

А.Ю. МИРОНЕНКО, М.В. ТУТОВ, С.О. ГУРБАТОВ, А.А. КУЧМИЖАК

Детектирование нитроароматических соединений на функционализированных кремниевых нанотекстурах

Подтверждено предположение, что прямая лазерная обработка материалов с помощью нано- и фемтосекундных (фс) лазерных импульсов в безводной неокисляющей среде, содержащей функционализирующий агент (флуорофор с винильной функциональной группой), позволит выполнить одновременно текстурирование и функционализацию кремниевой поверхности. Эта идея реализована при создании так называемых индуцированных лазером периодических поверхностных структур (laser-induced periodic surface structures, LIPSS) в результате прямой абляции объемного кристаллического кремния, находящегося в растворе N-винилкарбазола в толуоле. Показано, что лазерная обработка с использованием линейно поляризованных импульсов фс-лазера позволяет получать LIPSS с ковалентно функционализированной поверхностью за счет протекания фотоиндуцированной реакции гидросилилирования. Уникальные структуры с иерархической шероховатостью (и, как следствие, антиотражающими свойствами), функционализированные сенсорным флуорофором, имеют прекрасные сенсорные характеристики за счет реализации эффекта поверхностно-усиленной флуоресценции. Используя N-винилкарбазол в качестве функционализирующего агента, мы демонстрируем одноэтапное изготовление высокочувствительного (предел обнаружения 40 нМ) сенсора для выявления нитробензола в воде.

Ключевые слова: сенсор, нанотекстуры, поверхностно-усиленная флуоресценция.

Detection of nitroaromatic compounds on functionalized silicon nanotextures. A.Yu. MIRONENKO, M.V. TUTOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), S.O. GURBATOV, A.A. KUCHMIZHAK (Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok).

This paper confirms the hypothesis that direct laser processing of silicon substrate using nano- and femtosecond (fs) laser pulses in an anhydrous non-oxidizing medium containing a functionalizing agent (fluorophore with a vinyl functional group) allows simultaneous texturing and covalent functionalization of its surface. This idea was implemented in the creation of so-called laser-induced periodic surface structures (LIPSS) as a result of direct ablation of bulk crystalline silicon in the solution of N-vinylcarbazole in toluene. It has been shown that laser processing using linearly polarized fs laser pulses makes it possible to obtain LIPSS with a covalently functionalized surface due to the occurrence of a photoinduced hydrosilylation reaction. Unique structures with hierarchical roughness (and, as a consequence, antireflective properties), functionalized with a sensory fluorophore, exhibit excellent sensory characteristics due to the realization of surface-enhanced fluorescence. Using N-vinylcarbazole as a functionalizing agent, we demonstrate a one-step fabrication of a highly sensitive (detection limit 40 nM) sensor for the detection of nitrobenzene in water.

Key words: sensor, nanotextures, surface-enhanced fluorescence.

*МИРОНЕНКО Александр Юрьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ТУТОВ Михаил Викторович – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ГУРБАТОВ Станислав Олегович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, КУЧМИЖАК Александр Андреевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: almironenko@gmail.com

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-1048.2020).

Введение

В последние годы разработка высокоэффективных химических сенсоров превратилась в большую междисциплинарную область исследований, успешное развитие которой зависит от прогресса в каждом из задействованных направлений [13, 17, 20]. Современный химический сенсор – это наноустройство, способное селективно распознавать аналит, а также обрабатывать и усиливать сенсорный отклик. Ярким примером таких наноустройств являются химические сенсоры, основанные на эффекте поверхностной усиленной флуоресценции, в которых способность усиливать отклик достигается путем нанесения чувствительного флуорофора на специально разработанную подложку, содержащую наноразмерные поверхностные элементы, резонансно взаимодействующие с возбуждающим излучением [14, 19].

Наноструктуры из благородных металлов, поддерживающие когерентные колебания свободных электронов (поверхностных плазмонов), как известно, усиливают взаимодействие света с веществом, что позволяет управлять радиационными свойствами квантовых излучателей, расположенных вблизи таких структур. Однако поверхностные плазмоны могут эффективно рассеивать захваченное излучение за счет джоулевого нагрева самих наноструктур и их окружения, что может приводить к термической деградации нанесенных на них соединений [3]. Более того, металлические плазмонные структуры обеспечивают эффективные каналы безызлучательной релаксации, приводящие к тушению флуоресценции, и, следовательно, требуют чрезвычайно точной оптимизации расстояния между эмиттером и наноструктурой.

