

## АДСОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/СЕРЕБРО НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.Ю. Панарин<sup>1)</sup>, А.В. Абакшонок<sup>2)</sup>, С.Н. Терехов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68,  
220072 Минск, Беларусь, a.panarin@ifanbel.bas-net.by, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
ул. Ф. Скорины 36, 2200141 Минск, Беларусь, nura2007@tut.by

Синтезирован композит на основе гидроапатита, модифицированного наночастицами серебра (ГА)Ag. Методом адсорбционной иммобилизации на поверхности стеклянных подложек сформированы плазмонные наноструктуры (ГА)Ag и исследованы их структурные и спектральные свойства. Изучено влияние модификации поверхности стекла полимерами на однородность сформированного на ней покрытия из частиц (ГА)Ag. Показана важная роль спиртовых добавок в растворе (ГА)Ag для получения однородных плазмонных пленок, которые могут использоваться в качестве ГКР-активных субстратов.

**Ключевые слова:** плазмонные пленки; наночастицы; гидроксиапатит; серебро.

## ADSORPTION IMMOBILIZATION NANOCOMPOSITE HYDROXYAPATITE/SILVER AT THE GLASS SUBSTRATES

A.Yu. Panarin<sup>1)</sup>, A.V. Abakshonok<sup>2)</sup>, S.N. Terekhov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,

a.panarin@ifanbel.bas-net.by, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,  
36 F. Skarina Str., 220141 Minsk, Belarus, nura2007@tut.by

Using glucose as a reducing agent, a hydroxyapatite-silver (HA)Ag nanocomposite was synthesized. A study of the structural and optical properties of the nanocomposite has been carried out. Plasmon coatings on the surface of glass substrates were formed by the adsorption immobilization method. It is shown that during the formation of nanostructures on an unmodified glass surface, inhomogeneous nanostructured films are obtained. The technique of formation of plasmonic films from (HA)Ag particles is optimized. The effect of polymers, as well as the viscosity of colloidal solutions of a nanocomposite (HA)Ag, on the properties of a plasmonic coating has been investigated. The important role of modification of a glass surface with polyethyleneimine in the formation of homogeneous plasmonic coatings is demonstrated. It has been shown that the presence of alcohol additives in an aqueous (HA)Ag solution promotes the formation of homogeneous plasmonic films which can be used as SERS-active substrates.

**Keywords:** plasmonic films; nanoparticles; hydroxyapatite; silver.

### Введение

Наноструктурированные слои благородных металлов (серебра и золота) на твердотельных подложках-носителях, активно используются в качестве высокоэффективных плазмонных материалов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-активных субстратов). Формирования таких слоев может осуществляться различными методами: напыление, электрохимическое осаждение и др. К числу наиболее универсальных методик создания плазмонных покрытий

относится адсорбция металлических наночастиц (НЧ) из их коллоидного раствора на диэлектрической подложке – адсорбционная иммобилизация. Данная методика позволяет управлять степенью заполнения поверхности частицами, равномерностью и однородностью их расположения, что существенно влияет на воспроизводимость спектров ГКР, точность полученных результатов анализа и, следовательно, на возможности практического применения метода.

К настоящему времени достаточно хорошо изучены адсорбционные свойства НЧ благородных металлов, а также факторы, влияющие на формирование на их основе плазмонных покрытий [1, 2]. В частности, на морфологию наноструктур может оказывать существенное влияние так называемый эффект «кофейных колец» [3, 4], который заключается в том, что при высыхании капли раствора, наночастицы на поверхности подложки располагаются не равномерно, а концентрируются на ее краях.

Однородность плазмонного покрытия зависит от ряда факторов, например, формы НЧ [5], типа растворителя, его температуры, скорости испарения. Для улучшения однородности пленок используются различные методики [1]. Для предотвращения образования «кофейных колец» используют ограничивающее кольцо из гидрофобного материала. В коллоидный раствор предлагается также вводить водорастворимые полимеры, которые имеют заряженные группы, эффективно связывающие НЧ посредством кулоновского взаимодействия [6, 7], высушивать образцы в атмосфере этанола/метанола, охлаждать подложку-носитель.

Целью данной работы было исследование факторов, влияющих на получение упорядоченных слоев нанокompозита гидроксиапатит/серебро - (ГА)Ag, которые формируются методом адсорбционной иммобилизации при нанесении раствора на поверхность стеклянных подложек.

Интерес к формированию плазмонных структур на основе гидроксиапатита, модифицированного наночастицами серебра связан с перспективами использования таких структур в качестве ГКР-активных субстратов. Недавно при измерении спектров ГКР катионного Си-порфирина, адсорбированного на поверхности пленок из (ГА)Ag, нами был обнаружен необычный эффект, заключающийся в росте уровня сигнала ГКР [8]. В литературе сообщения

об увеличении интенсивности линий ГКР в процессе регистрации спектров ранее не встречались. Изучение свойств ГКР-активных субстратов на основе (ГА)Ag и перспектив их практического применения требует оптимизации условий формирования из данного нанокompозита однородных плазмонных пленок.

