

На правах рукописи

Еуров Даниил Александрович

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА
ДЛЯ ФОТОНИКИ И ТЕРАНОСТИКИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель:

Голубев Валерий Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Липовский Андрей Александрович
доктор физико-математических наук, профессор
Санкт-Петербургский национальный
исследовательский академический университет
Российской академии наук

Голосовский Игорь Викторович
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБУ Петербургский институт ядерной
физики им. Б.П. Константинова

Ведущая организация:

**Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова**

Защита диссертации состоится «19» января 2017 г. в 15⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.205.01 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии
наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного
бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба
высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета
Д 002.205.01.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

А. А. Петров

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

В настоящее время во многих областях физики, химии и материаловедения находят применение частицы размером от единиц нанометров до микрона. Так, например, коллоидные частицы представляют большой интерес для научных исследований и позволяют решать ряд методологических задач – от калибровки электронных микроскопов до изучения биологических объектов [1]. В качестве важнейших примеров применения коллоидных частиц в нанотехнологиях можно привести следующие: квантовые точки для солнечных батарей и биовизуализации [2], магнитные частицы для катализа и магнитной гипертермии [3], частицы золота как контрастные средства для компьютерной томографии [4] и др.

Коллоидные сферические частицы кремнезема находят широкое применение в информационных технологиях, медицине, биологии, контроле состояния окружающей среды. Отдельный интерес представляют монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК), используемые для создания синтетических опалов [5]. Опалы представляют собой пористые среды, состоящие из плотноупакованных субмикронных МСЧК [5]. На основе опалов создаются трехмерные коллоидные фотонные кристаллы (ФК) [5]. Наиболее структурно совершенными являются пленочные опалы, получаемые методами, основанными на самосборке частиц [6].

В последние годы предложено получать из монодисперсных сферических полимерных частиц неупорядоченные материалы, которые получили название – фотонные стекла (ФС) [7]. Усиление рассеяния света на длинах волн, соответствующих резонансам Ми в каждой рассеивающей сфере, обуславливает резонансную спектральную зависимость ключевых параметров материала, определяющих диффузное рассеяние света в ФС [7]. Данные материалы предложено использовать для создания миниатюрных безрезонаторных лазеров со спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации [8]. МСЧК представляются перспективным материалом для получения на их основе ФС, поскольку обладают большей химической и термической стойкостью по сравнению с полимерными сферическими частицами.

Многообещающим представляется получение из мезопористых МСЧК упорядоченных и неупорядоченных фотонных структур, ФК и ФС, соответственно. В отличие от непористых МСЧК такие частицы обладают внутренней системой монодисперсных наноканалов (пор) строго определенного размера. Это позволяет функционализировать не только макропоры между частицами в структурах, но и внутреннюю поверхность мезопор самих частиц. Структуры, обладающие иерархической системой пор (макропоры между частицами и мезопоры самих частиц), могут быть использованы, например, для создания безрезонаторных лазеров, высокоэффективных оптических сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения, пары металлов и др.

Мезопористые МСЧК перспективны также для применения в медицине, в частности в онкологии. На их основе разрабатываются системы адресной доставки лекарств в опухоль [9], флуоресцентные и магнитные метки для диагностики [9].

В последние годы в медицине активно развивается новый подход к лечению онкологических заболеваний, получивший название тераностика, заключающийся в создании препаратов, которые объединяют в себе как терапевтическую, так и

диагностическую функции. Использование таких препаратов позволит значительно повысить эффективность лечения [10]. Мезопористые МСЧК, благодаря своим уникальным свойствам (большие удельная поверхность и объем пор, внутренняя подсистема наноканалов одинакового диаметра, возможность контролируемого варьирования размера частиц, возможность функционализации поверхности, биосовместимость), являются идеальной матрицей для создания многофункциональных нанокомпозитных частиц перспективных для применения в тераностике.

Основные цели и задачи работы.

1. Создание из мезопористых МСЧК пленочных фотонных кристаллов и фотонных стекол с различной степенью разупорядочения частиц;
2. Создание на основе мезопористых МСЧК материалов с иерархической системой микро- и мезопор, а также пленочных фотонных структур, имеющих макро- и мезопоры;
3. Разработка методов функционализации внутренней поверхности мезопористых МСЧК и создание люминесцентных материалов за счет введения внутрь частиц люминофоров, а также получение безактиваторных люминесцентных частиц со свободными для заполнения порами;
4. Исследование структурных, оптических и физико-химических свойств полученных материалов и структур.

Научная новизна.

1. Разработан метод получения пленочных фотонных структур из мезопористых МСЧК, отличающихся различной степенью разупорядоченности частиц и обладающих иерархической системой пор: макропорами между МСЧК и мезопорами внутри частиц;
2. Разработан метод получения микро-мезопористых МСЧК с рекордным для пористых кремнеземов значением удельной поверхности;
3. Разработан метод получения гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка с меньшей по сравнению с мезопористыми МСЧК дисперсией размеров;
4. Разработан метод получения монодисперсных сферических нанокомпозитных частиц из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия для тераностики онкологических заболеваний, способных выполнять одновременно четыре функции: диагностику заболевания методами спектроскопии фотолюминесценции и магнитно-резонансной томографии, а также лечение методами химиотерапии и гадолиний нейтрон-захватной терапии;
5. Разработан одностадийный метод получения излучающих в видимой области спектра мезопористых МСЧК, не содержащих активаторов люминесценции и обладающих доступными для заполнения мезопорами.

Научная и практическая значимость.

Пленки ФС из мезопористых МСЧК, в поры которых может быть введена активная лазерная среда, могут служить основой для создания безрезонаторных микролазеров, которые благодаря монодисперсности структурных элементов будут обладать спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации.

Пленки ФК из гибридных МСЧК типа непористое ядро - мезопористая оболочка перспективны для создания чувствительных и селективных сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения и пары металлов. Быстродействие сенсоров будет достигаться за счет высокой скорости диффузии молекул веществ через крупные

транспортные макропоры между плотноупакованными сферическими частицами в мезопоры самих частиц.

Создание комбинированной микро-мезопористой структуры в частицах кремнезема приводит к увеличению (по сравнению с мезопористыми сферическими частицами кремнезема) удельной поверхности, что повышает зависящие от величины удельной поверхности поглотительную способность и каталитическую активность адсорбентов на основе данных частиц.

Гибридные нанокомпозитные частицы, состоящие из заполненных оксидами Gd и Eu мезопористых МСЧК, покрытых оболочкой мезопористого кремнезема, перспективны для тераностики онкологических заболеваний. Наличие свободных мезопор обуславливает применение в качестве систем адресной доставки химиотерапевтических препаратов, а наличие гадолиния обуславливает применение в качестве средства для гадолиний нейтрон-захватной терапии. Диагностика будет осуществляться методами спектроскопии фотолюминесценции и магнитно-резонансной томографии.

