоров или просто биологически активных веществ избирательного действия [1]. Применение таких материалов обусловлено особенностями проявления наночастицами физических, химических, нелинейно-оптических и биологических свойств: в случае взаимодействия с внешней средой при различных способах их активации [1], [2].

Свойства наночастиц наиболее эффективно проявляются при их размерах, близких к 1 нм, что определяется большим процентом отношения атомов на поверхности наночастицы к их общему количеству [3], [4]. В настоящее время достаточно эффективно можно получать: отдельные металлические наночастицы, наночастицы в диэлектрической оболочке, а также гибридные структуры (типа метаматериалов или слоистых структур). На основе наночастиц, сформированных из полупроводников, также можно синтезировать наноструктурированные вещества, эффективно используемые в некоторых биомедицинских приложениях: например, в качестве носителя лекарственного средства или средства селективной визуализации биологического объекта. В общем случае как наночастицы металлов, так и полупроводников могут быть эффективно применены для лечения ряда сложных заболеваний – таких, как нарушения иммунной системы, блокада или уничтожение раковых клеток и т. д. [1].

Цель проводимых исследований – изучение возможности формирования как упорядоченных, так и отдельно локализованных наноразмерных объектов в виде наночастиц благородных металлов, локализованных в структуре высококремнеземных

золь-гель матриц. Дополнительно решалась задача по установлению областей практических применений композиционных порошковых материалов состава $\text{SiO}_2 : \text{Ag}^\circ$, соактивированных органическим красителем (флуоресцеином).

Экспериментальная часть. Приготовление образцов

Для получения наноструктурированных силикатных материалов (кварцевых пленок и стекол) применялся золь-гель метод (рис. 1), позволяющий осуществлять локальное формирование наночастиц различной химической природы, включающий стадии термообработки в контролируемой газовой среде и завершающийся получением материала высокого оптического качества или имеющего упорядоченную структурированную поверхность (для пленок). В нашем случае основой матрицы получаемых материалов является химически инертная аморфная фаза диоксида кремния, сформированная с применением гидролиза и поликонденсации кремнийорганических соединений.

Формирование золя (гидролиз ТЭОС) : $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	
СТЕКЛА	ПЛЕНКИ
Добавление твердого наполнителя	Формирование пленкообразующего золя
Отделение крупных агломератов частиц	Легирование золя
Легирование	Фильтрация золя
Гелирование	Нанесение золя на подложку
Термообработка в контролируемой газовой среде	Сушка
Спекание ксерогелей до монолитных стекол, содержащих наночастицы различного фазового состава ($T = 1200^\circ\text{C}$)	Термообработка в контролируемой газовой среде (получение наночастиц на поверхности пленок)

Рис. 1. Блок-схема последовательности этапов получения наноструктурированных материалов с применением золь-гель метода

В виде веществ-допантов брались растворимые соли благородных металлов (меди и серебра), которые вводились в золь-гель матрицу либо на стадии формирования золя-прекурсора, либо в получаемые пористые среды из диоксида кремния (ксерогели) посредством их пропитки в спиртовом растворе соответствующей концентрации. Последующая термообработка на воздухе приводила к получению матриц, содержащих оксокомплексы металлов, которые в результате восстановления в водороде переходили в состояние отдельно локализованных металлических наночастиц [5].

Особый интерес в этом отношении вызывают технологические приемы «извлечения» наночастиц металлов из формируемых композиционных золь-гель материалов и исследование их точными аналитическими методами (в нашем случае – методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)). Существует два пути исследования свойств объемных материалов методом АСМ. Первый заключается в ультразвуковом диспергировании пористых ксерогелей, содержащих наночастицы металлов, с последующим осаждением микроколичества получившейся взвеси на подложку для изучения морфологии разделившихся частиц. Второй состоит в растворении SiO_2 -матрицы (или ее травлении) в химически активном веществе (например, плавиковой кислоте) с последующим исследованием сформировавшейся поверхности. Последний метод подходит для изучения особенностей локализации наночастиц металлов, синтезированных в структуре монолитных высококремнеземных золь-гель стекол (ЗГС).