### Материалы и методы исследования

Нанокompозит гидроксиапатит/серебро получали путем восстановления нитрата серебра глюкозой в водном растворе  $\text{NaHCO}_3$ , содержащем цитрат натрия в условиях ультразвуковой обработки (Elmasonic S 30 Н, Германия) в течение 3 ч. Полученные частицы (ГА)Ag отделяли от компонентов среды синтеза методом центрифугирования, промывали дистиллированной водой, затем водным раствором цитрата натрия и в нем же диспергировали осадок.

Плазмонные наноструктуры для ГКР формировали на стеклянных подложках методом адсорбционной иммобилизации [9]. Предварительно стекла выдерживали в растворе пираньи ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  7:4), промывали и прокаливали при  $\sim 110^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Размер и форму частиц (ГА)Ag оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии («JIM/100SX», Япония) а также сканирующей электронной микроскопии Hitachi-S4800. Спектры экстинкции коллоидных растворов и пленок нанокompозита ГА(Ag) измеряли на спектрометре Cary 500 Scan.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано ПЭМ изображение частиц нанокompозита ГА(Ag). Видно, что отдельные НЧ серебра располагаются на торцах овальной частицы гидроксиапатита. То есть, с каждой частицей ГА связана одна НЧ серебра, которая имеет размер примерно 20-25 нм.

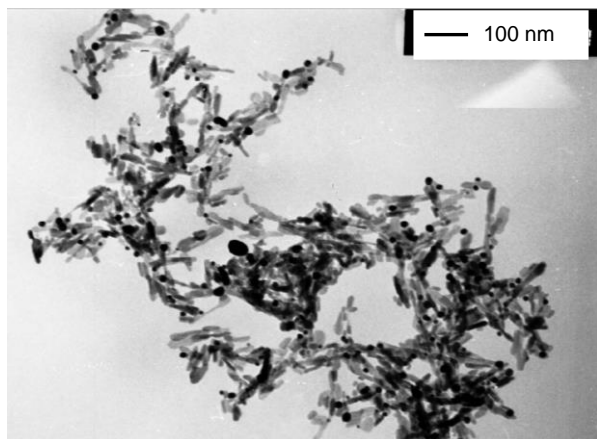


Рис. 1. Структура нанокompозита ГА(Ag) полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Fig. 1. Structure of nanocomposite HA(Ag) obtained with transmitted electronic microscope

Оптимизация условий формирования однородных плазмонных пленок из нанокompозита ГА(Ag) проводилась в два этапа. На первом этапе исследовалось влияние способов модификации полимерами поверхности стекла на качество пленок ГА(Ag), осажденных на них из водного раствора. Далее изучалось влияние вязкости раствора ГА(Ag), которая варьировалась путем изменения количеством спиртовых добавок.

Для формирования пленок (ГА)Ag использовались стеклянные подложки размером  $\sim 10 \times 20$  мм, которые предварительно выдерживали 45 мин в растворе полимера для активизации поверхности. Затем на высушенный образец наносили 150 мкл (ГА)Ag и оставляли высыхать.

Для обработки стеклянной поверхности были взяты полимеры полиэтилинимин (ПЭИ) и 3-аминопропил триметоксисилан (АПТМОС), которые, согласно литературным данным, хорошо адсорбируются на поверхности серебра и способствуют формированию однородных покрытий [10, 11].

Для оценки однородности пленок спектры экстинкции регистрировали в трех различных участках поверхности каждого образца, удаленных друг от друга примерно на 5 мм. При этом падающее излучение не захватывало область «кофейных

колец». На рис. 2 показано влияние модификации поверхности стеклянных подложек на спектры экстинкции осажденных на них покрытий из (ГА)Ag.

Из рис. 2 А видно, что интенсивность экстинкции в разных участках поверхности достаточно сильно отличается.