Безактиваторные мезопористые МСЧК, обладающие люминесценцией в видимой области спектра и имеющие развитую внутреннюю поверхность и доступный для заполнения лекарственными препаратами объем пор, перспективны для создания наноконтейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов, одновременно обладающих функцией люминесцентного маркера.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Степень разупорядоченности субмикронных мезопористых монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) в пленке фотонного стекла, получаемой методом седиментации из водных суспензий, определяется влиянием заряда, состава поверхности и ионного окружения частиц на баланс электростатических сил отталкивания и молекулярных сил притяжения между ними;

2. Снижение среднеквадратичного отклонения размеров гибридных МСЧК со структурой типа «непористое ядро – мезопористая оболочка» по сравнению с мезопористыми МСЧК определяется механизмом гетерогенного зародышеобразования мезопористого кремнезема на поверхности непористых МСЧК;

3. Формирование микро-мезопористых МСЧК происходит посредством агрегации кластеров мезопористых трубок кремнезема, заполненных структурообразующим веществом. Образование микропор в кремний-кислородном каркасе достигается за счет удаления внедренных в него органосиланов;

4. Расплавный метод получения оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) внутри мезопористых МСЧК обуславливает реализацию близкого к полному заполнения объема пор мезопористых МСЧК оксидами РЗЭ за счет разложения расплава кристаллогидратов внутри пор в процессе капиллярной пропитки.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на научных конференциях: Всероссийская молодежная конференция «Опалоподобные структуры» (Санкт-Петербург, 2012); Международная зимняя школа по физике полупроводников «Сенсоры и детекторы» (Зеленогорск, 2013; работа отмечена призом за третье место на конкурсе лучших докладов среди молодых ученых); II Всероссийский конгресс молодых ученых (Санкт-Петербург, 2013); Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика.СПб»

(Санкт-Петербург, 2013 и 2014); The seminar of the DATIS Project (Espoo, Finland, 2014); XIII Международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2014); IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2014); International school and conference «Saint-Petersburg Open 2015» (Санкт-Петербург, 2015); «Molecular and Cell Biology for Cancer Therapy» (Санкт-Петербург, 2015); VII Международный конгресс «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2015); XII Международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2015); The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials «IWASOM'15» (Gdańsk, Poland, 2015), Первая российская конференция «Физика – наукам о жизни» (Санкт-Петербург, 2016).

Публикации.

Основные результаты проведенных исследований отражены в 9 научных статьях в ведущих реферируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1-A9].

Личный вклад автора.

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Автором сформированы цели и задачи работы, выбраны методики исследования. Описанные в диссертации экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором. Вклад автора является определяющим при написании статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 133 страницы, включая 50 рисунков и 6 таблиц. Список литературы включает 125 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цели исследования, продемонстрирована научная новизна полученных результатов, их научная и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме исследования, объеме и структуре диссертации.

Первая глава диссертации представляет литературный обзор по теме исследования. Начало главы посвящено монодисперсным сферическим частицам кремнезема (МСЧК). Представлен обзор методов синтеза непористых и мезопористых МСЧК. Рассматривается применение коллоидных сферических частиц в фотонике. Дается определение фотонных кристаллов (ФК) и фотонных стекол (ФС). Приводятся основные методы получения ФК и ФС из коллоидных сферических частиц. Последняя часть главы посвящена применению МСЧК в онкологии. Сделан обзор современных исследований в области применения мезопористых МСЧК в диагностике и терапии онкологических заболеваний. Рассмотрены основные определения и термины, связанные с новым направлением в медицине – терапией. Анализируются возможности функционализации мезопористых МСЧК и создания на их основе нанокомпозитных материалов перспективных для терапии.

Во второй главе описаны методы синтеза МСЧК с различной морфологией, методы создания на их основе фотонных структур, характеризующихся различной степенью

разупорядочения МСЧК, а также методы получения функциональных нанокомпозитных частиц на основе синтезированных мезопористых МСЧК. Описаны методики, использованные для характеристики физико-химических свойств и морфологии синтезированных частиц и структур на их основе такие как: методы электронной и атомно-силовой микроскопии, методы адсорбционно-структурного анализа и рентгеновской дифракции, методы оптической спектроскопии для исследования излучательных свойств частиц и фотонных структур

Третья глава диссертации посвящена получению и исследованию пленочных ФК и ФС из мезопористых МСЧК, обладающих иерархической системой пор: макропорами между частицами и мезопорами внутри частиц.

Разработан метод получения пленочных структур с различной степенью разупорядоченности структурных элементов (непористых МСЧК). Методом седиментации из водных суспензий непористых МСЧК выращены пленки ФК и ФС. Водная суспензия МСЧК субмикронного размера агрегативно устойчива. При седиментации на дно сосуда оседают индивидуальные частицы и под действием сил молекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания они оказываются на определенном расстоянии друг от друга, формируя плотноупакованную упорядоченную структуру ФК (рисунок 1а). Для формирования разупорядоченной структуры ФС необходимо сделать суспензию МСЧК агрегативно неустойчивой и вызвать коагуляцию частиц, для того чтобы при седиментации оседали не индивидуальные МСЧК, а их агрегаты (рисунок 1б). Для коагуляции непористых МСЧК использовано три подхода: изменение заряда частиц, толщины их двойного электрического слоя, а также изменение их поверхностных свойств. Для этого к водной суспензии частиц добавляли, соответственно, HCl , NH_4Cl и цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

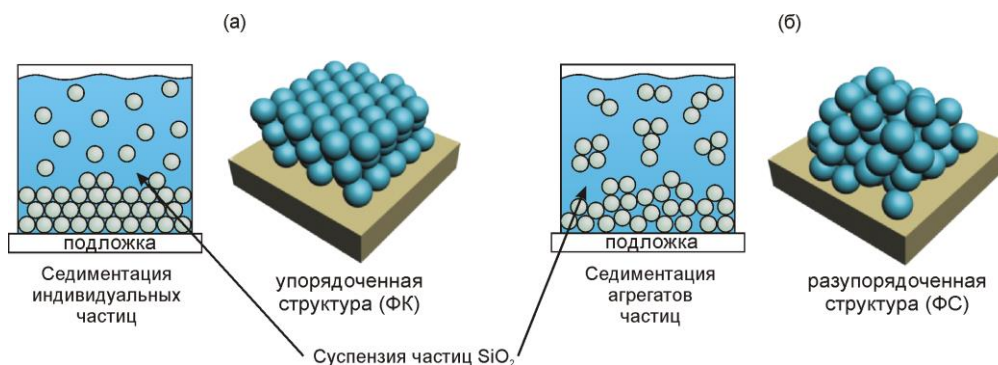


Рис. 1 Схема получения пленок ФК (а) и ФС (б) методом седиментации

На рисунке 2 приведены АСМ изображения пленки ФК (рисунок 2а), выращенной без осуществления коагуляции частиц, и пленок ФС (рисунок 2б,в), выращенных в результате полной коагуляции непористых МСЧК, а также графики соответствующих автокорреляционных функций (АКФ). АКФ описывает корреляцию функции контраста и дает представление о трансляционной симметрии в исследованной структуре. Полученные в результате обработки графиков АКФ значения корреляционных длин (l_c) характеризуют упорядоченность образцов. Образцы, имеющие $l_c > d$, где d – диаметр частиц, представляют собой ФК, а образцы с $l_c < d$ – ФС. Полученные значения l_c для пленок ФС находятся в диапазоне $0,2-0,4 d$. Приведенные значения соответствуют пленкам ФС, выращенным в

