

06

Управление фрактальностью и размером серебряных кластеров при одностадийном синтезе гетероструктур Ag–ZnO

© Н.Д. Якушова¹, И.А. Аверин¹, И.А. Пронин^{1,2,¶}, А.А. Карманов¹, Е.А. Алимова¹, В.А. Мошников², Е.И. Теруков³

¹ Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: pronin_i90@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2020 г.

В окончательной редакции 20 мая 2020 г.

Принято к публикации 28 мая 2020 г.

В рамках золь-гель-метода разработаны приемы совместного и одновременного синтеза фрактальных нано- и микрокластеров серебра и матрицы металлоксидного полупроводникового материала ZnO. Продемонстрирована возможность гибкого управления размером и фрактальной размерностью металлических структур путем изменения концентрации нитрата серебра в исходном золе. Предложенные подходы смогут найти применение при изготовлении фотокатализаторов, термисторов, биосенсоров, а также других приборов и устройств нано- и микросистемной техники.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель-метод, фрактал, Ag–ZnO.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49890.18386

Разработка воспроизводимых подходов синтеза композитных материалов фрактальные нано-, микроструктуры серебра–полупроводниковый оксидный материал ($fr\text{-Ag}/Me_xO_y$) представляет большой научный и практический интерес в таких областях, как фотокатализ, фотовольтаика, сенсорика, нано- и микросистемная техника. Например, традиционный подход к изготовлению плазмонных фотокатализаторов состоит в формировании на поверхности полупроводникового материала наночастиц благородных металлов с различными размером и формой [1]. При этом частицы выступают в роли „антенн“, сильно поглощающих и концентрирующих энергию за счет явления поверхностного плазмонного резонанса. Замена наночастиц благородных металлов на фрактальные микро- и наноструктуры, демонстрирующие широкий спектральный отклик от инфракрасной до ультрафиолетовой области [2], позволяет существенно повысить эффективность плазмонных фотокатализаторов.

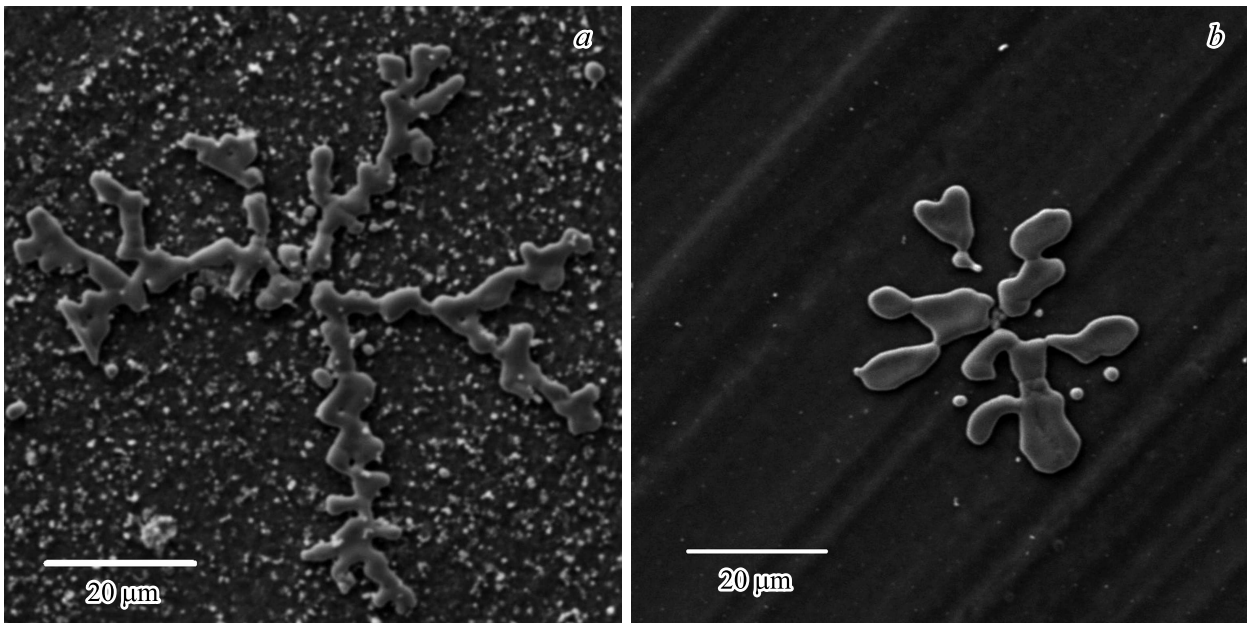
Анализ литературы показывает, что использование серебряных дендритных нано- и микроструктур позволяет существенно улучшить параметры биосенсоров на основе поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния [3], газовых сенсоров [4], солнечных элементов, сенсibilизированных красителем [5], а также открывает путь создания супергидрофобных поверхностей с уникальными каталитическими, самоочищающимися, антикоррозийными и противообледенительными свойствами [6].

