

Секция 1

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 620.3

М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ, А. А. АЛЕКСЕЕНКО

**МИКРОРЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ВОССТАНОВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ,
ФОРМИРУЕМЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ**

Изучался морфологический состав и потенциальные области практических приложений двухслойных покрытий, состоящих из плотноупакованных доменов восстановленной меди (Cu^0), сформированных на поверхности тонкой SiO_2 -пленки, полученных с применением золь-гель метода. Структура формируемых микро- и нанодоменов Cu^0 устанавливалась с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Предложено, что композиционные двухслойные покрытия состава «металл-диэлектрик» могут быть эффективно применены для изготовления биологических и газовых сенсоров с высокой селективной чувствительностью, обусловленной нелинейно-оптическими и резистивными свойствами, зависящими от дисперсии размеров частиц наноструктурированного металлического покрытия.

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 промышленного применения. В качестве одного из элементов нанотехнологии была выбрана структурирующая обработка в контролируемой газовой среде, которая позволяет модифицировать как поверхность, так и весь обрабатываемый объект (пленку, порошок, монолитный объемный материал), позволяя реализовывать в обрабатываемых веществах процедуру «выращивания» наночастиц. Получаемые таким образом отдельно локализованные наночастицы, а также коллоидные растворы на их основе, в настоящее время достаточно широко применяются в медицинских исследованиях в качестве биологически активных сенсоров или просто биологически активных веществ избирательного действия [1]. Такое их применение обусловлено особенностями проявления наночастицами физических, химических, нелинейно-оптических и биологических характеристик при взаимодействии с внешней средой при различных способах активации указанных свойств [1,2].

Свойства наночастиц особенно эффективно проявляются при их размерах, близких в 1 нм, что определяется большим процентом отношения атомов на поверхности наночастицы к их общему количеству [3,4]. В общем случае, 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 получать 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].

Известно достаточно много способов получения наночастиц или их агломератов, но в нашем случае был выбран золь-гель метод, позволяющий проводить контролируемый синтез отдельно локализованных наночастиц металлов или полупроводников, как на поверхности оксидных матриц, так и по всему объему конечного образца [5]. В этом отношении тонкие золь-гель пленки, 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 по технологическому процессу, описанному в работе [5]. 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 рисунке 1. Изменяя тип и концентрацию соли металла в ПОР, можно было управлять дисперсией размеров и особенностями локализации формируемых доменных областей [5].

Ожидаемые нелинейно-оптические (и связанные с ними сенсорные) характеристики пленок состава $\text{SiO}_2\text{:Cu}^0$ были связаны с образованием доменов из восстановленной меди, имеющих каплевидную форму,

близкую к сферической (см. рисунок 1). Фактически, покрытие представляло собой плотноупакованные микрорезонаторы, для которых могут быть проявлены селективные нелинейно-оптические эффекты, связанные с поверхностным плазмонным резонансом [1, 2]. 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.

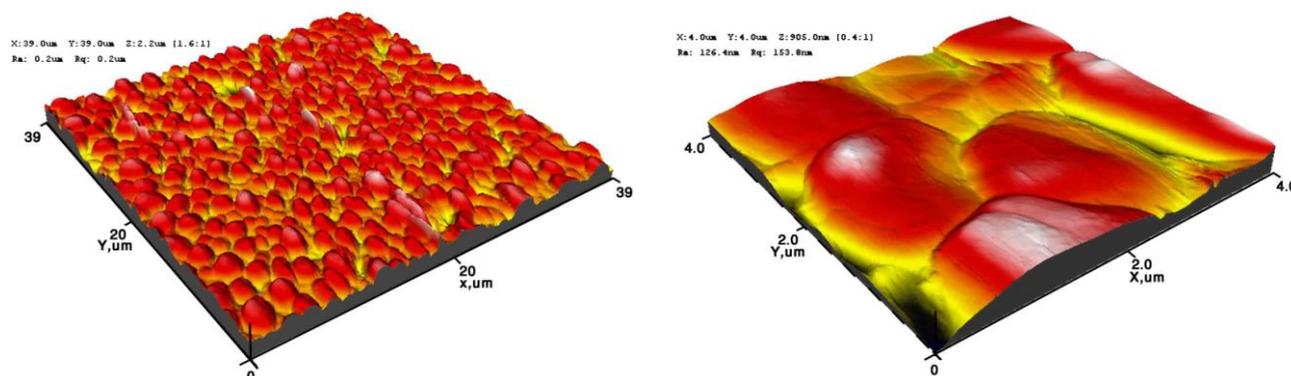


Рисунок 1 – АСМ – изображения поверхности покрытий, содержащих восстановленную Cu^0 (покрытия сформированы отжигом в водороде золь-гель пленок, содержащих оксид меди – $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ ч}$, концентрация нитрата меди в пленкообразующем растворе – порядка 40 масс. %)

Для Cu^0 можно говорить о самоорганизации наблюдаемых 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 малыми размерами его частиц [4], а также тем, что реакции структурообразования протекают в тонком поверхностном слое золь-гель пленки (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 поверхностном 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 $\sim 2\text{ мкм}$ 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).

Результаты исследований, проведенные для системы $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$, позволили установить режимы формирования плотноупакованных доменов, фактически являющихся микрорезонаторами со средним размером порядка 2 мкм. 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).