результате полной коагуляции непористых МСЧК. Установлено, что при использовании NH_4Cl возможно осуществление частичной коагуляции частиц, что позволило получить пленки со структурой, промежуточной между ФК и ФС.

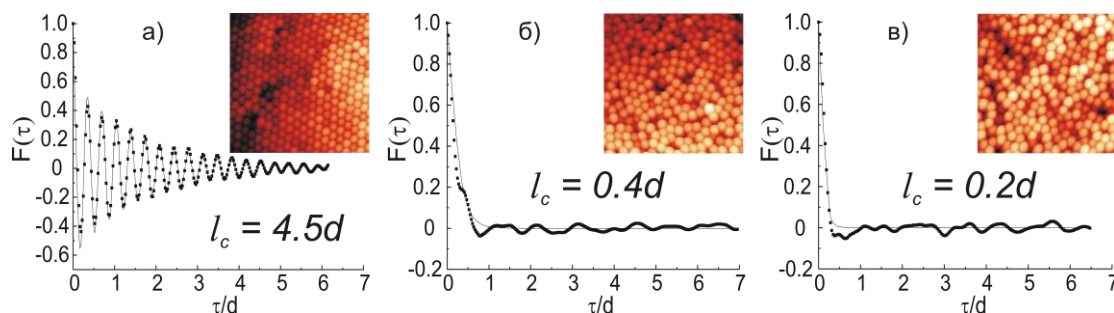


Рис. 2 Графики автокорреляционных функций АСМ изображений (6×6 мкм) полученных пленок: а – ФК, б, в – ФС выращенные с добавлением NH_4Cl и ЦТАБ, соответственно

Механизм коагуляции непористых МСЧК в случае каждого из используемых коагулянтов различен. Варьирование добавляемого к суспензии частиц коагулянта приводит к образованию различных по размеру агрегатов частиц с отличающейся упорядоченностью составляющих их непористых МСЧК. Размер агрегатов и разупорядоченность частиц внутри агрегата сильно влияют на пористость получаемой пленки. Для пленок ФС значения пористости находятся в диапазоне 40–45%.

Используя разработанный метод седиментации для получения разупорядоченных пленок, из водной суспензии мезопористых (диаметр мезопор равен $3,10 \pm 0,15$ нм) МСЧК с удельной поверхностью и объемом пор $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\sim 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ (57% от объема частиц) выращены пленки ФС. Для коагуляции мезопористых МСЧК в суспензию добавлялся ЦТАБ. Из этих же частиц методом вертикального осаждения [11] выращены пленки ФК. Полученные пленки ФК и ФС обладают иерархической системой пор: макропорами между частицами и мезопорами внутри частиц.

Важным свойством ФС является монодисперсность структурных элементов – сферических частиц. При рассеянии электромагнитных волн на частицах, размер которых сопоставим с длиной волны излучения, могут возникать резонансы Ми. При этом одинаковый размер каждой частицы обуславливает возникновение резонансов на одной частоте, благодаря чему уменьшается неоднородное уширение резонансных линий. В результате в ФС Ми моды сильно влияют на диффузное распространение света, обуславливая его резонансный характер.

Разработан метод селективного заполнения мезопор частиц, формирующих пленки, простыми веществами и бинарными соединениями. В мезопорах частиц, формирующих ФК и ФС, из предварительно введенного нитрата никеля синтезированы NiO и Ni . Разработанный метод позволяет контролируемо варьировать степень заполнения мезопор Ni в пределах 0–25 об.% и обеспечивает равномерное распределение Ni в частицах.

На рисунке 3 представлены АСМ-изображения поверхности ФК (рисунок 3а) и ФС (рисунок 3б) из мезопористых МСЧК после заполнения Ni . В ФК частицы на поверхности образуют плотноупакованный слой (плоскость (111) ГЦК структуры), а в случае ФС частицы полностью разупорядочены. Расчетные значения корреляционных длин для образцов ФК и ФС составили $2,6d$ и $0,3d$, соответственно. Пористость ФК и ФС,

измеренная гравиметрическим методом, составила 68 и 76% от общего объема пленок, соответственно. При расчете использовалось значение истинной плотности кремнезема, равное $2,1 \text{ г/см}^3$, которое было определено с помощью гелиевого ультрапикнометра. С учетом пористости частиц (мезопоры занимают 57% от объема частиц) объемная доля макропор между частицами в ФК и ФС составляет 26 и 45% от общего объема.

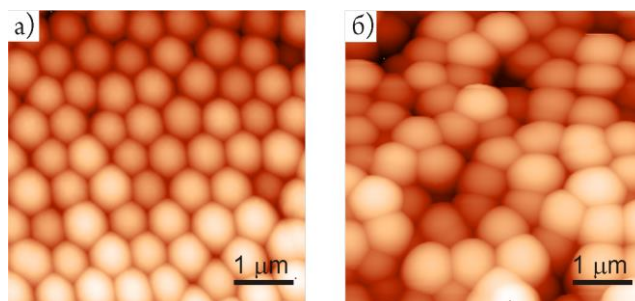


Рис. 3 АСМ изображения поверхности ФК (а) и ФС (б), полученных из мезопористых МСЧК, после заполнения Ni

Для различных применений мезопористых МСЧК помимо информации о морфологии, внутренней структуре и оптических свойствах частиц важно знать их механические свойства. Образцы пленочных ФК из заполненных Ni мезопористых МСЧК использованы для постановки экспериментов по возбуждению гиперзвуковых колебаний частиц. Возбуждались когерентные упругие колебания, вызванные термическим расширением частиц в результате поглощения мощного лазерного излучения нанокристаллами Ni, находящимися в порах. Благодаря монодисперсности мезопористых МСЧК и равномерному распределению Ni в частицах возбуждались только полносимметричные колебания, частота которых для субмикронных мезопористых МСЧК составила несколько ГГц, а время жизни – несколько наносекунд. Измерения образцов с различным содержанием Ni позволило экстраполировать полученные данные и определить акустические параметры незаполненных мезопористых МСЧК: скорость звука, модули упругости (сдвиговый и объемный), акустическую добротность. В частности, для частиц диаметром 1050 нм полученные значения объемного и сдвигового модулей упругости составили 11 и 9,2 ГПа, соответственно. Акустическая добротность субмикронных мезопористых МСЧК составила ~ 5 .