Как стекла, так и порошки, получаемые с применением SiO_2 -наполнителя (пирогенного кремнезема или аэросила), при высоких содержаниях металлов (более 1 мас. %) приводят к формированию сложноструктурированного ситаллизированного композиционного материала. Одной из проблем получения наноструктурированных материалов на основе диоксида кремния является правильный подбор состава исходного золя для получения ксерогеля (или пленки) и последующих режимов их термообработки в контролируемой газовой среде, например, водороде (рис. 2, 3) [5], [6].

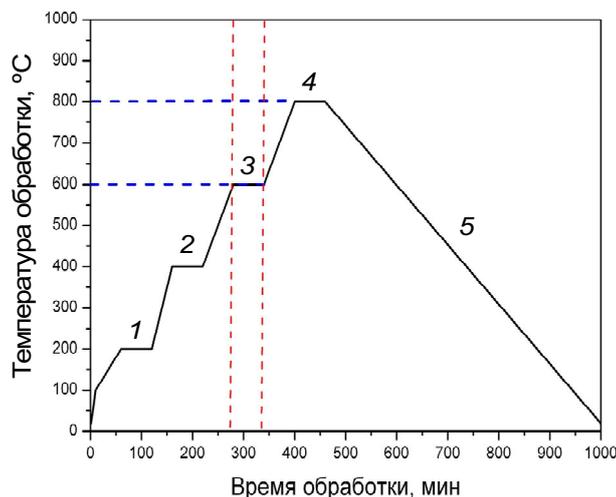


Рис. 2. Режим подъема температуры и параметры времени выдержки при обработке синтезированных порошков и пленок на воздухе и в восстановительной среде: 1 – этап удаления физически связанной воды из структуры SiO_2 -матрицы; 2 – этап удаления привнесенных органических загрязнений; 3 – участок формирования в структуре высококремнезёмной матрицы оксокомплексов металла заданного стехиометрического состава; 4 – получение отдельно локализованных наночастиц восстановленного металла (композиционных материалов типа $\text{SiO}_2 : \text{Me}^0$); 5 – инерционное остывание образцов в реакторе до комнатной температуры

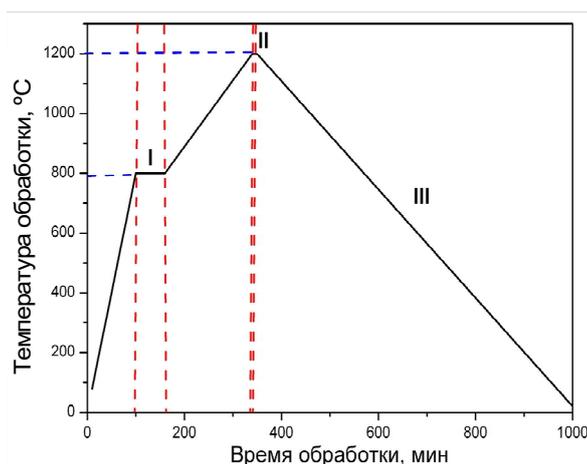


Рис. 3. Температурный режим обработки полированных стекол: участок I – при восстановлении ионов металлов в полированном стекле до состояния металлических наночастиц; участок II – при спекании пористых матриц, содержащих вещества-допаны в виде солей металлов, до состояния монолитного стекла (время выдержки на финишной температуре – до 10 мин); участок III – инерционное остывание образцов в реакторе до комнатной температуры

На рис. 2–3 показано, что в каждом случае имеются участки термообработки, для которых происходит сначала формирование оксокомплексов металла стабильного стехиометрического состава, а затем их восстановление до отдельно локализованных металлических наночастиц. Необходимо отметить, что предельные температуры обработки для порошков и пленок составляли 800 °С (рис. 2), а для стекол – 1200 °С (рис. 3). Разница в температурах обуславливалась тем, что для пленок и порошков протекание термически стимулированных поверхностных реакций проходило в диапазоне температур 600–800 °С, а для стекол нужно было не только сформировать наночастицы, но и получить монолитную матрицу стекла, что становилось возможным при температурах не менее 1180–1200 °С. Необходимо отметить, что после завершения этапа трансформации оксидов металла до состояния восстановленного металла все образцы инерционно охлаждались в реакторе из кварца, в который подавался охлажденный до комнатной температуры инертный газ (в нашем случае применялся Ar).

