

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

М. Ф. С. Х. Аль-Камали

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

Научный руководитель А. А. Алексеенко

Современные исследования в области изучения морфологии поверхности сложных структур, дополненные данными о физико-механических свойствах исследуемых локализованных микро- и нанообъектов, наиболее эффективно проводятся методами сканирующей зондовой микроскопии и, в частности, атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1]. В случае изучения высокопористых структур, обладающих высокой сорбционной способностью, необходимо проводить специализированную пробоподготовку изучаемых образцов, делая, например, их локальный подогрев в процессе сканирования. Особые требования предъявляются также к рабочему месту оператора, на котором проводятся 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 проводились с применением атомно-силового микроскопа белорусского производства модели «Нанотоп NT-206».

В общем случае развитие систем оптических коммуникаций, устройств преобразования солнечной энергии, цифровых средств хранения и использования оптической информации, а также постоянно повышающиеся требования к их характеристикам вызывают необходимость в совершенствовании соответствующей нелинейно-оптической элементной базы, в том числе в создании простых, стабильных и миниатюрных устройств для управления спектральными и спектрально-кинетическими свойствами оптического и нелинейно-оптического излучения. В этом отношении метод АСМ открывает возможности по установлению локальных морфологических параметров функциональных нелинейно-оптических элементов сверхмалого размера. Для исследований методом АСМ были выбраны тонкопленочные золь-гель материалы и высокопористые ксерогели, допированные наночастицами восстановленных металлов. Материалы были приготовлены по методике, описанной в работах [2], [3]. Так, авторами работы [3] приводятся примеры формирования SiO_2 -пленок, включающие в себя приготовление исходного пленкообразующего раствора на основе гидролизата ТЭОС, введение в него растворимого соединения металла, старение и очистку получившегося золя с последующим нанесением его на подложку методом центрифугирования. Термообработка покрытий проводилась при температуре 800–1200 °С, а дополнительная структурирующая обработка в контролируемой газовой среде (аргон, водород), с целью управления фазовым и структурным составом покрытия – при температуре 800 °С [2], [3]. При получении ксерогелей брались герметичные упаковки аэросила А-300, который являлся основой для изготовления монолитных высококремнеземных стекол и высокодисперсных SiO_2 -порошков. Из-за склонности к комкованию такой химический реагент желателен постоянно содержать в герметичной водостойкой упаковке (в нашем случае использовалась полиэтиленовая запаянная упаковка с двойной оболочкой). Из-за высокой сорбционной способности аналогичные требования предъявляются также к заготовкам ксерогелей, применяемым при изготовлении SiO_2 -стекол. Оптимальным условием хранения сформированных ксеро-

гельных заготовок является их содержание в герметичных пластиковых пакетах в эксикаторе, в который добавлен цеолит (для поглощения привносимой из воздуха влаги). При несоблюдении этих требований в процессе спекания стекла будет проходить его вспенивание и ситаллизация, а при изучении пористых ксерогелей, сорбировавших большое количество воды из воздуха – залипание зонда в случае исследования их морфологического состава методом АСМ.

При работе с наночастицами важной и сложной задачей является определение точных геометрических размеров наночастиц и особенностей их структурной локализации. Также с формой частиц связано изменение некоторых их физических и химических постоянных (твердость, температура плавления и др.). Применяемые в настоящее время способы изучения морфологии наночастиц достаточно сложны и избирательны для каждого случая изучения нанообъектов. В общем случае исследование морфологии наночастиц, их оптических и нелинейно-оптических свойств, а также возможности структурной модификации являются достаточно важной задачей, так как с этим связана перспектива разработки различных нанофотонных устройств, работающих с применением конструкционных материалов нового типа.

Полученные наноструктурированные золь-гель материалы обладают рядом уникальных свойств, которые позволяют использовать их для создания функциональных материалов в виде волокон, пленок и композитов с областью практических приложений в нанофотонике, оптическом приборостроении, а также исследованиях, проводимых методами лазерной физики [3]. Особый интерес в этом отношении вызывают технологические приемы «извлечения» наночастиц металлов из формируемых композиционных золь-гель материалов. 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 методом АСМ. Второй состоит в растворении SiO_2 -матрицы (или ее травлении) в химически активном веществе (например, плавиковой кислоте) и последующее исследование обработанной поверхности методом АСМ. Последний метод подходит для изучения особенностей локализации наночастиц металлов, сформированных в структуре монолитных высококремнеземных золь-гель стекол.