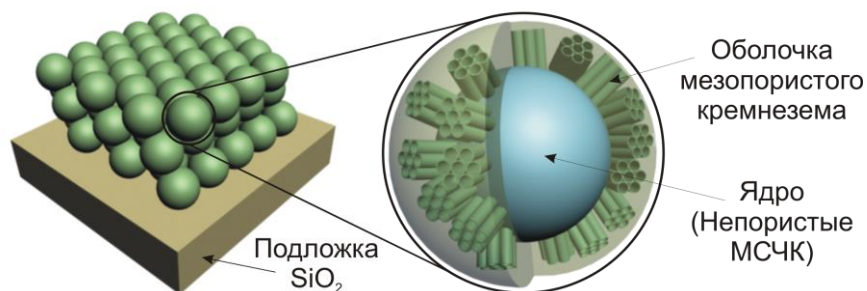


Рис. 4 Схематическое изображение пленки ФК из гибридных МСЧК

Разработан метод получения гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка. В качестве ядра выступают непористые МСЧК с дисперсией размеров $\sigma \leq 4\%$. В результате покрытия таких частиц оболочкой мезопористого кремнезема получены гибридные МСЧК с $\sigma \sim 4\%$, имеющие мезопоры диаметром

3,10±0,15 нм. Удельная поверхность и объем пор в частицах составили ~400 м²/г и ~0,3 см³/г, соответственно. Из полученных частиц выращены пленки ФК (рисунок 4). Снижение σ гибридных МСЧК по сравнению с мезопористыми МСЧК ($\sigma \sim 6\%$) позволило улучшить структурное совершенство пленок ФК, обладающих иерархической системой пор: макропорами между частицами и мезопорами внутри частиц.

На рисунке 5а приведены спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из гибридных МСЧК и мезопористых МСЧК. Значение коэффициента брэгговского отражения пленки ФК из гибридных МСЧК выше, чем пленки из мезопористых МСЧК, что обусловлено меньшим среднеквадратичным отклонением диаметров гибридных МСЧК по сравнению с мезопористыми МСЧК. Данные АСМ также подтверждают высокое структурное совершенство пленки из гибридных МСЧК (рисунок 5б). Для сравнения приведено АСМ-изображение пленки ФК из непористых МСЧК, которые выступали в качестве зародышей для синтеза гибридных МСЧК. Для обоих типов образцов наблюдается ярко выраженная упорядоченность частиц. Видно, что в пленке из гибридных МСЧК практически отсутствуют дефекты упаковки.

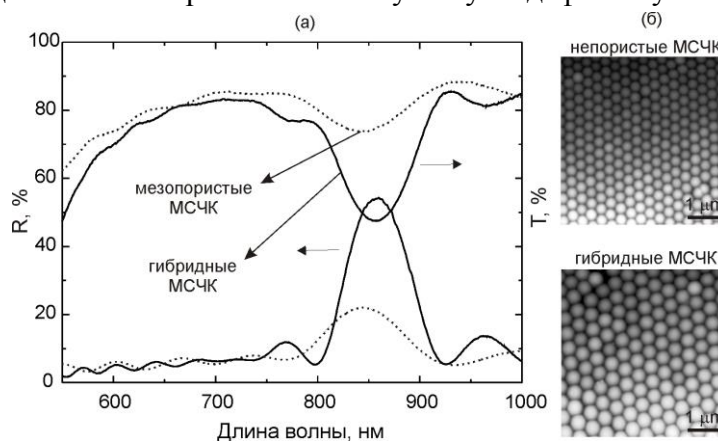


Рис. 5 (а) спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из мезопористых и гибридных МСЧК; (б) АСМ изображения пленок из непористых и гибридных МСЧК.

Четвертая глава посвящена нанокompозитным частицам на основе мезопористых МСЧК перспективным для применения в терапии онкологических заболеваний.

Гибридные нанокompозитные частицы на основе мезопористого кремнезема и оксидов гадолиния и европия. В ходе исследования разработан метод получения гибридных нанокompозитных частиц типа «ядро-оболочка» на основе мезопористого кремнезема и оксидов гадолиния и европия. Такие частицы представляют собой ядро из мезопористых МСЧК ($mSiO_2$) с введенным в поры $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$), покрытое оболочкой мезопористого кремнезема ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$). На рисунке 6 проиллюстрирована функциональность полученных гибридных нанокompозитных частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$.

Инкапсуляция $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в частицы $mSiO_2$ обеспечивает возможность их использования в диагностике опухолей методом магнитно-резонансной томографии (МРТ) с контрастом [12], а также в нейтрон-захватной терапии опухолей [13]. Благодаря наличию ионов европия частицы могут применяться в спектроскопической диагностике как твердотельные люминесцентные биомаркеры. Мезопористая оболочка позволит

применить получаемые частицы в качестве наноконтейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов.

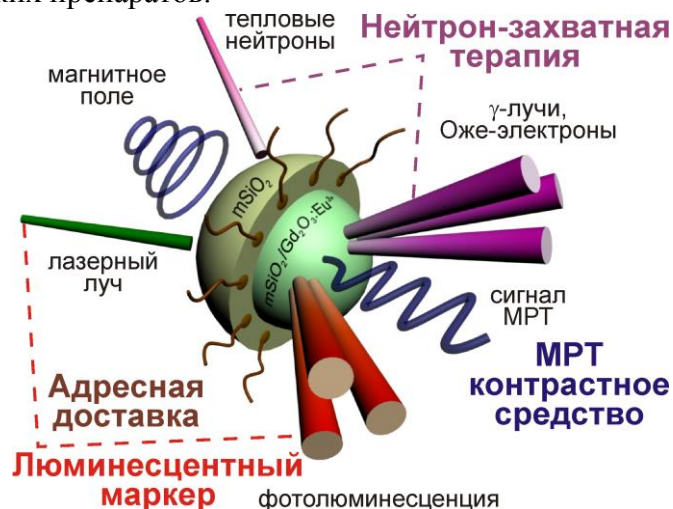


Рис. 6 Функциональность гибридных нанокompозитных частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$

На рисунке 7а,б приведены ПЭМ изображения полученных гибридных нанокompозитных частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$. После введения оксидов гадолиния и европия в поры частиц $mSiO_2$, а также после покрытия таких частиц оболочкой $mSiO_2$ они сохраняют сферическую форму и не слипаются. Среднеквадратичное отклонение размеров частиц не превышает 10%. Разработанная технология покрытия частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ оболочкой $mSiO_2$ позволяет контролируемо варьировать толщину оболочки в широких пределах от 5 до 100% от диаметра ядра, а также осуществлять покрытие оболочкой в несколько этапов. На рисунке 7б представлена одна частица $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$, покрытая оболочкой $mSiO_2$ в два этапа.