Пропитка отоженных ксерогелей в легирующем растворе осуществлялась сразу после их дополнительной сушки при $T = 100$ °С (время выдержки – не менее 3 ч). Концентрации веществ-допантов в растворе для пропитки ксерогелей рассчитывались, исходя из их сорбционной способности, что позволило получить серию SiO_2 -заготовок, содержащих нитрат меди (серебра), или восстановленную металлическую медь (для серебра дополнительно вводился органический краситель – флуоресцеин). Как пример можно отметить, что для последующих исследований допированные Ag^+ или Ag^0 ксерогели размальшивались до состояния однородного порошка. Последующая пропитка таких ксерогелей в растворе флуоресцеина приводила к формированию композиционного порошкового материала состава: $\text{SiO}_2 : \text{AgNO}_3 : \text{флуоресцеин}$ или $\text{SiO}_2 : \text{Ag}^0 : \text{флуоресцеин}$. Концентрации Ag^0 в ксерогелях составляли 0,001, 0,01 и 0,1 мас. %. Концентрация флуоресцеина для каждого типа ксерогелей, содержащих указанные концентрации серебра, составляла 0,00001, 0,0001 и 0,001 моль на ксерогель, занимающий объем в 10^3 см³ (1, 10 и 100 мг флуоресцеина на 50 мл раствора, соответственно). После пропитки в растворе флуоресцеина порошки ксерогелей подвергались сушке в вентилируемом термошкафу в открытых кюветах при $T = 50$ °С в течение 5 ч.

Тонкие золь-гель пленки (ЗГП), получаемые методом центрифугирования, представляли собой структуры для моделирования процесса выращивания наночастиц и их перехода в состояние плотноупакованных доменов микро- и нанометрового размера. В качестве металла, на основе которого проводилось формирование наночастиц, была выбрана медь, добавляемая в виде ее нитрата при высокой концентрации в водно-спиртовой пленкообразующий раствор (ПОР) на основе поликремниевой кислоты. Из такого раствора методом центрифугирования на полированных кремниевых подложках были синтезированы тонкие SiO_2 -пленки, содержащие на своей поверхности сегрегировавший слой оксида меди CuO (окончательно пленки формировались спеканием на воздухе при $T = 600$ °С, время выдержки составляло 1 ч). Последующий отжиг в среде водорода ($T = 800$ °С, время выдержки – 1 ч) позволял получать наноструктурированные покрытия, АСМ-изображения которых представлены на рис. 4. Изменяя тип и концентрацию соли металла в ПОР, можно было управлять дисперсией размеров и особенностями локализации формируемых доменных областей для металлов различного химического типа [5].

Результаты исследований

Современные исследования в области изучения морфологии поверхности сложных структур, дополненные данными о физико-механических свойствах исследуемых локализованных микро- и нанообъектов, достаточно эффективно проводятся методами сканирующей зондовой микроскопии и, в частности, атомно-силовой микроскопии [7], [8].

Для исследований методом АСМ были выбраны тонкопленочные золь-гель материалы и высокопористые ксерогели, допированные наночастицами восстановленных металлов. Исходные объекты для исследований были приготовлены по методике, описанной в работе [5]. В случае изучения высокопористых структур, обладающих высокой исходной сорбционной способностью, проводился их локальный подогрев в процессе сканирования. Особые требования также предъявлялись к рабочему месту оператора, на котором проводились исследования методом АСМ: регулируемый уровень запыленности, постоянный климат-контроль, отдельное питание и шина заземления приборов, отсутствие вибрационных нагрузок и т. д. В нашем случае все исследования осуществлялись с применением атомно-силового микроскопа белорусского производства модели «Нанотоп NT-206».