Список литературы

1. Мамичев, Д. А. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа / Д. А. Мамичев, И. А. Кузнецов, Н. Е. Маслова // Молекулярная медицина. – 2012. – № 6. – С. 19–27.
2. Zybin, A., Grunwald, C., Mirsky, V. et al. Double-wavelength technique for surface plasmon resonance measurements: Basic concept and application for single sensors and two-dimensional sensor arrays // J. Anal. Chem. – 2005. – Vol. 77. – P. 23–93.
3. Ding, L., Chen, T. P., Liu, Y., Nig, C. Y., Fung, S. Optical properties of silicon nanocrystals embedded in SiO_2 matrix // Phys. Review. B. 2005. – V. 72. – № 12. – P. 125419 (1–7).
4. Yeshchenko, Oleg A. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix / Oleg A. Yeshchenko, Igor M. Dmitruk, Alexandr A. Alexeenko, Andriy M. Dmytruk // 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.

Abstract: Morphological composition and potential areas of practical applications of two-layer coatings consisting of close-packed domains of reduced copper (Cu^0) formed on the surface of a thin SiO_2 film and obtained using a sol-gel method were studied in the present work. The structure of the formed micro- and nanodomains of Cu^0 was established using atomic-force microscopy. It is proposed that composite two-layer coatings of the metal-insulator composition can be effectively applied to the production of biological and gas sensors with high selective sensitivity due to nonlinear-optical and resistive properties, depending on the dispersion of the size of the particles of the nanostructured metal coating.

Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан, аспирант кафедры материаловедение в машиностроении, Гомельский государственный технический университет им. П. О.Сухого, Гомель, Беларусь, marwan.ye2@gmail.com.

Научный руководитель – Алексеенко Александр Анатольевич, кандидат технических наук, в.н.с. НИЧ, заведующий (научный руководитель) НИЛ «Техническая керамика и наноматериалы» Гомельского государственного технического университета им. П. О.Сухого, Гомель, Беларусь, alexeenko@gstu.by .

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

БАЗЗАЛ ХОДОР, В. В. ЛЫЧКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАСФОКУСИРОВАННЫХ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Проведены исследования влияния расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на формирование компонентного и зарядового состава в лазерной плазме Al методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (ЛАЭМС). Показана возможность увеличения доли ионов алюминия и азота, нанокластеров AlN при последовательном воздействии серии расфокусированных сдвоенных импульсов на алюминиевую мишень в воздухе.

В настоящее время одним из материалов, перспективных и применяемых в микроэлектронике и оптоэлектронике в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек, является нитрид алюминия (AlN) и керамические материалы на его основе. Нитриды металлов обладают необычным сочетанием свойств, в частности, AlN имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью меди и серебра (до $260 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при высоких значениях электрического сопротивления (до $10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и т.д. [1].

До сих пор во многих технологиях азот используется в качестве инертного газа. В настоящее время для получения AlN в виде порошков или в составе тонких пленок и покрытий начинают применять методы лазерного воздействия на Al, но процесс идет только в атмосфере активированного азота под давлением [1].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. При двухимпульсном лазерном воздействии при различных углах падения луча на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров AlN, используемые в технологии получения нанокристаллов и напылении тонких плёнок.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Динамика образования нитрида алюминия изучена нами по эмиссионной полосе AlN длиной волны 508,0 нм при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха.

При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается при интервале между импульсами 6–12 мкс. С использованием интервала 8 мкс нами проведено исследование процесса образования нанокластеров AlN и ионов N II в зависимости от энергии импульсов, их расфокусировки и числа импульсов. Данные приведены на рисунке 1.

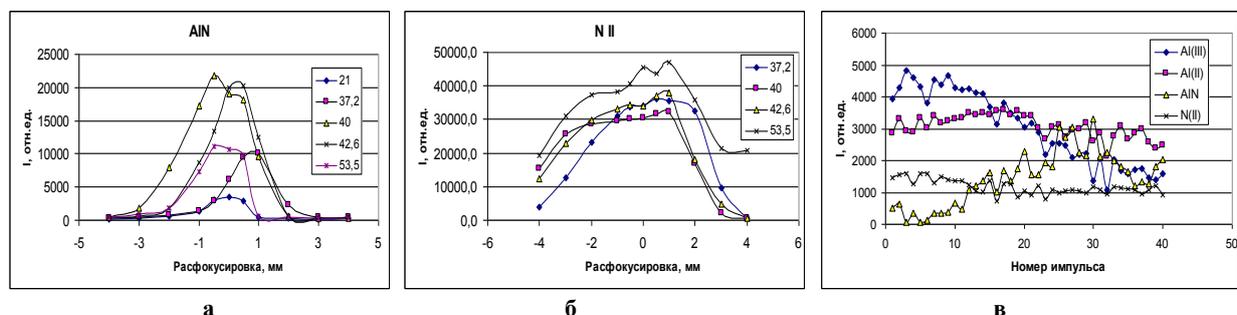


Рисунок 1 а – зависимость интенсивность полосы AlN (508,0 нм), б – зависимость интенсивности линии N II от расфокусировки и энергии импульсов; в – зависимость интенсивности линий Al II, Al III и N II и полосы AlN от номера импульса. В рамке: а и б – энергия, мДж