В последние годы существенное внимание уделяется диэлектрическим резонансным микро- и наноструктурам, изготовленным из материалов с высоким показателем преломления (Si, Ge, Ga, As и др.). Такие материалы существенно дешевле плазмон-активных благородных металлов, а также обладают небольшими потерями в видимой области спектра, в связи с чем наноструктуры на их основе рассматриваются в качестве перспективной платформы, которая может дополнить или даже заменить соответствующие плазмонные аналоги в ряде приложений поверхностно-усиленной спектроскопии [1, 9, 10, 16]. Основными преимуществами таких наноструктур являются высокая химическая инертность [2, 15], воспроизводимость характеристик, возможности перестройки оптического отклика, многократного применения, функционализации поверхности путем ковалентной пришивки сенсорных лигандов с использованием набора инструментов синтетической органической химии [4, 6, 11, 18].

Тем не менее, при всех преимуществах, изготовление таких устройств является сложной задачей, поскольку включает в себя ряд критических стадий (текстурирование, активация и химическая функционализация поверхности), параметры которых необходимо точно подбирать, чтобы избежать деформации или разрушения тонкой наноструктуры.

Прямая лазерная обработка материалов с помощью нано- и фемтосекундных лазерных импульсов, как известно, является относительно простой и недорогой технологией изготовления поверхностей с развитой морфологией [12, 21]. Поскольку при такой обработке возникают уникальные экспериментальные условия с чрезвычайно высокими давлением и температурой, мы предположили, что проведение этого процесса в безводной неокисляющей среде, содержащей функционализирующий агент (флуорофор с винильной функциональной группой), позволит выполнить одновременное текстурирование и функционализацию кремниевой поверхности. В данной работе мы демонстрируем успешную реализацию этой идеи на примере создания так называемых индуцированных лазером периодических поверхностных структур (*laser-induced periodic surface structures, LIPSS*), полученных прямой абляцией объемного кристаллического кремния, находящегося в растворе *N*-винилкарбазола в толуоле. Показано, что лазерная обработка с использованием линейно поляризованных импульсов фс-лазера позволяет получать LIPSS с характерным периодом около 100 нм, поверхность которых ковалентно функционализована

молекулами N-винилкарбазола за счет протекания фотоиндуцированной реакции гидросилилирования. Полученные образцы продемонстрировали высокую чувствительность при обнаружении следовых количеств нитроароматических соединений в водных средах.

Материалы и методы

В качестве подложек использовались пластины кремния p-типа с удельным сопротивлением $10\text{--}20\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$, поверхностью (111) и толщиной 525 мкм. Перед лазерной обработкой кремниевую подложку обрабатывали ультразвуком в растворе $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1/1/3, v/v/v) при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин с последующим погружением в 3%-й водный HF на 3 мин. Затем подложку тщательно промывали деионизированной водой и сушили в вакууме.

Структурирование поверхности и функционализацию проводили в растворе толуол/N-винилкарбазол (20 мг на 3 мл растворителя). Кремниевую подложку $5 \times 10\text{ мм}$ и функционализирующий раствор помещали в герметичную кварцевую ячейку $10 \times 10 \times 47\text{ мм}$, после чего раствор барботировали аргоном в течение 30 мин. Далее текстурировали с использованием лазерных импульсов (220 фс) с длиной волны 515 нм, которые фокусировались на поверхность образца с помощью объектива с числовой апертурой 0,42. Плотность энергии излучения ($F \approx 0,5\text{ Дж}/\text{см}^2$), частота следования импульсов (1 кГц) и скорость сканирования образца ($V = 0,5\text{ мм}/\text{с}$) поддерживались постоянными в процессе обработки образца. Лазерный луч сканировался по поверхности образца по змееподобной траектории с постоянным шагом 5 мкм.

Морфология поверхности изготовленных субстратов была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM; Hitachi S-3400N). Спектры отражения в УФ-видимом диапазоне длин волн регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Varian Cary 5000, оборудованном интегрирующей сферой. ИК-спектры в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ были получены в вакууме с использованием спектрометра Bruker Vertex 80v. Флуоресцентные свойства регистрировали на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF6000. Спектры РФЭС регистрировали на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре SPECS, оборудованном источником рентгеновского излучения MgK α .

Для оценки сенсорных свойств полученных структур их помещали в стандартную кварцевую кювету $10 \times 10\text{ мм}$ под углом 60° к возбуждающему пучку. Кювету заполняли 3 мл деионизированной воды и регистрировали интенсивность эталонного флуоресцентного сигнала ($\lambda_{\text{ex}} = 295\text{ нм}$, $\lambda_{\text{em}} = 370\text{ нм}$). После этого раствор аналита (нитробензола) последовательно добавляли небольшими объемами для достижения требуемых концентраций.