Золь-гель метод позволял проводить формирование покрытий или модифицированных поверхностей с достаточной глубиной проникновения активных веществ в основную матрицу. Физико-химические принципы получения таких материалов основаны на химической инертности наночастиц благородных металлов относительно среды их локализации (в нашем случае – золь-гель матрицы). В предельном случае коллоидными наночастицами благородных металлов можно модифицировать поверхность пористого кремния и сложных материалов на его основе, создавая химически активный слой с регулируемой глубиной проникновения [8].

Предполагаемые нелинейно-оптические (и, соответственно, сенсорные) характеристики пленок состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ были связаны с образованием доменов из восстановленной меди, имеющих каплевидную форму, близкую к сферической (рис. 4). Фактически, сформированное покрытие представляло собой плотноупакованные микрорезонаторы, для которых предполагалось проявление селективных нелинейно-оптических эффектов, связанных с поверхностным плазмонным резонансом [1], [2].

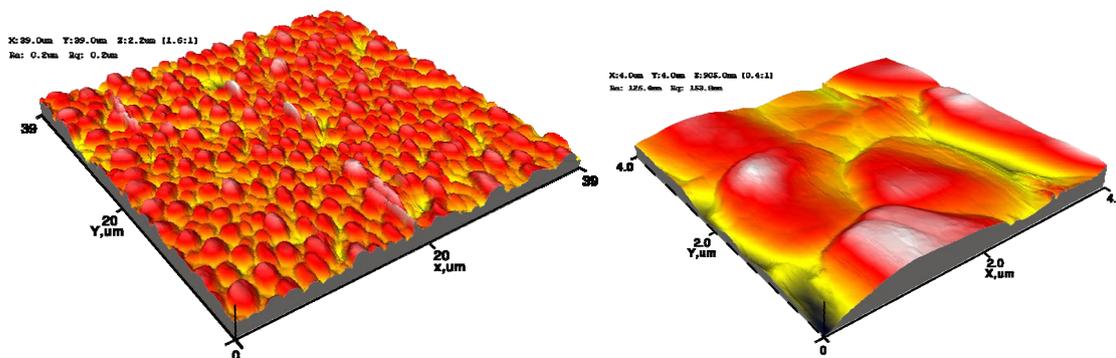


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности покрытий, содержащих восстановленную Cu^0 (покрытия сформированы отжигом в водороде золь-гель пленок, содержащих оксид меди: $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1\text{ ч}$; концентрация нитрата меди в пленкообразующем растворе – около 40 мас. %)

Было сделано предположение о том, что благодаря микроразмеру формируемых доменов, представляется возможность их последующего извлечения с поверхности пленки и локализация в виде единичного микрорезонатора, но уже на поверхности (или в структуре) диэлектрической или полупроводниковой матрицы заданного химического состава.

Одним из перспективных направлений, относящихся к изменению характеристик нелинейно-оптического излучения, является его преобразование наночастицами благородных металлов, локализованных в диэлектрических матрицах (например, силикатных золь-гель материалах). Преобразование происходит через дополнительные

оптически активные центры, например, красители с полосой оптического возбуждения, близкой к максимуму плазмонного резонанса [9]. На рис. 5 представлена модель наноразмерного лазера, сформированного на основе материалов разработанного состава, предположительные рабочие характеристики которого были получены на основе анализа данных, приведенных в работе [10]. На рис. 6 представлены спектры оптического пропускания композиционных материалов состава $\text{SiO}_2 : \text{Ag}^\circ$, $\text{SiO}_2 : \text{флуоресцеин}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Ag}^\circ : \text{флуоресцеин}$.