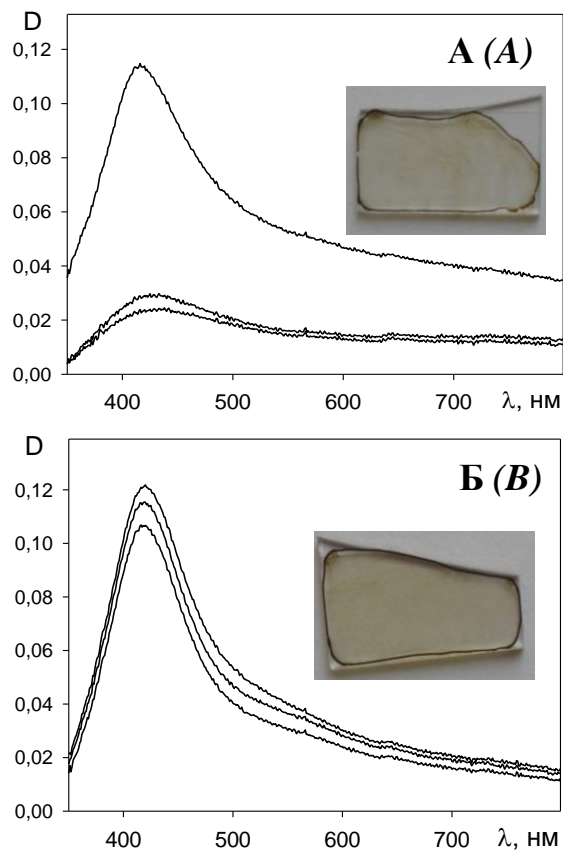


Рис. 2. Спектры экстинкции пленок (ГА)Ag в трех областях поверхности образца: А- сформированных на немодифицированной поверхности стекла; на модифицированной ПЭИ-2 кДа. На вставках приведены фотографии образцов

Fig. 2. Extinction spectra of (HA)Ag films in three areas of the sample surface: A- formed at the unmodified glass surface; B – at the surface modified with PEI-2 kDa. The inserts show photo of the samples

На фото образца наблюдается неравномерная окраска. Это означает, что при адсорбционной иммобилизации (ГА)Ag на немодифицированной поверхности формируется неоднородное покрытие. В то же время, при модификации поверхности стеклянной подложки ПЭИ (м.м. 2 кДа) формируется достаточно равномерно окрашенная пленка из частиц (ГА)Ag. Спектры экстинкции таких образцов (рис.

2 Б) характеризуются равномерным сигналом (отклонение интенсивности не превышает 10 %), что подтверждает равномерность плазмонной пленки.

Были также исследованы подложки стекла, модифицированные с использованием полимера 3-аминопропил триметоксисилана (АПТМОС). При последовательной обработке стеклянной поверхности сначала ПЭИ-2 кДа, затем АПТМОС плазмонное покрытие получалось достаточно неоднородным, что могло быть связано с плохой смачиваемостью стекла для данного типа модификации, при которой капля плохо растекалась по поверхности подложки. В случае обработки стеклянных подложек одновременно ПЭИ-2 кДа и АПТМОС получались довольно специфические образцы: поверхность была покрыта толстой и клейкой пленкой, при исследовании спектральных свойств которой возникали сложности.

Нами было исследовано также влияние вязкости раствора ГА(Ag), из которого осаждалась пленка на модифицированную поверхность стеклянной подложки. Вязкость варьировалась путем изменения количеством спиртовых добавок. Наличие этанола в золе НЧ позволяет уменьшить поверхностное натяжение водного раствора. При этом смесь не будет стягиваться к краям образца, что приведет к более однородному распределению частиц по поверхности.

Для формирования пленок (ГА)Ag использовались стеклянные подложки, поверхность которых была модифицирована ПЭИ-2 кДа. Каждую подложку разрезали на две части (~10x20 мм). Одна половинка использовалась в качестве контроля. На вторую наносили 150 мкл водно-спиртовой смеси композита (ГА)Ag. После чего образец оставляли высыхать несколько часов на воздухе. Было приготовлено 6 типов образцов с различным содержанием этанола: 0, 10, 20, 30, 40 и 50%. Во всех образцах концентрация ГА(Ag) была одинаковой.

На рис. 3 показано влияние содержания

этанола в водных растворах (ГА)Ag на спектры экстинкции сформированных из них плазмонных покрытий на поверхности стеклянных подложек.