Обсуждение результатов

Для успешного изготовления хемосенсора необходимо соблюдение ряда условий, в частности удаление нативного слоя SiO_2 с поверхности кремния и исключение доступа кислорода и воды к поверхности с целью предотвращения ее пассивации в момент взаимодействия с лазерным лучом. Для этого подложки протравливали в растворе HF и помещали в насыщенный Ag раствор N-винилкарбазола в толуоле. Затем, изменяя параметры лазерной обработки, мы экспериментально достигли формирования поверхностных структур с наилучшими антиотражающими свойствами.

Серия изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), демонстрирует иерархическую квазирегулярную морфологию, сформированную в результате лазерного текстурирования подложки. На рис. 2, а показано, что используемые параметры лазерной обработки позволили достичь антиотражающих характеристик

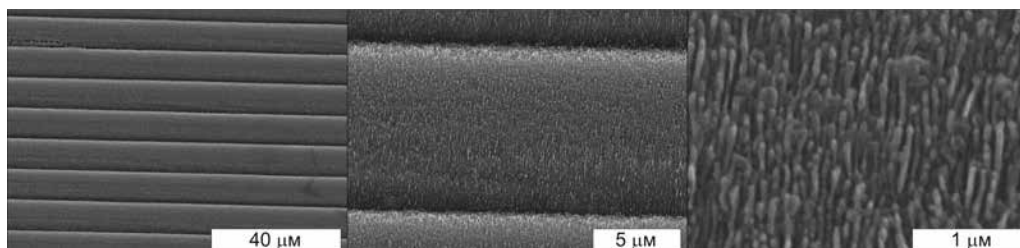


Рис. 1. СЭМ-изображения функционализированных поверхностей при разном увеличении

в видимом спектральном диапазоне менее 20 % нормально падающего излучения. В то же время рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтвердила образование связей Si–C, что указывает на ковалентное связывание молекул карбазола с атомами кремния (рис. 2, б). ИК-спектр поглощения также иллюстрирует характерные полосы колебаний присоединенных молекул карбазола (рис. 2, в).

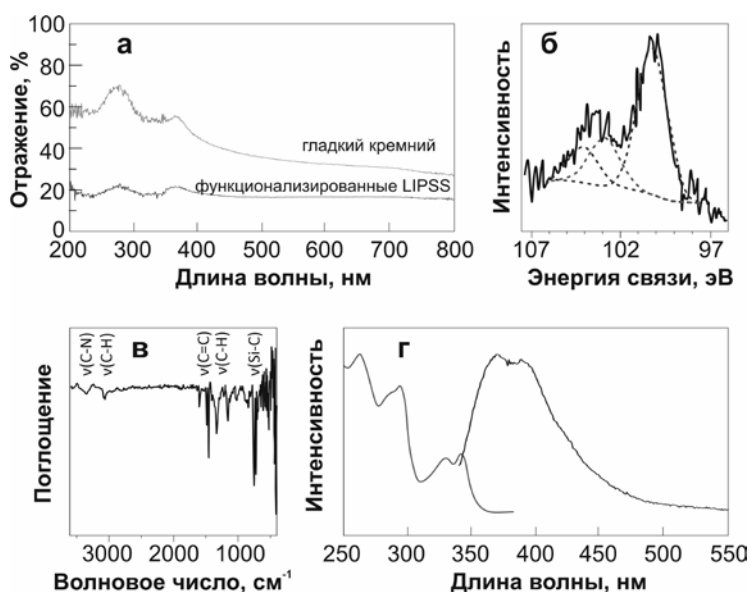


Рис. 2. Физические свойства текстурированной кремниевой поверхности, функционализированной карбазолом: а – спектр отражения (аналогичный спектр гладкой поверхности приведен для сравнения), б – линия Si2p РФЭС-спектра (сплошная кривая), аппроксимированная тремя компонентами химических состояний (пунктирные кривые), в – нормированный ИК-спектр поглощения; г – спектры возбуждения (слева) и эмиссии (справа) флуоресценции

Спектры возбуждения флуоресценции образца и разбавленного раствора N-винилкарбазола аналогичны, в то время как спектр эмиссии смещен в красную область. Широкая полоса флуоресценции в диапазоне 350–500 нм представляет собой суперпозицию двух полос с максимумами 370 и 400 нм, которые соответствуют разным центрам эмиссии. В литературе сообщается, что такое изменение спектра флуоресценции связано с плотностью упаковки молекул карбазола и образованием эксимеров различной пространственной структуры [5, 7, 8]. Красное смещение усиливается с увеличением перекрытия соседних молекул, что, в свою очередь, зависит от кристаллографической ориентации функционализированной поверхности. Эта особенность подробно обсуждалась в нашей предыдущей работе по химической функционализации так называемого черного кремния

(остроконечная поверхность кремния, полученная с использованием метода реактивного ионного травления) [14].