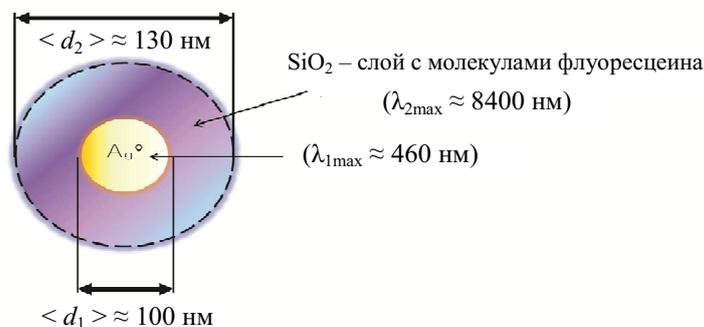


Рис. 5. Модель взаимодействия поверхностных плазмонов наночастицы восстановленного серебра, локализованной в SiO_2 -матрице, с молекулами красителя, введенными в эту же матрицу

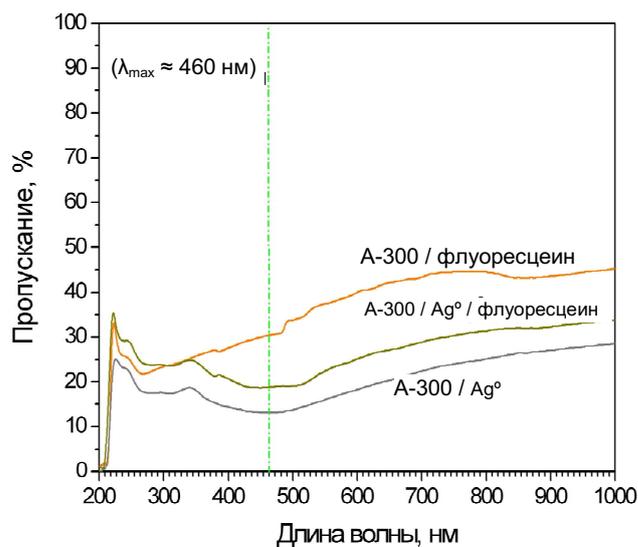


Рис. 6. Спектры оптического пропускания порошкообразных композиционных материалов указанного состава

Обсуждение результатов исследований

В отношении наблюдаемых методом АСМ (рис. 4) микро- и наночастиц Cu° можно сделать вывод о самоорганизации сферообразных доменов, формируемых из восстановленного в атмосфере водорода металла, что может быть связано с поверхностной миграцией атомов в результате существенного уменьшения температуры плавления металла, которое обусловлено сверхмалыми размерами частиц [4], а также тем, что реакции структурообразования протекают в тонком поверхностном слое ЗГП. В этом случае доминирующую роль будут играть силы поверхностного натяжения и особенности взаимодействия сегрегировавшего поверхностного слоя металла с контактирующей SiO_2 -пленкой. В случае увеличения концентрации металла в поверхно-

стном слое (путем повышения его концентрации в самом пленкообразующем растворе) эффект структурирования поверхности покрытия проявляется в более выраженной форме, причем размер сферообразных областей, составляющих поверхность ЗГП, увеличивается на порядок и составляет ~ 2 мкм для Cu, что подтверждает предположение об образовании этих нанобластей из расплавленных наночастиц металла (т. е. с ростом концентрации металла на поверхности ЗГП растет и размер формируемых сферообразных нанобластей).

Из рис. 6 видно, что присутствие наночастиц восстановленного серебра вызывает появление пика поглощения с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 460$ нм (обусловленного плазмонным резонансом на наночастицах Ag°). Согласно данным работы [9], длинноволновое смещение максимума поглощения обусловлено укрупнением размера наночастиц. В нашем случае размер наночастиц будет составлять величину >100 нм, что может быть связано с высокой сорбционной способностью ксерогеля, т. е. наночастицы не успевают дробиться по образованиям меньших размеров и, вероятно, распределяются в виде некоторого «слоя» из кластеров по поверхности ксерогеля. Введение флуоресцеина вызывает появление размытого плеча поглощения с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 840$, что является характерным для данного типа красителя.