Методом количественного EDX анализа и пикнометрическим методом определено содержание $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в частицах $mSiO_2$. Показано, что разработанная технология введения $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ из расплавов солей позволяет в один этап осуществить практически полное заполнение пор в частицах $mSiO_2$ (45 об.% при 50 об.% доступных для заполнения). На рисунке 7в приведена карта состава одной частицы $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$ диаметром 500 нм. Видно, что гадолиний равномерно распределен в ядре частицы (рисунок 7в).

По данным адсорбционного структурного анализа удельная поверхность и объем пор в частицах $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$ составили $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

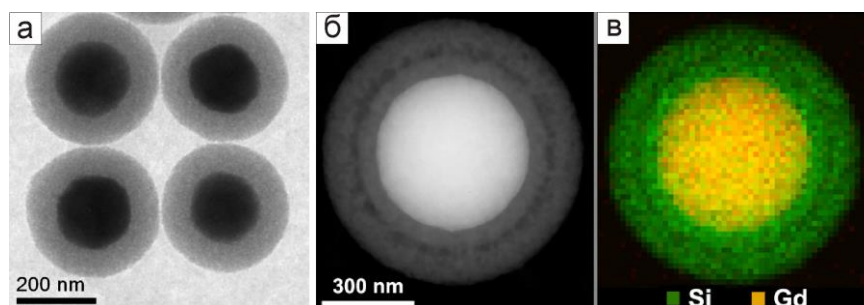


Рис. 7 а, б – ПЭМ изображения частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$ различного диаметра; в – карта интенсивностей соответствующих линий характеристического рентгеновского излучения для частицы диаметром 500 нм

На рисунке 8а представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) нанокompозитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах. При возбуждении частиц УФ излучением наблюдается люминесценция Eu^{3+} в красно-оранжевой области спектра в результате внутрицентровых переходов $^5\text{D}_0-^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) в европии. Спектры ФЛ частиц, отожженных при температурах 600-800°C, практически идентичны и имеют интенсивный максимум в области 612 нм, соответствующий переходу $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$. Изменение температуры отжига частиц в этом диапазоне не влияет на форму спектра и соотношение интенсивностей линий. При увеличении температуры отжига до 1000°C в спектре ФЛ проявляется более сложная структура. Широкая полоса, соответствующая переходу $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, наблюдаемая для частиц отожженных при температурах 600-800°C, расщепляется на 4 линии и значительно (\sim на порядок) увеличивается интенсивность этих линий. Также происходит сужение и увеличение интенсивности линии, соответствующей $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ переходу. Из анализа спектров ФЛ можно сделать вывод о том, что при температурах отжига в диапазоне 600-800°C в мезопорах МСЧК образуется аморфный Gd_2O_3 , что также подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 8б). При увеличении температуры отжига частиц до 1000°C аморфный Gd_2O_3 начинает взаимодействовать со стенками мезопор частиц $m\text{SiO}_2$ и происходит его частичная кристаллизация. Данные рентгенофазового анализа показывают, что образуется фаза с гексагональной кристаллической структурой оксиапатита $\text{Gd}_{9,33}\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (\square – вакансия), имеющей пространственную группу P63/m (рисунок 8б).

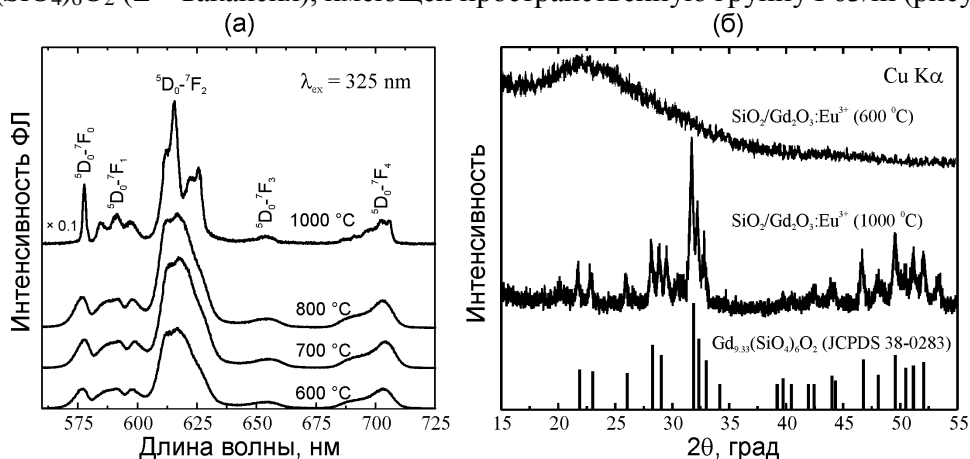


Рис. 8 Спектры ФЛ (а) и дифракционные кривые (б) частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах

Безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК. Разработан одностадийный метод синтеза субмикронных мезопористых МСЧК (рисунок 9), которые обладают широкополосной люминесценцией в видимой области спектра. Частицы получены в результате гидролиза кремнийсодержащего прекурсора – тетраэтоксисилана (ТЭОС) в смеси, содержащей структурообразующий агент – поверхностно-активное вещество (ПАВ) [14]. Для придания мезопористым МСЧК люминесцентных свойств в процессе синтеза в реакционную смесь добавлялся аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). АПТЭС имеет схожую структуру с применяемым для синтеза мезопористых МСЧК кремниевым прекурсором. Поэтому его добавление не влияет на механизм образования частиц и, гидролизуясь, АПТЭС встраивается в формирующийся мезопористый SiO_2 . Среднеквадратичное отклонение размеров получаемых таким образом безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК не

превышает 10%. Удельная поверхность и объем пор частиц диаметром ~ 500 нм по данным адсорбционного структурного анализа составляют $550 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,36 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Средний диаметр мезопор – 3,1 нм. В спектре ФЛ частиц наблюдается широкая полоса в районе 480 нм с шириной на полувысоте приблизительно 180 нм. Наблюдаемая ФЛ может быть обусловлена излучением оксикаридов кремния [15], формирующихся в результате терморазложения АПТЭС.