Структуры, полученные в данной работе, были апробированы для детектирования водных растворов, содержащих следовые количества нитробензола, который был использован в качестве модельного аналита. Предварительные исследования тушения флуоресценции в динамическом режиме показали быструю реакцию сенсора на присутствие аналита в воде и полное восстановление исходного сигнала после промывки образца растворителем.

Результаты титрования исследуемого раствора нитробензолом представлены на рис. 3. При постепенном добавлении аналита наблюдалось пропорциональное увеличение соответствующего отклика. Зависимость эффективности тушения $n_q = (I_0 - I)/I_0$ (где I_0 и I – интенсивности флуоресценции, измеренные в отсутствие или в присутствии аналита соответственно) от концентрации нитробензола представлена на рис. 3, б, а линейный диапазон – на рис. 3, в. Разработанный хемосенсор продемонстрировал линейную зависимость между величиной отклика и концентрацией аналита в диапазоне 0–1 мкМ. Исходя из отношения сигнал / шум = 3, предел обнаружения оцениваем как 40 нМ.

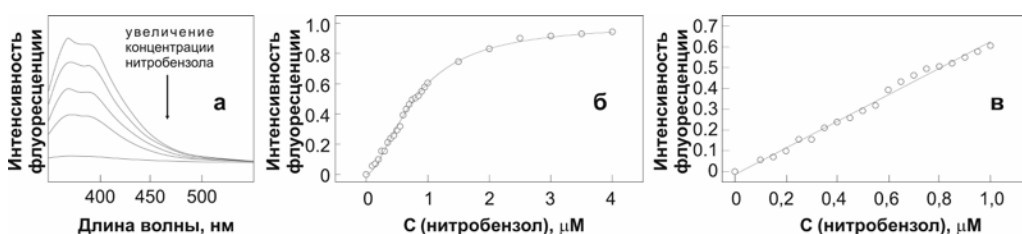


Рис. 3. Сенсорные характеристики текстурированной кремниевой поверхности: а – изменение спектров флуоресценции при изменении концентрации аналита, б – зависимость величины отклика от концентрации аналита, в – линейный диапазон отклика

Заключение

В настоящей работе представлен новый одностадийный метод получения химически функционализированных кремниевых наноструктур. Этот метод заключается в периодическом структурировании поверхности под действием фс-лазерных импульсов в химически контролируемой среде и позволяет одновременно изменять оптические свойства подложки и осуществлять химическую функционализацию поверхности. Уникальные структуры с иерархической шероховатостью и антиотражающими свойствами, функционализированные сенсорным флуорофором, проявляют высокую чувствительность за счет реализации эффекта поверхностно-усиленной флуоресценции. Используя N-винилкарбазол в качестве функционализирующего агента, мы демонстрируем одноэтапное изготовление высокопроизводительного сенсора для обнаружения нитробензола в воде с пределом обнаружения 40 нМ. Данный подход может быть использован при разработке ряда высокочувствительных флуоресцентных сенсоров для ряда биомедицинских или экологических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alessandri I., Lombardi J.R. Enhanced Raman scattering with dielectrics // Chem. Rev. 2011. Vol. 116. P. 14921–14981.
2. Avramenko V.A., Bratskaya S.Yu., Karpov P.A., Mayorov V.Yu., Mironenko A.Yu., Palamarchuk M.S., Sergienko V.I. Macroporous catalysts for liquid-phase oxidation on the basis of manganese oxides containing gold nanoparticles // Doklady Phys. Chem. 2010. Vol. 435. P. 193–197.