Путем спектрально-флуоресцентных исследований было установлено [11], что спектры возбуждения и интенсивность флуоресценции органических красителей в матрице кремнезема претерпевают существенные изменения при появлении металлических наночастиц серебра (спектры оптического поглощения синтезированных материалов представлены на рис. 6). В этом случае изменение поглощения и флуоресценции органических красителей будет обусловлено влиянием металлических наночастиц серебра, существенно изменяющих распределение локального электрического поля в своей непосредственной близости (поверхностный плазмонный резонанс). В зависимости от взаимного пространственного расположения частиц металла и молекул органических красителей различного типа, по-видимому, можно будет наблюдать усиление поглощения и усиление или тушение флуоресценции (в зависимости от типа красителя).

Заключение

Результаты исследований, проведенные для системы $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^{\circ}$, позволили установить режимы формирования толстопленочных структур, поверхность которых состоит из плотноупакованных доменов на основе восстановленной меди со средним размером микрочастиц ~ 2 мкм.

Композиционные покрытия состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^{\circ}$ предложено использовать для получения отдельных микрорезонаторов, добротность которых будет зависеть от условий их локализации в диэлектрической матрице-носителе и состояния поверхности микрочастиц непосредственно на границе раздела. Область применения синтезированных материалов – сенсорные элементы для биомедицинских исследований (работающие на эффекте поверхностного плазмонного резонанса). Особенность полученных материалов – технологичность, высокая степень воспроизводимости свойств, а также структурная и химическая однородность (достижимая степень химической чистоты – осч).

Показано, что в общем случае область практических приложений порошкообразных веществ на основе SiO_2 -ксерогелей, допированных наночастицами восстановленных металлов, – матрицы для оптических сенсоров, среды для «выращивания» отдельно локализованных нанолазеров или добавки-модификаторы с целью преобразования вторичного излучения исходных люминесцирующих материалов.

На примере систем состава $\text{SiO}_2 : \text{Ag}^0$: флуоресцеин смоделирована возможность создания оптически активного вещества (в том числе нанометровой размерности) с рабочими характеристиками, близкими к функции фотонного транзистора.

Литература

1. Мамичев, Д. А. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа / Д. А. Мамичев, И. А. Кузнецов, Н. Е. Маслова // Молекуляр. медицина. – 2012. – № 6. – С. 19–27.
2. Double-wavelength technique for surface plasmon resonance measurements: Basic concept and application for single sensors and two-dimensional sensor arrays / A. Zybin [et al.] // J. Anal. Chem. – 2005. – Vol. 77. – P. 2393.
3. Optical properties of silicon nanocrystals embedded in SiO_2 matrix / L. Ding [et al.] // Phys. Review. B. – 2005. – V. 72, № 12. – P. 125419 (1–7).
4. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix / Oleg A. Yeshchenko [et al.] // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, № 8. – P. 085434-1–085434-6.
5. Алексеенко, А. А. Функциональные материалы на основе диоксида кремния, получаемые золь-гель методом / А. А. Алексеенко, А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 183 с.
6. Galikhanov, M. F. Elektret effect in Compounds of Polystyrene with Aerosil / M. F. Galikhanov, D. A. Eremeev, R. Y. Deberdeev // Russian Journal of Appl. Chem. – 2003. – № 10. – С. 1651–1654.
7. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.
8. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Н. В. Соцкая [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 5 – С. 643–652.
9. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц / Т. И. Суворова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 484–491.
10. Вольпян, О. Д. Наноразмерные электронно-фотонные устройства на основе локализованных плазмонов / О. Д. Вольпян, А. И. Кузьмичев // Электроника и связь. – 2011. – Ч. 4: Тематич. вып. «Электроника и нанотехнологии». – С. 26–30.
11. Алексеенко, А. А. Получение и оптические свойства микрочастиц SiO_2 -ксерогелей, соактивированных восстановленным серебром и органическим красителем / А. А. Алексеенко, О. Д. Асенчик, Е. Г. Стародубцев // Наноструктурные материалы–2012: Россия – Украина – Беларусь : тез. докл. III Междунар. науч. конф., Санкт-Петербург, 19–22 нояб. 2012 г. – СПб. : Лемма, 2012. – С. 172.

Получено 07.09.2018 г.