

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛАТФОРМ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПЛАЗМЕННОГО РЕЗОНАНСА

Введение. Для анализа структуры и состава в малых количествах веществ, например, следовых концентраций загрязняющих и опасных веществ, биологических объектов (вирусов, клеточных составляющих, ДНК и т.д.) применяются методы гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, SERS (англ.)), поверхностного плазмонного резонанса (ППР, SPR (англ.)), позволяющие детектировать по определенным характерным пикам присутствие искомым компонентов, и основанные на явлении плазмонного резонанса [1]. При применении указанных методов исследования возникает потребность в подборе субстрата (материала функционализированных подложек и коллоидных растворах), содержащего плазмонные структуры с соответствующими оптическими характеристиками необходимыми эксперименту (положения плазмонного резонанса). Преимущество SERS подложек заключается и в том, что они позволяют проводить анализ химических веществ в ультрамалой концентрации (монослой), в отличие от использования коллоидных растворов в качестве SERS-активной среды [2]. Ввиду нестабильности коллоидных растворов и низкой воспроизводимости SERS-сигнала для получения спектра анализа меньшей концентрации, преимущество остается за использованием твердых подложек с упорядоченной геометрией.

В качестве усиливающих SERS-поверхностей используют наночастицы или же твердые подложки с периодическими наноструктурами на их поверхности, созданными, как правило, с помощью электронной и фотолитографии, поверх которых различными методиками наносится слой SERS-активного металла. Однако, одним из недостатков данной методики является плохая адгезия тонких пленок к основе вследствие низкой энергии осаждаемых частиц, а также трудоемкость и дороговизна производства. Этим недостаткам лишены подложки, получаемые методом шаблонного синтеза [3]. Благодаря особенности технологии, можно получать подложки большой площади, а также контролировать такие параметры, как длина, диаметр наноструктур и их плотность на металлической основе, варьируя время осаждения, и выбирая шаблон с нужными параметрами, что будет определять коэффициент усиления сигнала. В нашей работе будет рассмотрено создание плазмонно-активных подложек двухстадийным методом: с помо-

щью метода шаблонного синтеза в порах ионно-трековых мембран создаются массивы нанотрубок и с помощью метода мокрой химии их поверхность покрывается слоем золота различной морфологии.

Методика. В качестве шаблонов использовали трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм (диаметр пор 380 нм, плотность $4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$). Электрохимическое осаждение проводили при напряжении 1,75 В из электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 г/л), H_3BO_3 (45 г/л) при комнатной температуре. Золотое покрытие на поверхности на массивы Ni НТ формировалось осаждением из 0,01 М водного раствора хлорида золота и 1% HF при 25°C в течение 30 секунд.

Определение структурных параметров проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi TM3030), энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА, Bruker XFlash MIN SVE), рентгеноструктурного анализа (РФА, Bruker D8 ADVANCE). Измерения SERS проводились на конфокальном микроспектрометре «Confotec CARS» (SOL Instruments Ltd., Беларусь), оснащенном лазером с длиной волны лазера 633 нм. Мощность лазера составляла 0,5 мВт, а диаметр пятна – около 1 мкм. Стандартный краситель Метиленовый синий в концентрациях 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М использовали для исследования усиления рамановского сигнала, индуцированного НТ Ni @ Au. Массивы НТ Ni @ Au выстилали на кремниевые пластины. Растворы метиленового синего наносили каплями на образцы с НТ Ni @ Au и сушили на воздухе.

Результаты и обсуждения. С использованием простого двухстадийного метода, включающего электрохимический синтез Ni нанотрубок в порах ПЭТФ-мембран и их покрытие золотом химическим методом синтезированы нанотрубки со структурой типа «магнитное ядро – оболочка из благородного металла» (рисунок а, б). Благодаря СЭМ изображениям, удалось установить, что полученные наноструктуры имеют полый внутренний канал, т.е. представляют собой нанотрубку. Морфология покрытия представляет собой тонкие постоянные пленки с наростами различной формы.

Метод мокрого химического осаждения подразумевает восстановление металла на металле по реакции замещения и дает возможность получить слой золота на поверхности никелевых НТ. Анализ СЭМ-изображений массивов НТ Ni @ Au показал, что золотое покрытие поверхности НТ представляет собой сплошную пленку, состоящую из отдельных кристаллитов с характерными размерами 50-100 нм. ЭДА-картирование одновременно регистрирует никель и золото, что указывает на образование слоя золота на поверхности никеля.

Рентгеноструктурный анализ выявил отдельные фазы никеля (ядро) и благородного металла (покрытие).