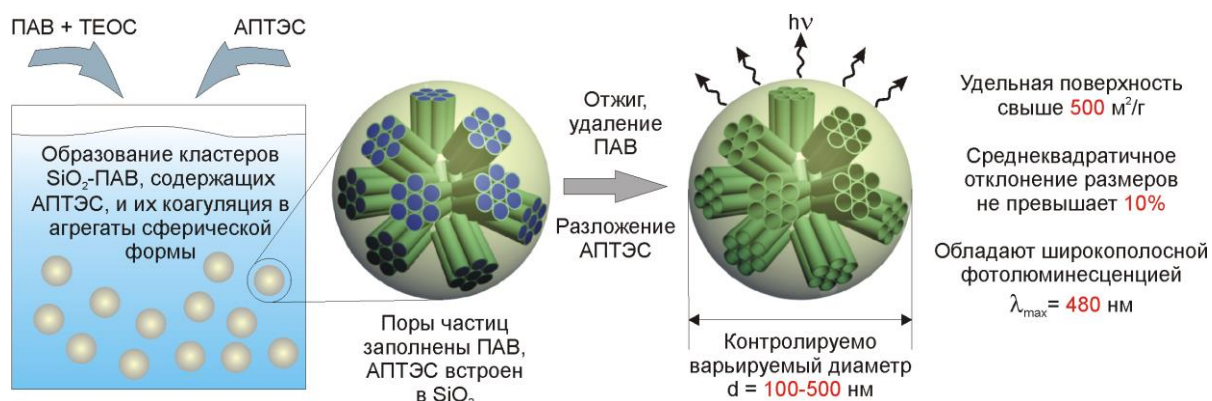


Рис. 9 Схема получения безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК

Методом ИК-спектроскопии установлено, что полученные безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК обладают химически активной внутренней поверхностью благодаря наличию свободных силанольных групп, о чем свидетельствует узкая полоса поглощения 3745 см^{-1} (рисунок 10а). С целью подтверждения химической активности свободных силанолов проведена функционализация внутренней поверхности безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК за счет взаимодействия поверхностных групп со связывающим агентом. В качестве такого агента был выбран АПТЭС, применяемый для модифицирования поверхности кремнезема с целью обеспечения последующей иммобилизации биологических молекул, например протеинов [16]. На рисунке 10б представлен ИК спектр частиц после функционализации. В спектре появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям аминогруппы NH_2 ($3280\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$) и C-H группы ($2840\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$). Также появляется широкая полоса, соответствующая колебаниям OH групп в физически адсорбированной воде, и исчезает узкая полоса 3745 см^{-1} (одиночные силанолы). Это свидетельствует о функционализации частиц и связывании молекул АПТЭС со свободными силанолами на их поверхности.

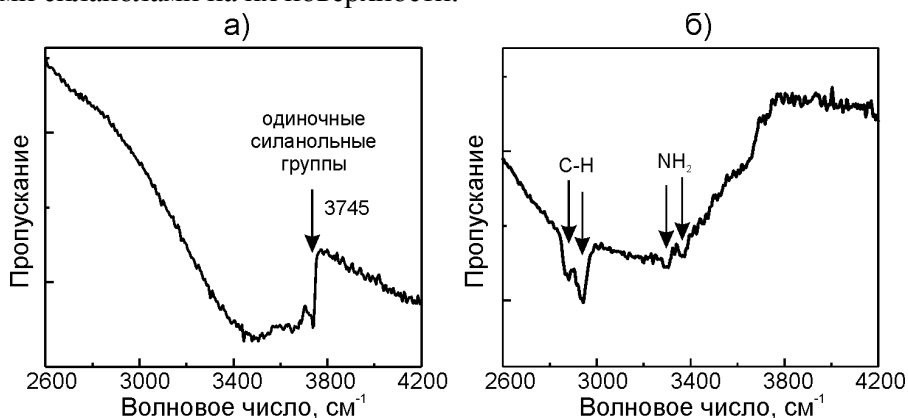


Рис. 10 ИК спектр пропускания безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК до (а) и после (б) функционализации АПТЭС

При введении в поры частиц молекул лекарственных препаратов они будут удерживаться внутри за счет взаимодействия с силанолами на внутренней поверхности.

Микро-мезопористые МСЧК. Получены микро-мезопористые МСЧК, обладающие рекордным для кремнеземов значением удельной поверхности пор до 1600 м²/г.

Предложенный подход для синтеза микро-мезопористых МСЧК базируется на агрегативной модели формирования частиц [14]. В реакционной смеси при определенной концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) формируются стержнеобразные мицеллы ПАВ. В результате гидролиза ТЭОС поверхность мицелл покрывается слоем гидратированного аморфного SiO₂. За счет Ван-дер-Ваальсовых сил эти мицеллы, покрытые слоем SiO₂, организуются в кластеры ПАВ-SiO₂. Когда в реакционной смеси присутствует большое количество таких кластеров, система становится агрегативно неустойчивой, что приводит к их коагуляции в одинаковые агрегаты сферической формы [14].

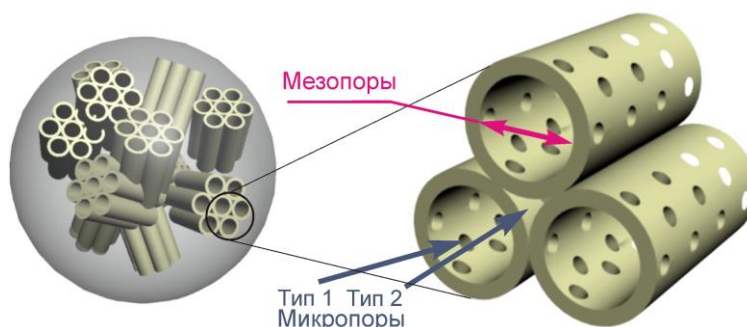


Рис. 11 Схематические изображения трубок SiO₂, образовавшихся в результате гидролиза ТЭОС-МПТМОС в реакционной смеси, содержащей ПАВ, после удаления органических веществ

Для формирования микропор в реакционную смесь добавлялся метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМОС). При совместном гидролизе смеси ТЭОС + МПТМОС часть молекул эфиров ортокремниевой кислоты содержит метакрилоксипропил (МП) группу, которая не гидролизуется. Поэтому цилиндрические мицеллы будут покрываться слоем SiO₂, содержащим внутри гидрофильные группы МП. Часть групп МП располагается на обеих поверхностях слоя SiO₂. Таким образом, образуются содержащие МП группы кластеры ПАВ-SiO₂, которые затем коагулируют, образуя сферические частицы. После удаления из частиц органики, на ее месте формируются поры. На месте ПАВ, из которого состояли мицеллы, образуются мезопоры, а на месте МП групп – микропоры. Поскольку МП группы располагались не только внутри трубок SiO₂, но и на их поверхности, возможно формирование микропор как в стенках трубок кремнезема (рисунок 11 тип 1), так и между их внешними поверхностями (рисунок 11 тип 2).