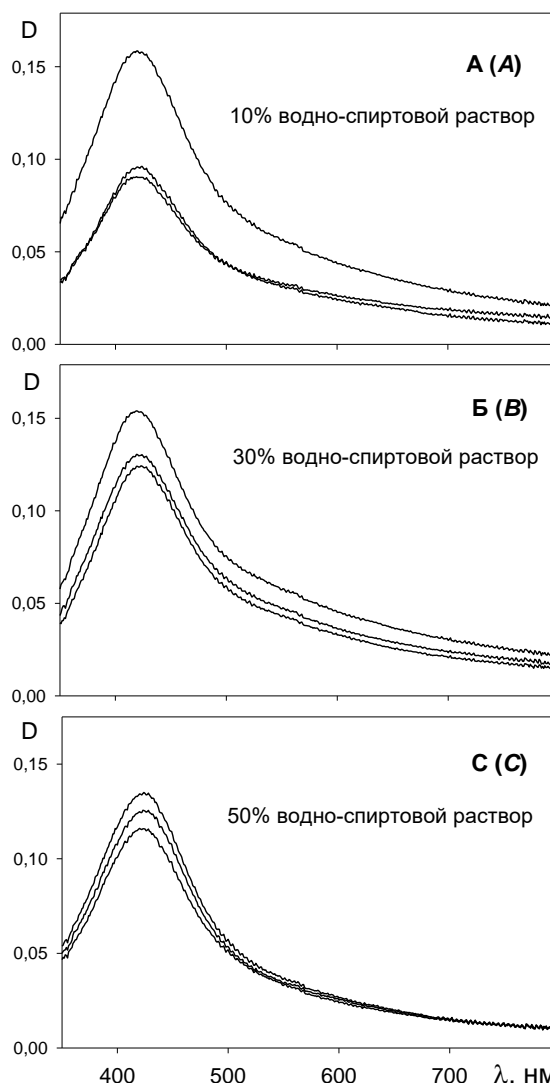


Рис. 3. Спектры экстинкции пленок (ГА)Ag: А - осажденных из водно-этанольной смеси 90%-10%; Б - 70% - 30%; С - 50%- 50%

Fig.3. Extinction spectra of (HA)Ag films: А - formed from water-ethanol mixture 90%-10%; В - 70% - 30%; С - 50%- 50%

Для оценки однородности пленок спектры регистрировали в трех различных участках поверхности каждого образца. Из рисунков видно, что количество спиртовой добавки влияет на качество плазмонных пленок. Наиболее однородные пленки получают из растворов с высоким содержанием этанола (50%).

## Заключение

В работе исследованы свойства плазмонных пленок из нанокompозита (ГА)Ag, сформированных методом адсорбционной иммобилизации на стеклянных подложках. Установлено, что для получения однородных плазмонных наноструктур (ГА)Ag требуется предварительная модификация поверхности стеклянных подложек. Наилучшая однородность покрытия получается при использовании водного раствора полимера ПЭИ-2 кДа. Другие способы модификации стеклянных подложек (АПТМОС, ПЭИ+АПТМОС) также дают хороший результат при иммобилизации (ГА)Ag из водных растворов. Однако при использовании водно-спиртового раствора (ГА)Ag свойства покрытий не всегда воспроизводимы.

Использование добавки этилового спирта в раствор (ГА)Ag позволяет получать более однородные пленки, по сравнению со 100% водным раствором. Таким образом, наиболее однородные образцы получаются при модификации поверхности подложек ПЭИ-2 кДа с последующим осаждением НЧ (НА)Ag из водно-этанольного раствора (~ 40-50%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20-021) и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (Задание 1.8).

## Библиографические ссылки / References

1. Rivero P.J., Garcia J.A., Quintana I., Rodriguez R. Design of Nanostructured Functional Coatings by Using Wet-Chemistry Methods. *Coatings* 2018; 8(76): (1-35).

2. Fan M., Andrade G.F.S., Brolo A.G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta* 2011; 693: 7-25.
3. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 1997; 389: 827-829.
4. Hu H., Larson R.G. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys. Chem. B*. 2002; 106: 1334-1344.
5. Yunker P.J., Still T., Lohr M.A., Yodh A.G. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature* 2011; 476: 308-311.
6. Cui L., Zhang J., Zhang X., Huang L., Wang Z., Li Y., et al. Suppression of the Coffee Ring Effect by Hydrosoluble Polymer Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012; 4: 2775-2780.
7. Shakila V., Pandian K. Preparation of gold nanoislands on various functionalized polymer-modified glass and ITO for electrochemical characterization of monolayer assembly of alkanethiols. *J Solid State Electrochem.* 2007; 11: 296-302.
8. S.N. Terekhov, A.Yu. Panarin, A.V. Abakshonok, A.N. Eryomin, A. S. Yegorov, P. Mojzes. Exposure-robust SERS-active substrates based on silvered hydroxyapatite templates. In "Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015" (V.I. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C.H. Kam, Eds.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore; 2015. 488-491.
9. Grabar K.C., Freeman R.G., Hommer M.B., Natan M.J. Preparation and characterization of Au colloid mono-layers *Anal. Chem.* 1995; 67(4): 735-743.
10. Gao C., Guo T., Ye X.S., Zhang H. F., Liu H.N., Wu, Z.J Adsorption of Silver Nanoparticles on Modified Surfaces. *Key Engineering Materials* 2015; 645-646: 75-79.
11. Howarter J.A., Youngblood J.P. Surface modification of polymers with 3-aminopropyltriethoxysilane as a general pretreatment for controlled wettability. *Macromolecules* 2007; 40(4): 1128-1132.