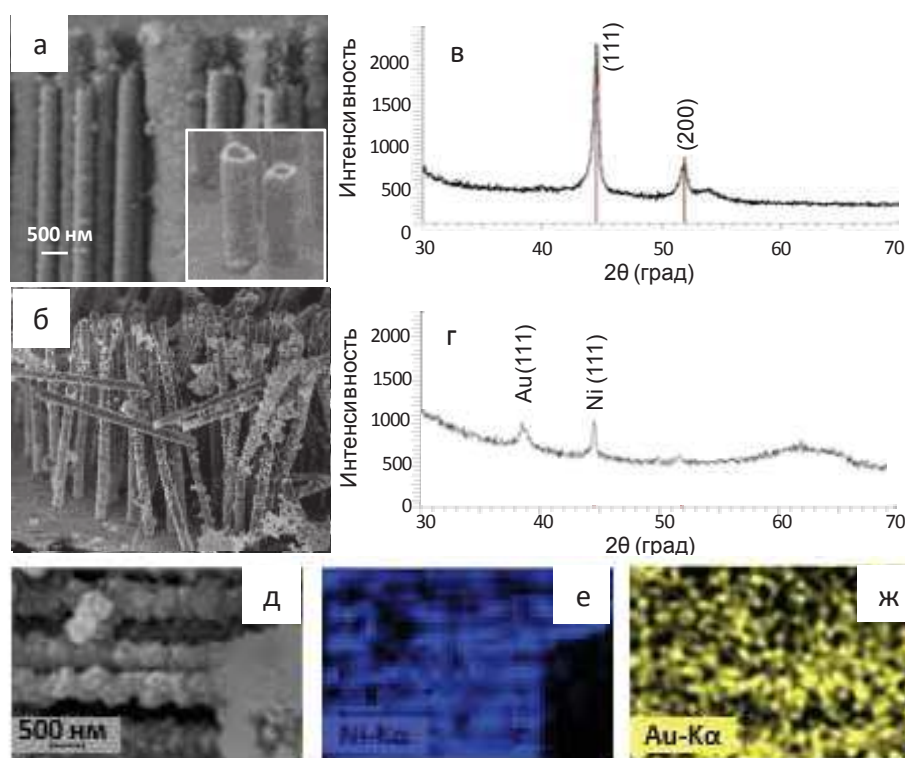


Рисунок – СЭМ-изображение массива никелевых нанотрубок в полимерном шаблоне (а) и РФА-спектр Ni нанотрубок (в), Ni@Au нанотрубки (б) и их РФА-спектр (д), СЭМ-изображение (д) и ЭДА-картирование в режиме обнаружения Ni и Au(е, ж).

Определение элементного состава методом ЭДА показало (рисунок д-ж), что НТ состоят из чистого никеля и не содержат никаких примесей. Золото покрывает поверхность НТ сплошной пленкой, состоящей из кристаллитов с различной морфологией - от отдельных кристаллов до игл с размерами 10-50 нм. Атомное соотношение Au и Ni в структуре составляет 80 и 20%.

Магнитные свойства покрытых нанотрубок существенно не отличаются от свойств исходных нанотрубок. Метод позволяет синтезировать структуры типа одномерные наноструктуры типа «магнитное ядро – оболочка из благородного металла» для применения при детектировании химических и биологических соединений, в качестве магнитных носителей при доставке лекарств и генов, а также могут быть использованы в качестве многоциклических катализаторов на магнитном носителе.

Плазмонную активность НТ Ni @ Au исследовали с помощью SERS. Из-за развитой неоднородности осажденного слоя золота с зернистой структурой на поверхности НТ формируется большое количество «горячих точек», которые могут усиливать рамановский сигнал.

Фактор усиления был оценен для концентраций 10^{-4} - 10^{-6} М метиленового синего (МБ). Усредненные по 5 измерениям спектры МБ имеют значительные пики при волновом числе 1624 см^{-1} . Пики соответствуют колебаниям молекул красителя, а их интенсивность увеличивается с увеличением концентрации.

Заключение. Магнитные нанотрубки типа «ядро-оболочка» длиной $8 \pm 0,2$ мкм и диаметром 380 ± 20 нм были синтезированы простым двухстадийным методом, включающим электрохимическое осаждение нанотрубок Ni в порах ионно-трековых шаблонов и их покрытие слоем наноструктурированного золота посредством восстановления благородного металла на поверхности никеля. Слой золота представляет собой плотно осажденные наночастицы золота в кристаллической форме со сформированными неровностями на поверхности Ni с характеристическими размерами до 50 нм. Магнитное поведение полученных наноструктур типа магнитное ядро-оболочка имеет схожий с исходными нанотрубками характер. Полученные нанотрубки со структурой типа «магнитное ядро – оболочка из благородного металла» имеют потенциал для применения при детектировании химических и биологических соединений, в качестве магнитных носителей при доставке лекарств и генов, а также в качестве подложек для усиления сигнала спектроскопии комбинационного рассеяния.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Fabrication of magnetic gold nanorod particles for immunomagnetic separation and SERS application / U. Tamer et al. // *J. Nanoparticle Res.* – 2011. – Vol. 13, № August. – P. 3167–3176.

2. Silver nanostructures evolution in porous SiO₂/p-Si matrices for wide wavelength surface-enhanced Raman scattering applications / D. Yakimchuk et al. // *MRS Commun.* – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 95–99.

3. Variation of polymer-template pore geometry as a means of controlling the magnetic properties of metallic nanostructures / K. K. Kadyrzhanov et al. // *Pet. Chem.* – 2017. – Vol. 57, № 9. – P. 123–128.