Полученные микро-мезопористые МСЧК состоят из плотноупакованных трубок SiO₂ и имеют две подсистемы пор: цилиндрические мезопоры с контролируемо варьируемым средним диаметром (2,5-4 нм) и микропоры (<2 нм), предположительно расположенные в стенках трубок SiO₂ и между их внешними поверхностями (рисунок 11). Среднеквадратичное отклонение диаметров не превышает 10%.

Методом адсорбционного структурного анализа показано, что замена 20 мол.% ТЭОС на МПТМОС приводит к увеличению объема пор и к двукратному увеличению удельной

поверхности. Мезопористые МСЧК, синтезированные без добавления МПТМОС в реакционную смесь, имеют удельную поверхность $800 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $0,58 \text{ см}^3/\text{г}$, а синтезированные в тех же условиях микро-мезопористые МСЧК – $1600 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,69 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Установлено, что диаметр мезопор в микро-мезопористых МСЧК несколько меньше (на $\sim 0,5 \text{ нм}$), чем в частицах, синтезированных с использованием ТЕОС. Уменьшение диаметра мезопор могло произойти в процессе отжига, поскольку микро-мезопористые МСЧК имеют меньшую температурную стойкость, чем мезопористые МСЧК.

Проведена функционализация полученных микро-мезопористых МСЧК АПТЭС и люминесцентным красителем флуоресцеин изотиоцианатом (ФИТЦ). На всех этапах формирования и функционализации частицы исследовались методом ИК-спектроскопии.

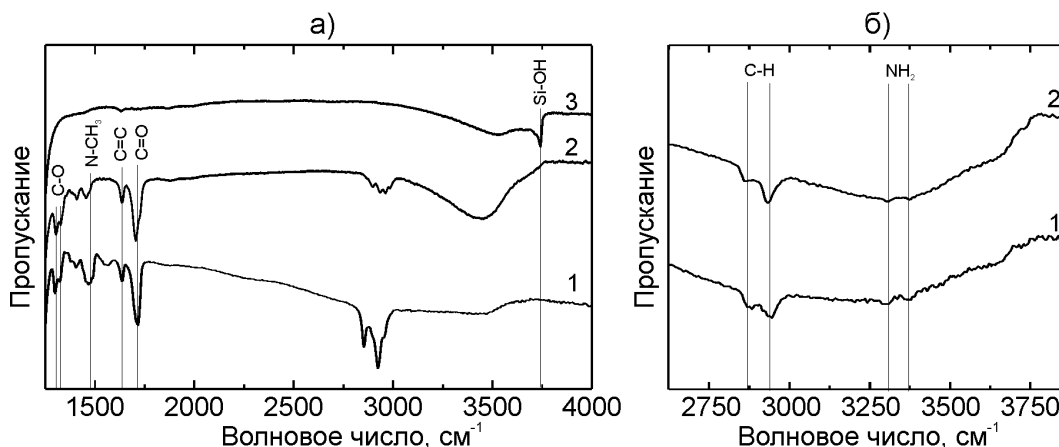


Рис. 12 ИК спектры пропускания микро-мезопористых МСЧК. а) – после синтеза (1), отмывки в этаноле (2), отжига (3); б) после функционализации поверхности пор АПТЭС (1) и ФИТЦ (2)

После синтеза поры в частицах заполнены органическими соединениями: микропоры – МП-группами, мезопоры – молекулами ПАВ. Об этом свидетельствует наличие набора полос поглощения (рисунок 12а кривая 1) в области $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями CH_2 групп, полосы 1488 см^{-1} , соответствующей N-CH_3 колебаниям, характерным для молекул ПАВ. Наблюдается также набор полос, характерных для МП-групп: 1300 см^{-1} и 1323 см^{-1} (рисунок 12а кривая 1), которые соответствуют колебаниям C-O группы, полоса 1636 см^{-1} и широкая полоса в области $1700\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям C=C и C=O групп, соответственно. После отмывки из мезопор полностью удаляются молекулы ПАВ, о чем свидетельствует значительное снижение интенсивности колебательных мод CH_2 групп в области $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, а также исчезновение полосы 1488 см^{-1} , соответствующей N-CH_3 колебаниям (рисунок 12а кривая 2). При этом в частицах остаются МП-группы, химически связанные с SiO_2 . В результате отжига при $T = 400^\circ\text{C}$ в кислороде происходит полное удаление органических веществ из частиц. В ИК спектре отожженных частиц отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям атомов в органических молекулах. Появляется узкая полоса 3745 см^{-1} , соответствующая колебаниям одиночных силанольных групп (рисунок 12а кривая 3). Удаление оставшихся после отмывки МП-групп приводит к формированию подсистемы микропор. После удаления структурообразующих веществ возрастают значения удельной поверхности и объема пор частиц. Поверхность частиц становится

химически активной, что позволяет осуществлять дальнейшую функционализацию за счет наличия свободных силанольных групп.

После функционализации АПТЭС происходит связывание молекул АПТЭС со свободными силанольными группами на внутренней поверхности микро-мезопористых МСЧК. В спектре пропускания исчезает узкая полоса 3745 см^{-1} одиночных силанольных групп (рисунок 12б кривая 1). Появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям аминогруппы NH_2 ($3280\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) и C--H группы ($2840\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). В результате получены частицы, поверхность пор которых покрыта аминогруппами. Отметим, что материалы, функционализированные аминогруппами, используются в биомедицине, например, для хемосорбции протеинов [16]. На заключительном этапе проведена сорбция ФИТЦ. Показано, что в ходе сорбции молекулы ФИТЦ связываются с аминогруппами на поверхности частиц. В спектрах пропускания (рисунок 12б кривая 2) наблюдается снижение интенсивности полос, соответствующих колебаниям аминогрупп. Кроме того, увеличивается интенсивность полос, соответствующих колебаниям C--H групп, которые в значительном количестве содержатся в ФИТЦ. Сферические частицы с низкой дисперсией размеров, содержащие внутри изолированные химически связанные молекулы ФИТЦ, могут найти применение в качестве фотостабильных флуоресцентных биомаркеров [17].

В заключении сформулированы основные результаты диссертации:

1. Методом седиментации выращены пленки трехмерных фотонных кристаллов (ФК) и фотонных стекол (ФС) из субмикронных монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) с дисперсией размеров менее 5%. Значения корреляционных длин, определяющих степень структурной разупорядоченности пленок из частиц диаметром d , варьируются в диапазоне от $4,5d$ для ФК до $0,2d$ для ФС.

2. Получены гибридные МСЧК со структурой типа «непористое ядро – мезопористая оболочка» с дисперсией размеров не более 4%, удельной поверхностью до $400\text{ м}^2/\text{г}$, объемом мезопор до $0,3\text{ см}^3/\text{г}$ (диаметр пор – $3,1\pm 0,15\text{ нм}$). Из частиц получены пленки ФК с иерархической структурой пор: макропорами между плотноупакованными сферическими частицами и мезопорами внутри частиц.