3. Baffou G., Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat // *Laser Photonics Rev.* 2013. Vol. 7. P. 171–187.
4. Bontempi N., Biavardi E., Bordiga D., Candiani G., Alessandri I., Bergese P., Dalcanele E. Probing lysine mono-methylation in histone H3 tail peptides with an abiotic receptor coupled to a non-plasmonic resonator // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9. P. 8639–8646.
5. Davidson K., Soutar I., Swanson L., Yin J. Photophysics of carbazole-containing systems. 1. Dilute solution behavior of poly(N-vinyl carbazole) and N-vinyl carbazole/methyl acrylate copolymers // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1997. Vol. 35. P. 963–978.
6. Eves B.J., Sun Q.-Y., Lopinski G.P., Zuilhof H. Photochemical attachment of organic monolayers onto H-terminated Si(111): Radical chain propagation observed via STM studies // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 14318–14319.
7. Ghosh D., Chattopadhyay N. Characterization of the excimers of poly(N-vinylcarbazole) using TRANES // *J. Lumin.* 2011. Vol. 131. P. 2207–2211.
8. Itaya A., Okamoto K., Kusabayashi S. Singlet excitation energy transfer in the vinyl polymers with pendant carbazolyl groups // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. Vol. 50. P. 22–26.
9. Krasnok A., Caldarella M., Bonod N., Alu A. Spectroscopy and biosensing with optically resonant dielectric nanostructures // *Adv. Opt. Mater.* 2018. Vol. 6. 1701094.
10. Kuznetsov A.I., Miroshnichenko A.E., Brongersma M.L., Kivshar Y.S., Luk'yanchuk B. Optically resonant dielectric nanostructures // *Science.* 2016. Vol. 354. aag2472.
11. Linford M.R., Chidsey C.E.D. Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 12631–12632.
12. Makarov S.V., Zalagina A.S., Tajik M., Zuev D.A., Rybin M.V., Kuchmizhak A.A., Juodkazis S., Kivshar Y. Light-induced tuning and reconfiguration of nanophotonic structures // *Laser Photonics Rev.* 2017. Vol. 11. 1700108.
13. Mironenko A., Tutov M., Chepak A., Zadorozhny P., Bratskaya S., Mironenko A. A novel rhodamine-based turn-on probe for fluorescent detection of Au³⁺ and colorimetric detection of Cu²⁺ // *Tetrahedron.* 2019. Vol. 75, N 11. P. 1492–1496.
14. Mironenko A.Yu., Tutov M.V., Sergeev A.A., Mitsai E.V., Ustinov A.Yu., Zhizhchenko A.Yu., Linklater D.P., Bratskaya S.Yu., Juodkazis S., Kuchmizhak A.A. Ultratrace nitroaromatic vapor detection via surface-enhanced fluorescence on carbazole-terminated black silicon // *ACS Sensors.* 2019. Vol. 4. P. 2879–2884.
15. Mitsai E., Kuchmizhak A., Pustovalov E., Sergeev A., Mironenko A., Bratskaya S., Linklater D.P., Balcytis A., Ivanova E., Juodkazis S. Chemically non-perturbing SERS detection of a catalytic reaction with black silicon // *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. P. 9780–9787.
16. Mitsai E., Naffouti M., David T., Abbarchi M., Hassayoun L., Storozhenko D., Mironenko A., Bratskaya S., Juodkazis S., Makarov S., Kuchmizhak A. Si_{1-x}Ge_x nanoantennas with a tailored Raman response and light-to-heat conversion for advanced sensing applications // *Nanoscale.* 2019. Vol. 11. P. 11634–11641.
17. Pavliuk G., Pavlov D., Mitsai E., Vitrik O., Mironenko A., Zakharenko A., Kulinich S.A., Juodkazis S., Bratskaya S., Zhizhchenko A., Kuchmizhak A. Ultrasensitive SERS-based plasmonic sensor with analyte enrichment system produced by direct laser writing // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10, N 1. 49.
18. Peng W., Rupich S.M., Shafiq N., Gartstein Y.N., Malko A.V., Chabal Y.J. Silicon surface modification and characterization for emergent photovoltaic applications based on energy transfer // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. P. 12764–12796.
19. Sergeeva K.A., Tutov M.V., Voznesenskiy S.S., Shamich N.I., Mironenko A.Yu., Sergeev A.A. Highly-sensitive fluorescent detection of chemical compounds via photonic nanojet excitation // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2020. Vol. 305. 127354.
20. Tutov M.V., Sergeev A.A., Zadorozhny P.A., Bratskaya S.Yu., Mironenko A.Yu. Dendrimeric rhodamine based fluorescent probe for selective detection of Au // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2018. Vol. 273. P. 916–920.
21. Zhou Z., Xu J., Cheng Y., Xu Z., Sugioka K., Midorikawa K. Surface-enhanced Raman scattering substrate fabricated by femtosecond laser direct writing // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 47. P. 189–192.