Результаты исследований, проведенных для тонкопленочных систем состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, позволили продемонстрировать возможность применения АСМ-метода при изучении морфологических изменений поверхности сформированных композитных SiO_2 -пленок: были получены трехмерные (3D) поверхностные изображения и их гистограммы по распределению микро- и наноразмерных частиц восстановленной меди, формирующей поверхностный слой покрытия [3]. Необходимо отметить, что при получении наноструктурированных золь-гель матриц применялись реагенты химической степени чистоты «осч», контроль температуры обработки материалов осуществлялся с точностью до $0,1^\circ\text{C}$, а также использовался водород с высокой степенью очистки от паров воды. Все эти технологические приемы позволили с высокой воспроизводимостью получать и повторять результаты научных исследований, а также достаточно точно контролировать фазовый и элементный состав веществ-допантов, формируемых в структуре высококремнеземных золь-гель материалов. Наибольшая концентрация веществ-допантов была достигнута для золь-гель пленок,

которые в ряде случаев могли представлять собой двухслойную структуру, поверхность которой формировалась сегрегировавшим слоем соединений металлов [3].

В перспективе одним из вариантов оптических материалов, используемых для управления процессом генерации лазерного излучения, могут являться высококремнеземные стекла, одновременно допированные ультрадисперсными частицами полупроводников и металлов. В качестве допантов таких фаз в неорганических стеклах перспективны халькогениды тяжелых металлов, а также германатные комплексы, активированные Ag, Au и Cu (так как эти металлы обладают выраженными полосами плазмонного резонанса в ближней УФ- и видимой областях спектра). Другим типом материалов, представляющих значительный интерес, являются оптически прозрачные матрицы (на основе ксерогелей), содержащие молекулы органических красителей и наночастицы металлов. Высокая эффективность и селективность поглощения света и участие молекул красителя в процессах переноса электронного возбуждения в матрице открывают новые возможности для управления лазерным излучением. В этом отношении использование золь-гель метода позволяет получать экспериментальные результаты, имеющие важное теоретическое и прикладное значение в области разработки новых лазерных систем и технологий. Для решения возникающих научных и прикладных задач в этом направлении используется молекулярная и лазерная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения, базирующаяся на новых эффектах и закономерностях взаимодействия оптического излучения с веществом, что требует получения и изучения новых типов оптически активных материалов, обладающих управляемыми оптическими и нелинейно-оптическими (плазмонными) эффектами.

В результате выполнения этапа пробоподготовки, описанной выше, становится возможным определение методом АСМ размеров наночастиц, при которых достигается наибольшее усиление электрического поля поверхностных плазмонов и, как результат, наибольшее усиление линейных и нелинейных оптических процессов, таких как фотолюминесценция, комбинационное рассеяние света, самофокусировка лазерного пучка и т. д. В конечном итоге, на основании полученных данных, предполагается установить условия формирования оптически однородных стекол требуемых геометрических размеров и с воспроизводимыми оптическими свойствами. Практическая значимость результатов таких исследований состоит в возможности получения нового класса нанокompозитных материалов с повышенной лучевой прочностью для использования в качестве нелинейно-оптических сред, сенсоров, оптических переключателей и матриц для оптической записи информации. Предполагаемая область прикладного применения изучаемого вида стекол, порошков и пленок содержащих наночастицы благородных металлов – новые конструкционные материалы для оптоэлектроники, фотоники и плазмоники.

Л и т е р а т у р а

1. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.
2. Galikhanov, M. F. Elektret effect in Compounds of Polystyrene with Aerosil / M. F. Galikhanov, D. A. Ereemeev, R. Y. Deberdeev // Russian Journal of Appl. Chem. – 2003. – № 10. – С. 1651–1654.
3. Особенности получения и свойства кварцевых золь-гель стекол, содержащих наночастицы восстановленных металлов / А. А. Алексеев [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – Гомель, 2016. – № 1. – С. 52–60.