3. Разработан метод заполнения мезопор частиц кремнезема, формирующих пленки ФК и ФС, никелем и оксидом никеля. Образцы пленочных ФК из заполненных Ni мезопористых МСЧК использованы для постановки экспериментов по возбуждению гиперзвуковых колебаний частиц и исследованию их акустических свойств. Определены такие акустические параметры как скорость звука, модули упругости, акустическая добротность.

4. Получены нанокомпозитные частицы из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия с дисперсией размеров не более 10%. Разработан расплавный метод получения оксидов редкоземельных элементов в мезопорах частиц. Степень заполнения мезопор веществом за один цикл достигает 90% от объема пор. Частицы излучают в красно-оранжевой области спектра с максимумом на длине волны 612 нм , имеют удельную поверхность до $300\text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор до $0,35\text{ см}^3/\text{г}$.

5. Получены безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК, обладающие широкополосной люминесценцией в видимой области спектра. Значения удельной поверхности и объема пор частиц достигают $550\text{ м}^2/\text{г}$ и $0,36\text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Средний диаметр пор составляет $3,1\pm 0,15\text{ нм}$.

6. Получены микро-мезопористые МСЧК с управляемым диаметром цилиндрических мезопор и подсистемой микропор. Дисперсия размеров частиц не превышает 10%. Частицы состоят из плотноупакованных трубок кремнезема, формирующих цилиндрические мезопоры с внутренним диаметром 2,5-3,5 нм, и имеют два типа микропор (диаметром 0,7-2 нм): микропоры в стенках трубок кремнезема и микропоры между трубками кремнезема. Удельная поверхность и объем пор достигают 1600 м²/г и 1 см³/г, соответственно.

7. Методами атомно-силовой и электронной микроскопии, а также адсорбционно-структурного анализа и рентгеновской дифракции проведена характеристика морфологии и микроструктуры полученных частиц. Спектроскопическими методами исследованы излучательные свойства частиц и оптические свойства ФК и ФС.

8. Методом ИК-спектроскопии исследованы изменения состава поверхности микро-мезопористых МСЧК на этапах процесса формирования и модификации путем присоединения функциональных групп, применяемых для иммобилизации биологических молекул.

Список научных трудов по теме диссертационного исследования:

1. Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев, Л.В. Шаронова, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев. Получение коллоидных пленок различной степени разупорядоченности из монодисперсных сферических частиц кремнезема // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 1605-1611.

2. Е.Ю. Стовяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев, Ю.А. Кукушкина, В.Г. Голубев. Трехмерные фотонные кристаллы с иерархической структурой пор // Письма в Журнал технической физики. – 2014. – Т. 40. – С. 80-87.

3. Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовяга, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, В.Г. Голубев. Фотонные кристаллы и стекла из заполненных никелем монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – С. 995-999.

4. S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. Fluorescence spectroscopy study of mesoporous SiO₂ particles containing Gd₂O₃:Eu³⁺ // Materials Research Express. – 2014. – V. 1. – P. 025019.

5. D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, E.Yu. Stovpiaga, A.S. Salasyuk, J. Jäger, A.V. Scherbakov, A.V. Akimov, A.J. Kent, D.R. Yakovlev, M. Bayer, V.G. Golubev. Hypersonic properties of monodisperse spherical mesoporous silica particles // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – V. 47. – P. 335303.

6. D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. Core-shell monodisperse spherical mSiO₂/Gd₂O₃:Eu³⁺@mSiO₂ particles as potential multifunctional theranostic agents // Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – V. 17:82.

7. Д.А. Еуров, С.А. Грудинкин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Инфракрасная спектроскопия сферических микро-мезопористых частиц кремнезема на этапах формирования и функционализации // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – С. 2031-2036.

8. Д.А. Еуров, С.А. Грудинкин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Е.Ю. Стовяга, В.Г. Голубев. Безактиваторные люминесцентные наноконтейнеры для терагностики раковых опухолей // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – С. 1-8.

9 D.A. Kurdyukov, **D.A. Eurov**, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. High-surface area spherical micro-mesoporous silica particles // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 223. – P. 225-229.

Цитированная литература

1. Wang, E. C. Nanoparticles and their applications in cell and molecular biology / E. C. Wang, A. Z. Wang // Integrative Biology. – 2014. – V. 6. – P. 9-26.
2. Quantum dots and their multimodal applications: a review / D. Bera [et al.] // Materials. – 2010. – V. 3, № 4. – P. 2260-2345.
3. Akbarzadeh, A. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // Nanoscale Research Letters. – 2012. – V. 7. – P. 144.
4. Yeh, Y.-C. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology / Y.-C. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello // Nanoscale. – 2012. – V. 4. – P. 1871-1880.
5. López, C. Materials aspects of photonic crystals / C. López // Advanced Materials. – 2003. – V. 15, № 20. – P. 1679-1704.
6. Wong, S / Colloidal crystal films: advances in universality and perfection / S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – V. 125, № 50. – P. 15589–15598.
7. Resonant light transport through Mie modes in photonic glasses / P. D. García [et al.] // Physical Review A. – 2008. – V. 78. – P. 023823.
8. Resonance-driven random lasing / S. Gottardo [et al.] // Nature Photonics. – 2008. – V. 2. – P. 429-432.
9. Colilla, M. Mesoporous silica nanoparticles for the design of smart delivery nanodevices / M. Colilla, B. González, M. Vallet-Regí // Biomaterials Science. – 2013. – V. 1. – P. 114-134.
10. Multifunctional nanoparticles: cost versus benefit of adding targeting and imaging capabilities / Z. Cheng [et al.] // Science. – 2012. – V. 338. – P. 903-910.
11. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness / P. Jiang [et al.] // Chemistry of Materials. – 1999. – V. 11. – P. 2132-2140.
12. Bruckman, M. A. Engineering Gd-loaded nanoparticles to enhance MRI sensitivity via T1 shortening / M. A. Bruckman, X. Yu, N. F. Steinmetz // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – P. 462001.
13. Neutron capture and total cross-section measurements and resonance parameters of gadolinium / G. Leinweber [et al.] // Nuclear Science and Engineering. – 2006. – V. 154. – P. 261-279.
14. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films / E. Y. Trofimova [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – V. 24, № 15. – P. 155601.
15. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions / W. H. Green [et al.] // Science. – 1997. – V. 276. – P. 1826-1828.
16. FTIR and UV–vis study of chemically engineered biomaterial surfaces for protein immobilization / H. Mansur [et al.] // Spectroscopy. – 2002. – V. 16. – P. 351-360.
17. FITC labeled silica nanoparticles as efficient cell tags: uptake and photostability study in endothelial cells / S. Veeranarayanan [et al.] // Journal of Fluorescence. – 2012. – V. 22, № 2. – P. 537-548.