Несмотря на важность научно-технических решений, которые могут быть реализованы при создании иерархических гетероструктур $fr\text{-Ag}/Me_xO_y$ с заданной фрак-

тальностью и числом уровней иерархии, в настоящее время, как правило, серебряные агрегаты и полупроводниковая матрица синтезируются отдельно друг от друга с дальнейшим их объединением. Например, известна эффективная методика синтеза фрактальных структур серебра путем его восстановления из раствора нитрата аскорбиновой кислотой [7]. При этом изменение концентрации прекурсоров данным способом позволяет получать частицы серебра с разнообразными структурными особенностями: от сферических до иерархических с заданным числом уровней скейлинга. Но разработка методов синтеза структур $fr\text{-Ag}/Me_xO_y$ в одном цикле остается нерешенной проблемой и представляет особый интерес.

В настоящей работе предложены приемы совместного и одновременного синтеза фрактальных нано- и микрокластеров серебра и матрицы полупроводникового оксида цинка для широкого спектра технических приложений.

Для получения нано- и микроструктур $fr\text{-Ag}/ZnO$ была использована модифицированная методика, описанная в [8], на первом этапе которой в золь дополнительно вводился нитрат серебра. Было приготовлено три серии образцов, содержащих 2, 3.5 и 5 at.% серебра ($fr\text{-Ag}(0.02)/ZnO$, $fr\text{-Ag}(0.035)/ZnO$, $fr\text{-Ag}(0.05)/ZnO$) в исходном золе. Полученный золь наносился на кремниевые подложки методом центрифугирования с последующим отжигом в течение 1 h при температуре 550°C. Анализ результатов, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, позволяет сделать следующие выводы.

Микрофотографии $fr\text{-Ag}(0.05)/\text{ZnO}$ (a) и $fr\text{-Ag}(0.02)/\text{ZnO}$ (b).

1. Базовая пористая матрица состоит из оксида цинка, сформированного в результате золь-гель-перехода, и представляет собой иерархическую структуру из соединенных ветвей со средним диаметром ветвей $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ на нижнем уровне скейлинга и $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ на верхнем уровне скейлинга. В свою очередь ветви ZnO собраны из квазисферических агрегатов со средним размером $50\text{--}100\ \text{nm}$. Данная структура является традиционной для представленной методики синтеза, механизм ее формирования более подробно изложен нами в работах [9,10].

2. Фрактальные агрегаты серебра консолидируются с базовой матрицей на последующих этапах образования ксерогеля. Протекающие физико-химические процессы по природе близки к процессам создания наноструктур тройного соединения ZnFe_2O_4 из наночастиц ZnO и Fe_2O_3 методом химического соосаждения [11], однако в отличие от технологии получения тройных соединений в нашем случае не нужно регулировать скорости соосаждения, так как образуется гетерогенный интерфейс $fr\text{-Ag}/\text{ZnO}$.

По форме кластеры $fr\text{-Ag}$ на поверхности пленок близки к фрактальным агрегатам Виттена–Сэндера [12] (на рисунке для примера показаны микрофотографии поверхностных агрегатов $fr\text{-Ag}$, полученных из золь с содержанием Ag^+ 5 (a) и 2 at.% (b)), однако механизм роста отличается от диффузионно-лимитированной агрегации, поэтому представляет интерес оценка фрактальной размерности Хаусдорфа–Безиковича. В нашем случае фрактальная размерность кластеров D_F была рассчитана по методу Мандельброта–Пассоя–Полле [13]. В этом методе, который также называется методом „область–периметр“, для оценки фрактальной размер-

ности шероховатой поверхности D_F используют свойства самоаффинности сечений-срезов на разных высотах, параллельных основанию, и корреляционную связь между значениями периметров и значениями площадей фрактальных областей. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что фрактальная размерность зависит от атомной доли серебра и может в диапазоне концентраций $2 \leq [\text{Ag}^+] \leq 5\ \text{at.}\%$ аппроксимироваться линейной зависимостью

$$D_F = (0.10\omega + 2.15) \pm 0.02,$$

где ω — доля серебра [at.%]. Следует, однако, отметить, что линейная зависимость в достаточно узком концентрационном диапазоне не отражает общий характер влияния на фрактальную размерность (так как фрактальная размерность зависит не только от концентрации серебра, но и от других факторов, влияние которых еще не изучено). Следует также отметить, что увеличение концентрации серебра в исходном золе сопровождается ростом агрегатов: для серии $fr\text{-Ag}(0.02)/\text{ZnO}$ средний размер составляет $35\ \mu\text{m}$, а для серии $fr\text{-Ag}(0.05)/\text{ZnO}$ — $65\ \mu\text{m}$.

По внешнему виду сформированных серебряных островков, а также исходя из физико-химических условий их получения были предложены основные модельные представления образования и развития данных фрактальных объектов. Прежде всего размеры базовых элементов позволяют предположить, что они образуются на предварительном этапе до моментов самосборки. Этот процесс может протекать в каплях растворителя, содержащего ионы серебра. Сами капли являются продуктом параллельно протекающих процессов гидролиза и поликонденсации, характерных для золь-гель-технологии.

Из внешнего вида следует, что данные капли довольно подвижны на поверхности матрицы и собираются вдоль закрепленных неподвижно центров. Ранее в работе [14] исследовались природа образования таких неподвижных центров на пористом кремнии и модельные представления о том, что заполненная пора с мениском растворителя, выходящего на поверхность, удовлетворительно согласуется с концепцией, согласно которой сборка кластеров осуществляется вокруг центра, закрепленного на выходе пор. В пользу представлений о подвижных каплях, которые сливаются при сближении друг с другом, свидетельствует то, что между этими элементами иногда наблюдаются прослойки. В свете изложенного выше мы предлагаем модель, в которой рост первичных элементов, возникающих в каждой из капель, соответствует на начальных этапах росту по механизму, близкому к виттен-сандеровскому, т.е. в результате диффузионно-лимитированной агрегации. В этом случае размеры и форма таких первичных элементов будут зависеть от концентрации серебра и времени сборки: от концентрации зависит конечный размер, а от времени — локальная фрактальная размерность. Тем не менее при длительной выдержке может происходить переход от массового фрактала к поверхностному или полное исчезновение фрактальности в наночастице (однако при слиянии таких частиц фрактальность может проявляться в виде шероховатости вдоль покрытия). Важным моментом является технологическая гибкость управления данными процессами образования первичных элементов за счет вариации концентрации ионов серебра, температуры, а также за счет добавления дополнительных веществ, изменяющих вязкость и поверхностное натяжение образующихся капель.

Таким образом, в работе впервые продемонстрирована возможность одностадийного синтеза гетероструктур фрактальные кластеры серебра-оксид цинка. При этом показано, что особенности иерархического нанодизайна материалов определяются содержанием катионов серебра в исходном золе. Предложенные приемы могут быть полезны при изготовлении широкодиапазонных фотокатализаторов нового поколения, а также различных устройств нано-, микроэлектроники и микросистемной техники.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-08-00924, а также стипендии Президента РФ (СП-84.2018.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Jiang Z., Jiang D., Wei W., Yan Z., Xie J. // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. N 46. P. 23607–23620.
- [2] Takeyasu N., Taguchi N., Nishimura N., Cheng B.H., Kawata S. // *APL Photon*. 2016. V. 1. N 5. P. 050801.
- [3] Wen J., Song F., Du Y., Yu W., Qiang R. // *Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 688. N 3. P. 033040.
- [4] Navaneethan M., Patil V.L., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C., Kawasaki S., Patil P.S., Hayakawa Y. // *Sensors Actuators B*. 2018. V. 255. P. 672–683.
- [5] Amiri O., Salavati-Niasari M., Mir N., Beshkar F., Saadat M., Ansari F. // *Renewable Energy*. 2018. V. 125. P. 590–598.
- [6] Cui S., Lu S., Xu W., Wu B., Zhao N., He G., Houa X., Zhang H. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. N 10. P. 8897–8904.
- [7] Sigaev A.P., Averin I.A., Pronin I.A., Karmanov A.A., Yakushova N.D., Moshnikov V.A. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1410. N 1. P. 012034.
- [8] Пронин И.А., Аверин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. В. 12. С. 45–48.
- [9] Dimitrov D.T., Nikolaev N.K., Papazova K.I., Krasteva L.K., Bojinova A.S., Peshkova T.V., Kaneva N.V., Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Georgieva A.T., Moshnikov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 392. P. 95–108.
- [10] Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Dimitrov D.T., Krasteva L.K., Papazova K.I., Chanachev A.S., Bojinova A.S., Georgieva A.T., Moshnikov V.A. // *Sensors Actuators A*. 2014. V. 206. P. 88–96.
- [11] Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В., Коловангина Е.С. // *ФТП*. 2013. Т. 47. В. 3. С. 369–372.
- [12] Максимов А.И., Мошников В.А., Тауров Ю.М., Шилова О.А. *Основы золь-гель-технологии нанокomпозитов*. 2-е изд. СПб.: Техномедиа, 2008. 255 с.
- [13] Mandelbrot B.B., Passoja D.E., Paullay A.J. // *Nature*. 1984. V. 308. N 5961. P. 721–722.
- [14] Власюк Д.П., Мамыкин А.И., Мошников В.А., Муратова Е.Н. // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 5. С. 745–752.